

Concours régional 2019 des Olympiades de la chimie

Epreuve de réflexion collaborative sur une problématique scientifique

Durée : 2h00 de préparation + 30 minutes de présentation et d'entretien devant le jury

Description de l'épreuve

L'épreuve comprend trois parties :

1. La première partie (**10 minutes**) est la présentation d'une problématique proposée dont il est possible de ne présenter que quelques aspects bien choisis et justifiés par les candidats. L'évaluation de cette partie prend en compte : la pertinence de la présentation par rapport à la problématique, les connaissances scientifiques, la culture générale, l'intérêt porté au monde qui les entoure et qui leur permet de s'engager dans un débat de type sociétal (environnemental, économique, risque...), l'argumentation scientifique et l'aptitude à communiquer.
2. La seconde partie (**5 minutes**) est une résolution de problème. Elle fait appel aux documents fournis, ainsi qu'à des connaissances supplémentaires car les données peuvent parfois être incomplètes. Les candidats devront préparer un exposé présentant l'élaboration de la stratégie de résolution, les choix opérés, la mise en œuvre de la démarche, le(s) résultat(s) chiffré(s) obtenu(s) et l'analyse critique qu'ils en font, voire les améliorations qu'ils pourraient apporter à leur résolution. L'initiative, l'autonomie, la mobilisation de connaissances et de savoir-faire, ainsi que l'esprit critique seront particulièrement recherchés chez les candidats.
3. La troisième partie (**15 minutes**) est un entretien avec le jury qui permettra aux candidats d'argumenter sur leurs choix, de développer des arguments, de faire avancer éventuellement une démarche de résolution non aboutie, d'améliorer le modèle retenu pour la résolution, de corriger d'éventuelles erreurs et de répondre à des questions diverses liées à la problématique étudiée.

Préparation de la présentation

Les candidats sont installés dans une salle au sein de laquelle ils effectuent leur préparation et leur présentation. L'équipe dispose d'un tableau, d'un ordinateur relié à un vidéoprojecteur, d'une calculatrice simple. L'ordinateur comporte un logiciel de présentation (diaporama), un traitement de texte et un tableur.

Les candidats n'ont pas accès à internet et ne peuvent utiliser ni leur propre calculatrice ni leur téléphone portable.

Chaque candidat dispose d'un sujet, qui par ailleurs se trouve aussi sous forme numérisée sur l'ordinateur, de manière à pouvoir éventuellement être utilisé pour la présentation.

Au cours de la préparation, les candidats travaillent ensemble sur la problématique, la résolution de problème. Ils peuvent néanmoins, à certains moments, se répartir les tâches notamment pour ce qui concerne la présentation. Une planification du travail de l'équipe s'avère nécessaire pour gagner en efficacité.

Présentation devant le jury

L'équipe dispose de 15 minutes pour effectuer la présentation de son travail qui sera suivie de 15 minutes d'entretien.

Les trois candidats du groupe se répartissent **le temps de parole équitablement**, tant pour la présentation que lors de l'entretien.

Pour leur présentation, ils utilisent les supports de leur choix parmi ceux mis à disposition (papier, tableau, ordinateur...). Les formes de restitutions possibles ne se limitent pas à un texte rédigé, les communications scientifiques utilisant bien d'autres formes (courbes, schémas, graphes commentés, carte mentale etc.). La durée relative aux deux parties de l'épreuve, indiquée sur le sujet doit être respectée.

La qualité de la présentation est évaluée.

A l'issue de la présentation, le jury pose des questions pendant 15 minutes sur les deux parties présentées.

LES BETONS AUTONETTOYANTS

POUR LA PÉRENNITE ARCHITECTURALE DES PAREMENTS

Réalisations ciment/béton TX Arca®



Eglise du Jubilé, Rome



Cité des Arts et de la Musique, Chambéry



Hôtel de police, Bordeaux



Cité PN Air France, Roissy

Dépollution .

Les chimistes interviennent sur le contrôle de la pollution de l'air, en aidant les pouvoirs publics à mettre en place des réglementations destinées à protéger les citoyens et à améliorer la qualité sanitaire des matériaux de construction et de décoration. D'un côté, ils définissent les mesures à prendre en amont pour éviter la présence de matériaux émissifs de composés organiques volatils dans nos bâtiments, d'un autre, ils développent des techniques pour assainir l'air pollué à l'intérieur des bâtiments et à l'extérieur. Une méthode de choix fait appel à la photocatalyse.

1. Problématique :

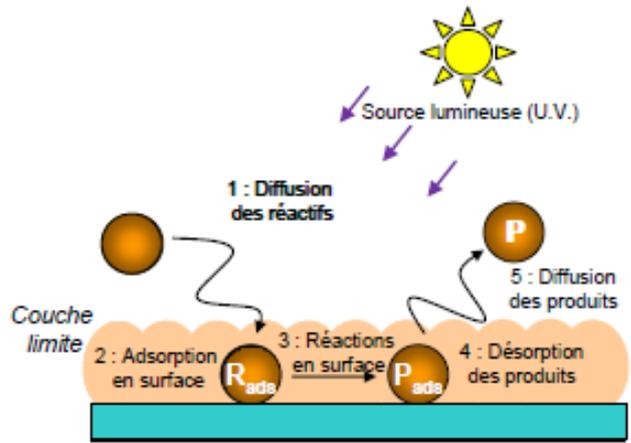
On prendra soin de définir le processus chimique mis en jeu et les grandeurs associées en photocatalyse. On complétera cette synthèse par une analyse critique de la réponse scientifique apportée à cette dépollution.

