

# ***P1 : Quel mode de spectroscopie infrarouge est le plus adéquat pour l'analyse des sols ? ATR ou DRIFT ?***

Ouissam Abbas\*<sup>1</sup>, Morgane Champion<sup>2</sup>, Louis Hautier<sup>3</sup>, Vincent Baeten<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Unité Qualité des produits, département de valorisation de produits agricoles, centre wallon de Recherches agronomiques (CRA-W), Chaussée de Namur 24, B-5030 Gembloux (Belgique)

<sup>2</sup> Unité Systèmes agraires, Territoires et Technologies de l'information, Département Agriculture et milieu naturel, Centre wallon de Recherches agronomiques (CRA-W), Rue de Liroux, 2, B-5030 Gembloux

<sup>3</sup> Unité Protection des Plantes et Ecotoxicologie, Département Sciences du vivant, Centre wallon de Recherches agronomiques (CRA-W), Rue de Liroux, 2, B-5030 Gembloux

\* E-mail : o.abbas@cra.wallonie.be

## Résumé :

De nos jours, l'enjeu de l'agriculture est d'assurer non seulement une sécurité alimentaire, mais aussi des systèmes agricoles durables, préservant nos ressources naturelles, résiliant face aux changements climatiques, consommant moins d'énergies fossiles et émettant moins de gaz à effet de serre, tout en s'appuyant sur les services écosystémiques. Ces services sont les bénéfiques que l'Homme retire des écosystèmes pour assurer son bien-être. Ils concernent non seulement la production de biomasse mais aussi la régulation de différents flux (carbone, azote, hydrique,...) ou encore la dimension culturelle. Dans ce contexte, le projet BIOECOSYS<sup>1</sup> porte sur l'évaluation qualitative et quantitative des services écosystémiques rendus par l'agro-écosystème prairial en fonction de son mode de gestion et de son contexte territorial. Pour ce faire, un réseau de prairies a été installé en Wallonie dans 3 régions (Ardenne (n=32), Fagne-Famenne (n=10) et le Pays de Herve (n=7)) en tenant compte à la fois du type de prairie, mais également du mode et des modalités de gestion allant du plus intensif au plus extensif. Dans toutes ces prairies, des prélèvements de sol ont été conduits en 2014 et 2015.

Tous les échantillons prélevés ont été analysés tant sur le plan physicochimique que sur l'activité biologique. Parallèlement, des analyses par les méthodes spectroscopiques ont été réalisées et plus particulièrement de la spectroscopie moyen infrarouge MIR dans le but d'estimer à partir des spectres des propriétés des écosystèmes sous-jacentes à des services écosystémiques.

La question qui s'est posée est quel mode de mesure est le plus approprié à ce type de matière. En effet, le sol est une matrice très complexe, il convient de choisir les bons outils pour obtenir un maximum d'information sur sa composition.

Les mesures ont été réalisées en utilisant l'accessoire de réflexion totale atténuée ATR et l'accessoire de réflexion diffuse DRIFT. Les spectres MIR collectés sont ensuite prétraités par l'application d'une dérivée première afin d'améliorer la résolution des spectres puis traités par ACP afin de voir les différents regroupements qui peuvent se faire en fonction des régions ou des modes de gestion. Les spectres prétraités sont ensuite corrélés aux données physico-chimiques et d'activité biologiques obtenues par les méthodes classiques via des modèles de régression PLS (Partial Least Square). Les valeurs de  $R^2$  (coefficient de détermination), de RMSECV (racine carrée de l'erreur quadratique moyenne de validation croisée correspondant à l'écart-type de prédiction) et de RPD (ratio entre la

---

<sup>1</sup> BioEcoSys : Projet Moerman

# P2 :Diagnostic et Traitement de Cancers par Endoscopie : Impression Jet d'Encre de Silice mésoporeuse fonctionnalisée

**R. TRIHAN<sup>(1)</sup>, A. NOUREDDINE<sup>(1)</sup>, J. GRAFFION<sup>(1)</sup>, O. DE LOS COBOS<sup>(1)</sup>, M. LEJEUNE<sup>(1)</sup>,  
A. AIMABLE<sup>(1)</sup>, F. ROSSIGNOL<sup>(1)</sup>, N. VEDRENNE<sup>(2)</sup>, L. MICALLEF<sup>(2)</sup>, H. AKIL<sup>(2)</sup>,  
F. LALLOUE<sup>(2)</sup>, V. CHALEIX<sup>(3)</sup>, V. SOL<sup>(3)</sup>, M. GARY-BOBO<sup>(4)</sup>, D. AGGAD<sup>(4)</sup>, M. GARCIA<sup>(4)</sup>,  
J.-O. DURAND<sup>(5)</sup>, M. WONG CHI MAN<sup>(5)</sup>, X. CATTOEN<sup>(6)</sup>,  
O. BAUDET<sup>(7)</sup>, J. DESROCHES<sup>(7)</sup>**

<sup>1</sup> Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR CNRS 7315 – Limoges

<sup>2</sup> Homéostasie Cellulaire & Pathologies, EA 3842 – Limoges

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, UPRES EA 1069 – Limoges

<sup>4</sup> Institut des Biomolécules Max Mousseron, UMR 5247 – Montpellier

<sup>5</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 – Montpellier

<sup>6</sup> Institut Néel, UPR 2940 CNRS/UJF – Grenoble

<sup>7</sup> Kamax Innovative System – Limoges

Cette étude porte sur le développement d'un dispositif endoscopique [1], en partenariat avec la société Kamax Innovative System, destiné au diagnostic et au traitement local de cancers précoces. Il pourra être utilisé notamment pour les cancers des voies aéro-digestives supérieures (œsophage, estomac, poumons...) ou colorectaux.