2. Problème ouvert :

Déterminer le volume de CO_2 produit par la dépollution de MEC (butanone) pendant 1 minute dans deux conditions expérimentales : Lampe UVA et lampe Solaire (dans les conditions de conversion optimales) .On fera une analyse critique de la comparaison des deux résultats.

Document 1 : Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est une technique consistant à détruire des composés gazeux (composés organiques volatils principalement, COV) en les dégradant à la surface d'un catalyseur. En présence d'oxygène et de vapeur d'eau, le rayonnement ultra-violet qui active un matériau semi-conducteur permet aux molécules entrant en contact avec la surface réactive de se transformer en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Cette technique permet d'éliminer les micro-organismes ou les odeurs mais également d'autres composés gazeux inorganiques comme les oxydes d'azote.



Source : Fiche technique de l'ADEME

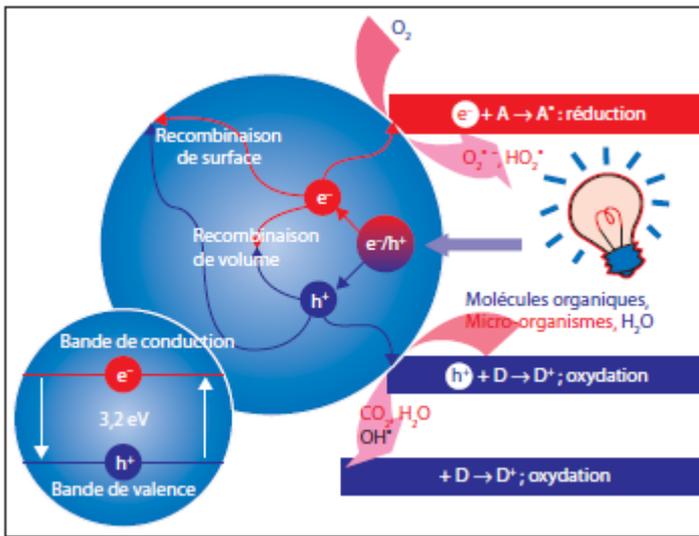


Figure 2

Le principe de la photocatalyse. Lorsqu'un photon de lumière percute le matériau, il crée un électron et un « trou » qui migrent vers la surface pour provoquer des réactions d'oxydation, dégradant les polluants chimiques et biologiques par photo-oxydation.

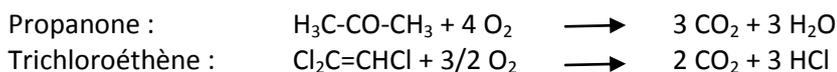
Lorsqu'un photon est absorbé, des électrons du dioxyde de titane passent de la bande de valence à la bande de conduction, il apparaît des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence, le photocatalyseur est activé, les molécules d'eau et de dioxygène adsorbées se transforment en radicaux, espèces chimiques extrêmement réactives. Ces radicaux réagissent alors avec des composés chimiques polluants.

Marc J. Ledoux La photocatalyse pour dépolluer (chimie et habitat)

Les radicaux libres sont des espèces chimiques possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur leur couche externe. Exemples : HO^\bullet , HO_2^\bullet

Ils peuvent être formés par rupture homolytique de liaisons covalentes, par électrolyse ou par réactions d'oxydo-réduction (échange d'électrons avec un semi-conducteur par exemple). Leur durée de vie est courte, ils sont très réactifs et peuvent ainsi participer aux réactions d'oxydation de composés organiques.

Exemples de conversion totale de composés organiques par photocatalyse :



Si l'humidité favorise la génération de radicaux libres (qui vont dégrader le polluant efficacement), elle réduit à l'inverse les quantités de polluants pouvant se fixer à la surface du catalyseur. Il est aujourd'hui démontré, en air intérieur, qu'une humidité anormalement élevée tend à diminuer la performance des systèmes photocatalytiques de tous types, en plus de favoriser les moisissures. Par ailleurs, un effet « nettoyant » des pluies est mis en évidence en extérieur, efficace pour avoir une surface du photocatalyseur ne se saturant pas trop vite. Des questions se posent toutefois sur la toxicité de ces eaux de ruissellement.

DOCUMENT 2 : Application de la photocatalyse

Le traitement de l'air par photocatalyse a été développé au Japon, pays le plus en pointe pour commercialiser cette technique, dans les années 70. Des applications destinées aux secteurs industriels et au traitement en extérieur émergent depuis les années 90. Depuis le début des années 2000, l'offre s'oriente également vers des applications en intérieur.

Les solutions techniques commercialisées dans le domaine de l'épuration de l'air se décomposent en deux familles :

- ✓ Les épurateurs d'air utilisés en intérieur, mobiles (unité autonome), fixes (plafonnier, console murale) ou couplés au réseau de ventilation (les systèmes CVC¹ : Chauffage, Ventilation et Conditionnement de l'air) ;
- ✓ Des matériaux dits « photoactifs » utilisés pour le traitement de l'air intérieur ou extérieur (peintures de décoration, carrelages, revêtements de plaques ou de dalles, béton, ciments, enduits, céramiques, verres autonettoyants, peintures mais aussi bitumes...).

Plus de 87% du marché mondial du traitement de l'air par photocatalyse est réalisé dans le secteur de la construction (environ 1 milliard d'euros dont l'essentiel concerne des applications de dépollution de l'air extérieur). Les applications liées à la qualité de l'air intérieur sont encore marginales. Pour le marché européen, l'estimation du potentiel de développement de la photocatalyse est de l'ordre de quelques centaines de millions d'euros.

Air extérieur : dégradation de polluants comme les oxydes d'azote

Si la photocatalyse pour traiter l'air permet surtout d'éliminer les COV (composés organiques volatils), certains travaux ont aussi étudié des polluants inorganiques tels que les oxydes d'azote (NOx). Des expérimentations, menées grande nature, sur des revêtements de bâtiment² ou de route³ (matériaux photoactifs : mortiers et ciments) ont montré une réduction des concentrations de NOx allant jusqu'à 40 à 57%, à proximité immédiate des zones où sont utilisés ces matériaux. D'autres expérimentations ont été moins concluantes sur l'efficacité de la photocatalyse, en raison notamment d'une saturation trop rapide du semi-conducteur.

Air intérieur : élimination de micro-organismes et dégradation de certains COV

Outre les polluants gazeux, la photocatalyse permet, sous certaines conditions, d'éliminer certains COV, ainsi que les micro-organismes grâce à un effet germicide. Les micro-organismes s'accrochent suffisamment longtemps à la surface du semi-conducteur pour que cela bloque leur reproduction (effet bactériostatique) ou les détruit (effet bactéricide).

Source : Rapport Ademe

Document 3 : Bilan de la photocatalyse

Peu de recherches en conditions réelles d'utilisation de la photocatalyse ont été effectuées à ce jour. Les quelques expérimentations menées dans les ambiances intérieures sur un système de ventilation équipé d'un filtre catalytique⁴ ont montré de forts écarts de performances selon les mélanges de polluants employés et les débits d'air testés. Celles effectuées sur des épurateurs d'air autonomes et les matériaux photoactifs ont montré un **abattement très faible des molécules chimiques**. Des simulations numériques des écoulements d'air et des polluants à l'intérieur d'une pièce équipée de peintures photoactives montrent, notamment, une adsorption insuffisante des polluants et donc une efficacité peu significative. A ces constats s'ajoute le fait que le rendement d'un photocatalyseur décroît avec son usure. Enfin, le processus de photocatalyse peut avoir des effets non désirés sur son environnement, en affectant par exemple les propriétés des peintures (résistance, texture...) par l'oxydation de leurs composés organiques.

Les épurateurs d'air ou les matériaux dépolluants ayant recours à la photocatalyse utilisent en grande majorité du dioxyde de titane (TiO_2) à l'échelle nanométrique, classé par le CIRC⁵ depuis 2007 comme « cancérogène possible pour l'homme ». Les éventuelles émissions de particules de TiO_2 par les produits photocatalytiques commercialisés et l'exposition des personnes restent inconnues à ce jour. Par ailleurs, en cas de dégradation incomplète des polluants, la photocatalyse peut générer des composés appelés également sous-produits nocifs pour la santé ou l'environnement, comme des cétones et des aldéhydes⁶. Enfin, un processus complet de dégradation peut également être source de polluants (nitrates par exemple).

Les matériaux photoactifs ont l'avantage d'être économes en énergie si la source de lumière est naturelle (UV) ce qui dispense de l'installation de lampes. En revanche, les épurateurs photocatalytiques consomment de l'énergie, de façon relativement limitée pour les petits systèmes autonomes, mais de façon non négligeable pour les systèmes de chauffage, ventilation et climatisation (CVC) destinés à intégrer un bâtiment. Dans l'industrie, une opération de traitement des effluents gazeux, accompagnée par l'ADEME, a montré que la photocatalyse pouvait être peu adaptée en raison de son coût énergétique et de ses performances insuffisantes¹⁰.

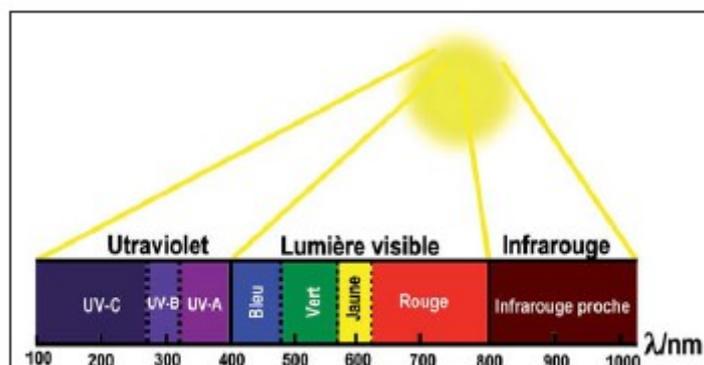
Source : Rapport Ademe

La qualité de l'air intérieur n'a été identifiée comme un facteur important de santé publique que récemment au cours du Grenelle de l'environnement (2007). La méthode de la photocatalyse répond à cette question de santé en faisant passer dans la réalité quotidienne l'excellente recommandation faite par le législateur pour qu'il s'occupe de l'hygiène de son habitat comme de son hygiène corporelle.

Plusieurs types d'appareils commerciaux pour la dépollution de l'air intérieur par photocatalyse existent déjà, parmi lesquels des appareils brevetés par le CNRS-Université de Strasbourg et la société Biowind3, une start-up née du laboratoire de Strasbourg. Un de ces types d'appareils est installé en routine dans les ambulances, où l'air est alors désinfecté en continu, ce qui résout les problèmes liés au transport des patients, ainsi que du personnel médical. L'autre type d'appareil est utilisé dans des cabinets médicaux ou des salles d'hôpitaux. Le laboratoire de Strasbourg a conçu un appareil, peu coûteux, destiné au grand public à usage domestique. De petite taille, il pourra être placé dans n'importe quelle pièce de la maison pour en dépolluer l'air.

Marc J. Ledoux La photocatalyse pour dépolluer (chimie et habitat)

Document 4 : spectre de la lumière solaire



Marc J. Ledoux La photocatalyse pour dépolluer (chimie et habitat)

Document 5 : Le dioxyde de titane



Utilisations

Le dioxyde de titane est utilisé principalement comme pigment blanc (dans les peintures, plastiques, papiers, encres), sa fabrication consomme environ 90 % de la production des minerais de titane. Environ 6 % des minerais de titane sont destinés à l'élaboration du [titane](#).

Autres utilisations diverses :

- Incorporé dans le bitume de routes situées sous des tunnels, il donne une chaussée claire permettant un meilleur éclairage du tunnel et par action photocatalytique permet de décomposer les oxydes d'azote émis par les automobiles.
- Sous sa forme anatase, comme catalyseur photochimique, en particulier pour la purification de l'eau et de l'air avec la décomposition de composés organiques.

Productions minières

En 2018. Monde : 6,15 millions de t de TiO_2 contenu dont 5,4 millions de t d'ilménite et 750 000 t de rutile.

en milliers de t de TiO_2 contenu

Australie	950 dont 250 de rutile	Kenya	370 dont 90 de rutile
Chine	850	Ukraine	330 dont 100 de rutile
Canada	850	Inde	310 dont 10 de rutile
Mozambique	618 dont 18 de rutile	Sénégal	258 dont 8 de rutile
Afrique du Sud	600 dont 100 de rutile	Norvège	200

Source : USGS

Par ailleurs, la Sierra Leone a produit, en 2018, 170 000 t de rutile.

La production de titane augmenterait de 4 % par an en tendance, et 2008 aura été l'année où la capacité de production de lingots par l'industrie chinoise aura atteint le 2ème rang mondial, assez loin derrière les États-Unis. Le marché connaît des flambées de prix et le recyclage du titane devient un réel enjeu, même s'il ne figure qu'à la 13ème place des matériaux stratégiques les plus sensibles.

Document 6 : Fiches INRS données de toxicité



BUTANONE

Danger

H225 - Liquide et vapeurs très inflammables

H319 - Provoque une sévère irritation des yeux

H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges

EUH 066 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

201-159-0



Comburant

DIOXYDE D'AZOTE

Danger

H270 - Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant

H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves

H330 - Mortel par inhalation

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

233-272-6



MONOXYDE DE CARBONE

Danger

H220 - Gaz extrêmement inflammable

H360D - Peut nuire au fœtus

H331 - Toxique par inhalation

H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

211-128-3

Document 7 : Conversion de la MEC sous irradiation UV et irradiation solaire

On étudie la conversion de la méthyléthyl cétone (MEC) ou butanone par photocatalyse dans différentes conditions d'irradiation.

La source lumineuse est une lampe de puissance électrique 8 W fournissant une lumière noire UV-A ($45,3 \text{ W/m}^2$) disponible dans le commerce (Philips TL 8W BLB) avec un pic spectral centré autour de 365 nm (Figure III. A-2) ou une lampe de puissance électrique 8 W fournissant une lumière de type solaire (Osram L 8W/954) (Figure III. A-2), localisée à l'intérieur du tube interne. La simulation de la lumière solaire (jour) consiste, en termes d'irradiance, en $42,5 \text{ W/m}^2$ de rayonnement visible et $0,7 \text{ W/m}^2$ de rayonnement UV-A (1,6%).

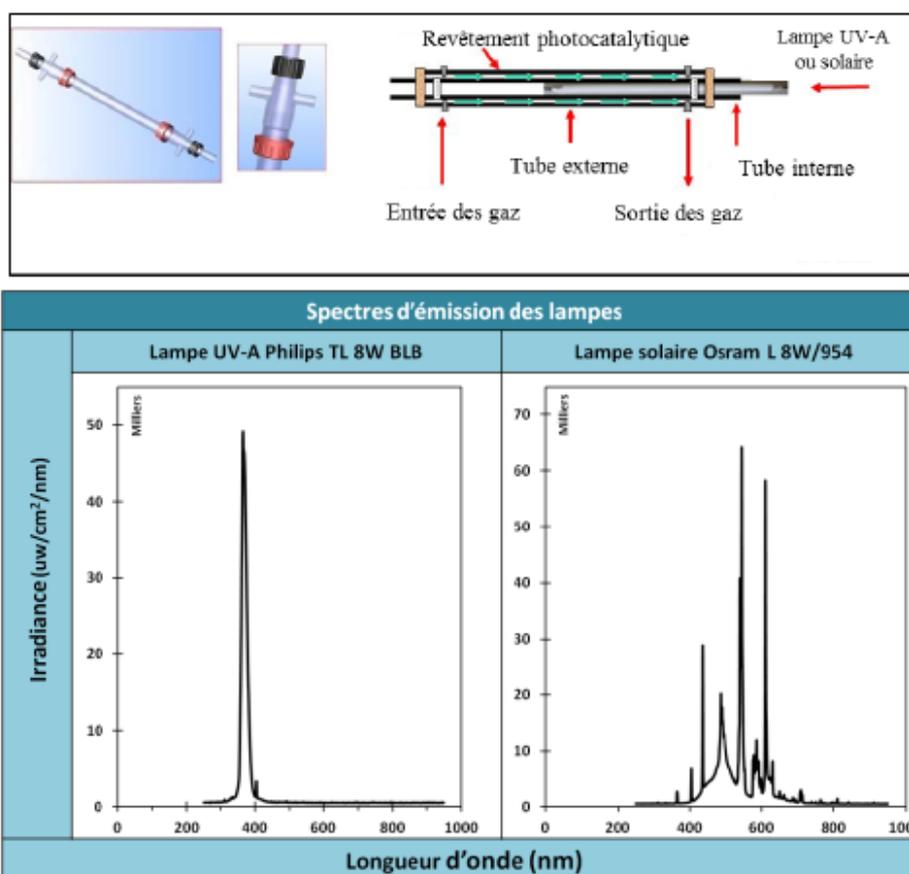


Figure III. A-2 : Vue tridimensionnelle et schématique du réacteur photocatalytique double enveloppe du type annulaire concentrique à double paroi (haut). Spectre d'émission des lampes utilisées pour les tests photocatalytiques dans ce travail. Le radiomètre utilisé correspond à un modèle ILT900 (de la compagnie International Light Technology). Les mesures ont été prises à 50 ms comme temps d'intégration. (bas)

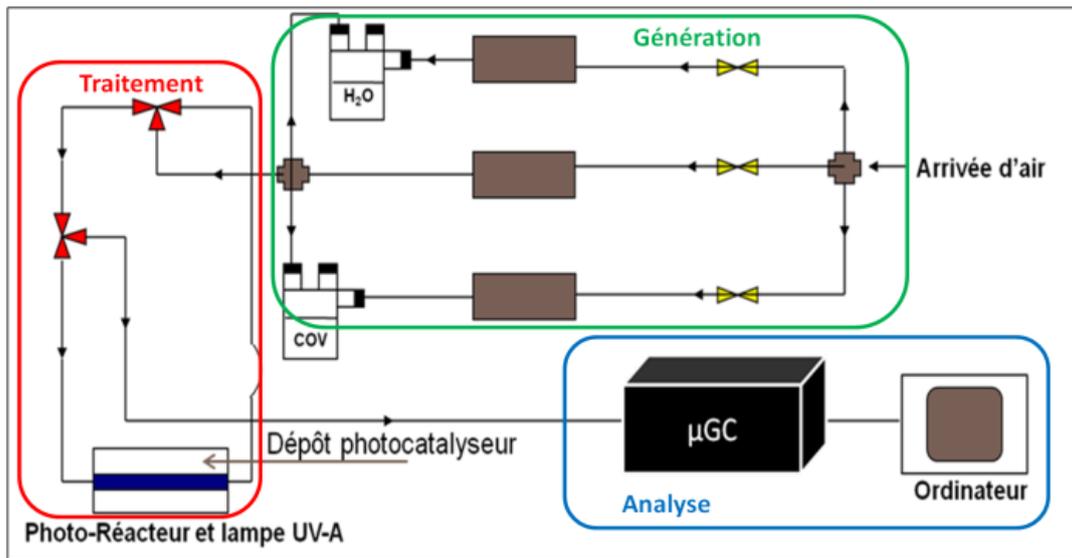


Figure III. A-1 : Pilote de tests sous flux avec la MEC

L'efficacité du processus de dépollution est exprimée en termes de conversion de la MEC, de sélectivité en CO₂, de rendement de minéralisation, ainsi que de rendement de déficit en carbone (le déficit en carbone étant la concentration ou la quantité de carbone restant adsorbée ou déposée sur la surface du catalyseur et n'apparaissant pas en phase gazeuse). Ces grandeurs sont respectivement calculées comme suit:

Conversion de la MEC :

$$C_{MEC}(\%) = \frac{[MEC]_{entrée} - [MEC]_{sortie}}{[MEC]_{entrée}} \times 100$$

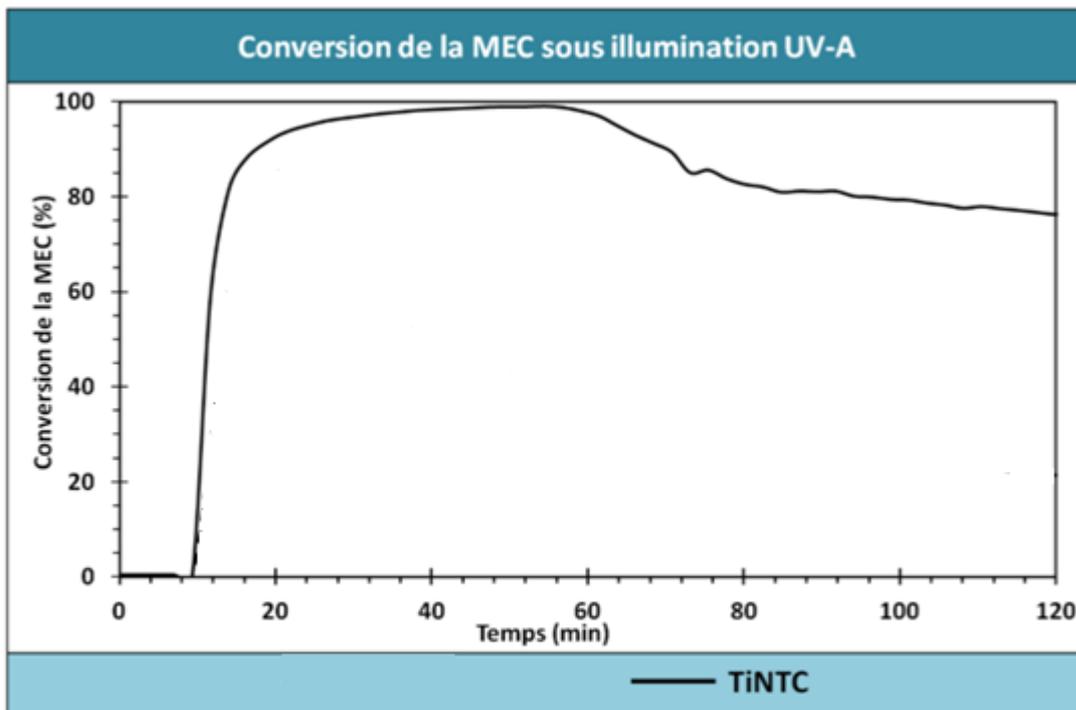


Figure III. A-4: Conversion de la MEC sous illumination UV-A pour les nanotubes calcinés (TiNTC), (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

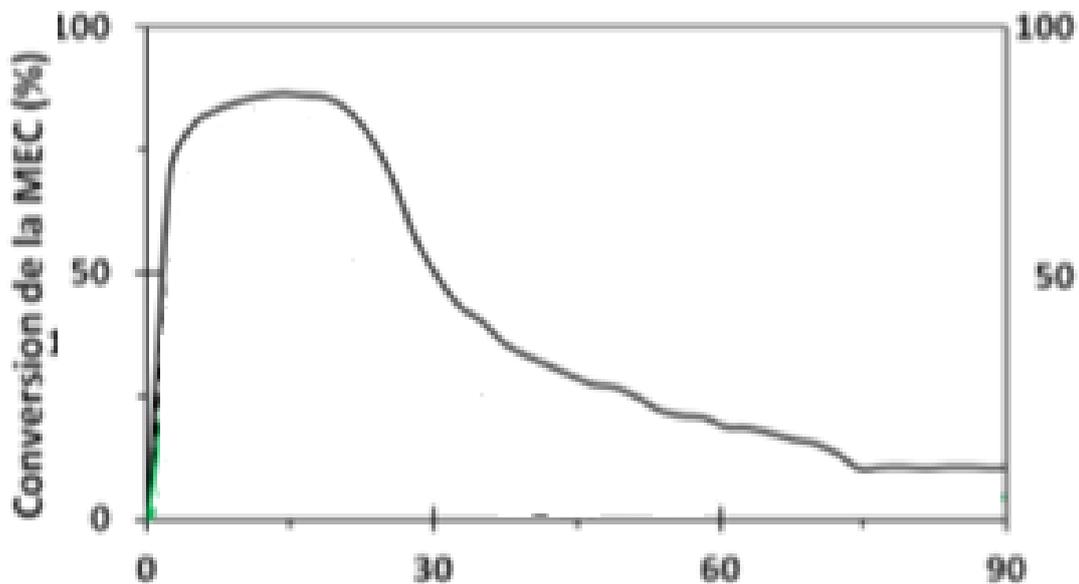


Figure III. A-13: *Activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour les échantillons TiNTC (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)*

Yas Yamin. Elaboration de photocatalyseurs à base de nanotubes de TiO₂ modifiés par WO₃ et ZnO: applications à l'élimination de méthyléthylcétone et de l'H₂S sous illumination UV-A et solaire. Université de Strasbourg,

Document 8 : Données numériques

Constantes : Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide : $C = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

volume molaire des gaz dans les conditions étudiées : $25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

1ppm = 1 molécule / 1million de molécule d'air

Le dioxyde de Titane est un semi conducteur dont la bande interdite a pour hauteur 3.2eV

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.ijp.ac.fr/~ijp/periodic/ijp/>

PÉRIODE	GROUPE		NUMÉRO D'ÉLÉMENT																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
1	1 1,0079 H HYDROGÈNE	2 4,0026 He Hélium																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2	3 6,941 Li Lithium	4 9,1022 Be Béryllium	5 10,811 B Bore	6 12,011 C Carbone	7 14,007 N Azote	8 16,999 O Oxygène	9 18,998 F Fluor	10 20,180 Ne Néon												18 39,948 Ar Argon																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
3	11 22,990 Na Sodium	12 24,305 Mg Magnésium	13 26,982 Al Aluminium	14 28,086 Si Silicium	15 30,974 P Phosphore	16 32,065 S Soufre	17 35,453 Cl Chlore	18 39,948 Ar Argon	19 39,098 K Potassium	20 40,078 Ca Calcium	21 44,956 Sc Scandium	22 47,867 Ti Titane	23 50,942 V Vanadium	24 51,996 Cr Chrome	25 54,938 Mn Manganèse	26 55,845 Fe Fer	27 58,933 Co Cobalt	28 58,933 Ni Nickel	29 63,546 Cu Cuivre	30 65,39 Zn Zinc	31 69,723 Ga Gallium	32 72,64 Ge Germanium	33 74,922 As Arsenic	34 78,96 Se Sélénium	35 79,904 Br Brome	36 83,803 Kr Krypton																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
4	37 85,468 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,906 Y Yttrium	40 91,224 Zr Zirconium	41 92,906 Nb Niobium	42 92,906 Mo Molybdène	43 95,94 Tc Technétium	44 101,07 Ru Ruthénium	45 102,91 Rh Rhodium	46 106,42 Pd Paladium	47 107,87 Ag Argent	48 112,41 Cd Cadmium	49 114,82 In Indium	50 118,71 Sn Étain	51 121,76 Sb Antimoine	52 127,60 Te Tellure	53 128,90 I Iode	54 131,29 Xe Xénon	55 132,91 Cs Césium	56 137,33 Ba Baryum	57-71 Lanthanides	72 178,49 Hf Hafnium	73 180,96 Ta Tungstène	74 183,04 W Wolfram	75 186,21 Re Rhenium	76 186,21 Os Osmium	77 190,23 Ir Iridium	78 195,08 Pt Platine	79 196,97 Au Or	80 200,59 Hg Mercure	81 204,38 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 208,98 Bi Bismuth	84 209 Po Polonium	85 210 At Astatine	86 222 Rn Radon																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
5	87 223,02 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89-103 Actinides	104 261 Rf	105 262 Db	106 263 Sg	107 264 Bh	108 265 Hs	109 266 Mt	110 267 Ds	111 268 Rg	112 269 Cn	113 270 Nh	114 271 Fl	115 272 Mc	116 273 Lv	117 274 Ts	118 276 Og	119 277 Uue	120 278 Uub	121 279 Uut	122 280 Uuq	123 281 Uuq	124 282 Uub	125 283 Uut	126 284 Uuq	127 285 Uuq	128 286 Uub	129 287 Uut	130 288 Uuq	131 289 Uut	132 290 Uuq	133 291 Uut	134 292 Uuq	135 293 Uut	136 294 Uuq	137 295 Uut	138 296 Uuq	139 297 Uut	140 298 Uuq	141 299 Uut	142 300 Uuq	143 301 Uut	144 302 Uuq	145 303 Uut	146 304 Uuq	147 305 Uut	148 306 Uuq	149 307 Uut	150 308 Uuq	151 309 Uut	152 310 Uuq	153 311 Uut	154 312 Uuq	155 313 Uut	156 314 Uuq	157 315 Uut	158 316 Uuq	159 317 Uut	160 318 Uuq	161 319 Uut	162 320 Uuq	163 321 Uut	164 322 Uuq	165 323 Uut	166 324 Uuq	167 325 Uut	168 326 Uuq	169 327 Uut	170 328 Uuq	171 329 Uut	172 330 Uuq	173 331 Uut	174 332 Uuq	175 333 Uut	176 334 Uuq	177 335 Uut	178 336 Uuq	179 337 Uut	180 338 Uuq	181 339 Uut	182 340 Uuq	183 341 Uut	184 342 Uuq	185 343 Uut	186 344 Uuq	187 345 Uut	188 346 Uuq	189 347 Uut	190 348 Uuq	191 349 Uut	192 350 Uuq	193 351 Uut	194 352 Uuq	195 353 Uut	196 354 Uuq	197 355 Uut	198 356 Uuq	199 357 Uut	200 358 Uuq	201 359 Uut	202 360 Uuq	203 361 Uut	204 362 Uuq	205 363 Uut	206 364 Uuq	207 365 Uut	208 366 Uuq	209 367 Uut	210 368 Uuq	211 369 Uut	212 370 Uuq	213 371 Uut	214 372 Uuq	215 373 Uut	216 374 Uuq	217 375 Uut	218 376 Uuq	219 377 Uut	220 378 Uuq	221 379 Uut	222 380 Uuq	223 381 Uut	224 382 Uuq	225 383 Uut	226 384 Uuq	227 385 Uut	228 386 Uuq	229 387 Uut	230 388 Uuq	231 389 Uut	232 390 Uuq	233 391 Uut	234 392 Uuq	235 393 Uut	236 394 Uuq	237 395 Uut	238 396 Uuq	239 397 Uut	240 398 Uuq	241 399 Uut	242 400 Uuq	243 401 Uut	244 402 Uuq	245 403 Uut	246 404 Uuq	247 405 Uut	248 406 Uuq	249 407 Uut	250 408 Uuq	251 409 Uut	252 410 Uuq	253 411 Uut	254 412 Uuq	255 413 Uut	256 414 Uuq	257 415 Uut	258 416 Uuq	259 417 Uut	260 418 Uuq	261 419 Uut	262 420 Uuq	263 421 Uut	264 422 Uuq	265 423 Uut	266 424 Uuq	267 425 Uut	268 426 Uuq	269 427 Uut	270 428 Uuq	271 429 Uut	272 430 Uuq	273 431 Uut	274 432 Uuq	275 433 Uut	276 434 Uuq	277 435 Uut	278 436 Uuq	279 437 Uut	280 438 Uuq	281 439 Uut	282 440 Uuq	283 441 Uut	284 442 Uuq	285 443 Uut	286 444 Uuq	287 445 Uut	288 446 Uuq	289 447 Uut	290 448 Uuq	291 449 Uut	292 450 Uuq	293 451 Uut	294 452 Uuq	295 453 Uut	296 454 Uuq	297 455 Uut	298 456 Uuq	299 457 Uut	300 458 Uuq	301 459 Uut	302 460 Uuq	303 461 Uut	304 462 Uuq	305 463 Uut	306 464 Uuq	307 465 Uut	308 466 Uuq	309 467 Uut	310 468 Uuq	311 469 Uut	312 470 Uuq	313 471 Uut	314 472 Uuq	315 473 Uut	316 474 Uuq	317 475 Uut	318 476 Uuq	319 477 Uut	320 478 Uuq	321 479 Uut	322 480 Uuq	323 481 Uut	324 482 Uuq	325 483 Uut	326 484 Uuq	327 485 Uut	328 486 Uuq	329 487 Uut	330 488 Uuq	331 489 Uut	332 490 Uuq	333 491 Uut	334 492 Uuq	335 493 Uut	336 494 Uuq	337 495 Uut	338 496 Uuq	339 497 Uut	340 498 Uuq	341 499 Uut	342 500 Uuq	343 501 Uut	344 502 Uuq	345 503 Uut	346 504 Uuq	347 505 Uut	348 506 Uuq	349 507 Uut	350 508 Uuq	351 509 Uut	352 510 Uuq	353 511 Uut	354 512 Uuq	355 513 Uut	356 514 Uuq	357 515 Uut	358 516 Uuq	359 517 Uut	360 518 Uuq	361 519 Uut	362 520 Uuq	363 521 Uut	364 522 Uuq	365 523 Uut	366 524 Uuq	367 525 Uut	368 526 Uuq	369 527 Uut	370 528 Uuq	371 529 Uut	372 530 Uuq	373 531 Uut	374 532 Uuq	375 533 Uut	376 534 Uuq	377 535 Uut	378 536 Uuq	379 537 Uut	380 538 Uuq	381 539 Uut	382 540 Uuq	383 541 Uut	384 542 Uuq	385 543 Uut	386 544 Uuq	387 545 Uut	388 546 Uuq	389 547 Uut	390 548 Uuq	391 549 Uut	392 550 Uuq	393 551 Uut	394 552 Uuq	395 553 Uut	396 554 Uuq	397 555 Uut	398 556 Uuq	399 557 Uut	400 558 Uuq	401 559 Uut	402 560 Uuq	403 561 Uut	404 562 Uuq	405 563 Uut	406 564 Uuq	407 565 Uut	408 566 Uuq	409 567 Uut	410 568 Uuq	411 569 Uut	412 570 Uuq	413 571 Uut	414 572 Uuq	415 573 Uut	416 574 Uut	417 575 Uut	418 576 Uuq	419 577 Uut	420 578 Uuq	421 579 Uut	422 580 Uuq	423 581 Uut	424 582 Uuq	425 583 Uut	426 584 Uuq	427 585 Uut	428 586 Uuq	429 587 Uut	430 588 Uuq	431 589 Uut	432 590 Uuq	433 591 Uut	434 592 Uuq	435 593 Uut	436 594 Uuq	437 595 Uut	438 596 Uuq	439 597 Uut	440 598 Uuq	441 599 Uut	442 600 Uuq	443 601 Uut	444 602 Uuq	445 603 Uut	446 604 Uuq	447 605 Uut	448 606 Uuq	449 607 Uut	450 608 Uuq	451 609 Uut	452 610 Uuq	453 611 Uut	454 612 Uuq	455 613 Uut	456 614 Uuq	457 615 Uut	458 616 Uuq	459 617 Uut	460 618 Uuq	461 619 Uut	462 620 Uuq	463 621 Uut	464 622 Uuq	465 623 Uut	466 624 Uuq	467 625 Uut	468 626 Uuq	469 627 Uut	470 628 Uuq	471 629 Uut	472 630 Uuq	473 631 Uut	474 632 Uuq	475 633 Uut	476 634 Uuq	477 635 Uut	478 636 Uuq	479 637 Uut	480 638 Uuq	481 639 Uut	482 640 Uuq	483 641 Uut	484 642 Uuq	485 643 Uut	486 644 Uuq	487 645 Uut	488 646 Uuq	489 647 Uut	490 648 Uuq	491 649 Uut	492 650 Uuq	493 651 Uut	494 652 Uuq	495 653 Uut	496 654 Uuq	497 655 Uut	498 656 Uuq	499 657 Uut	500 658 Uuq	501 659 Uut	502 660 Uuq	503 661 Uut	504 662 Uuq	505 663 Uut	506 664 Uuq	507 665 Uut	508 666 Uuq	509 667 Uut	510 668 Uuq	511 669 Uut	512 670 Uuq	513 671 Uut	514 672 Uuq	515 673 Uut	516 674 Uut	517 675 Uut	518 676 Uuq	519 677 Uut	520 678 Uuq	521 679 Uut	522 680 Uuq	523 681 Uut	524 682 Uuq	525 683 Uut	526 684 Uuq	527 685 Uut	528 686 Uuq	529 687 Uut	530 688 Uuq	531 689 Uut	532 690 Uuq	533 691 Uut	534 692 Uuq	535 693 Uut	536 694 Uuq	537 695 Uut	538 696 Uuq	539 697 Uut	540 698 Uuq