Le procédé d'impression jet d'encre (IJP) est couplé au mécanisme d'auto-assemblage par évaporation de solvant (EISA), afin de déposer des microplots de silice mésoporeuse à la surface de fibres optiques. La silice mésoporeuse peut ensuite être fonctionnalisée spécifiquement par chimie-click [2] en fonction de l'application :

- d'une part, par des biomolécules pour la reconnaissance de marqueurs tumoraux, en utilisant un transfert d'énergie par fluorescence (FRET) comme principe de détection.
- d'autre part, par des photosensibilisateurs qui, sous excitation lumineuse, induisent la mort cellulaire des tissus cancéreux, par thérapie photodynamique (PDT).

## Quelques méthodes de caractérisations utilisées dans cette étude :

- **HR-TEM / GISAXS<sup>1</sup>** : étudier l'organisation de la porosité des dépôts (locale/globale)
- **Infrarouge ATR** : vérifier au préalable la chimie des molécules à greffer (poudre)
- **UV-visible** : doser la concentration de molécules en voie liquide
- **FTIR en transmission** : vérifier le greffage par chimie click de molécules sur un réseau de nombreux plots
- **Raman** : observer la répartition locale des molécules ou fonctions chimiques en surface et en volume pour un seul plot (répartition homogène ou hétérogène)
- **AFM<sup>2</sup> mode tapping** : étudier la densité et l'orientation des molécules greffées
- **Interférométrie** : analyser la rugosité des dépôts, surface d'accroche des molécules
- **Microscopie confocale (diagnostic)** : acquérir le spectre de fluorescence et discriminer les cellules saines des cellules cancéreuses

[1] O. De Los Cobos, M. Lejeune, F. Rossignol, J. Graffion, P. Faugeras, J. Vincent, F. Lalloué, H. Akil, *Dispositif photoactif permettant la détection et la transformation d'éléments chimiques à son contact*, French Patent N°13/01417

[2] O. De Los Cobos, « Capteurs biologiques multifonctionnels (bio-puces) mis en forme par impression jet d'encre », PhD thesis (University of Limoges, France, 2013)

<sup>1</sup> GISAXS = Diffusion centrale de rayons X aux petits angles, en incidence rasante

<sup>2</sup> AFM = Microscopie à force atomique

### P3:Corrosion products films growth on low alloyed Mg monitored by Raman spectroscopy

A. Maltseva, G. Lefevre, V. Shkirskiy, P. Volovitch

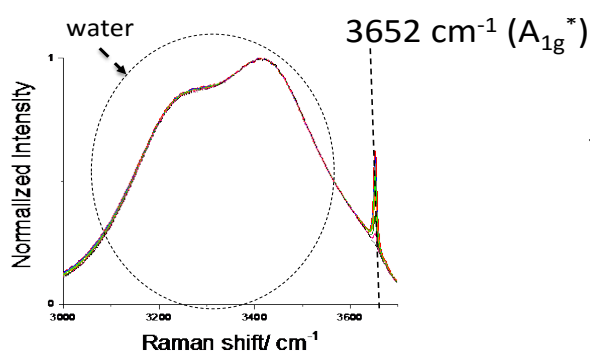
Institut de Recherche de Chimie Paris, Chimie ParisTech, 11 rue P. et M. Curie 75005 Paris France

[alina.maltseva@chimie-paristech.fr](mailto:alina.maltseva@chimie-paristech.fr) ; [polina.volovitch@chimie-paristech.fr](mailto:polina.volovitch@chimie-paristech.fr)

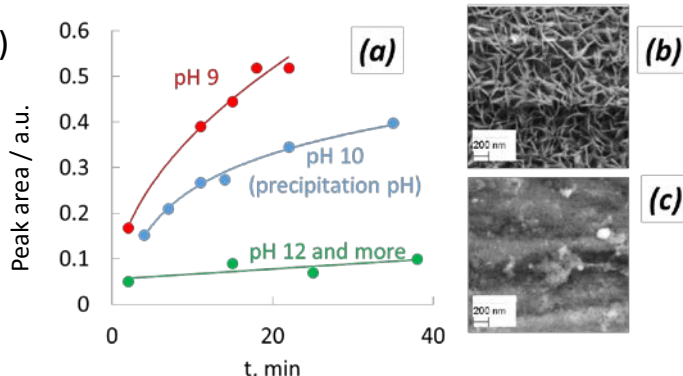
Magnesium based alloys are attractive materials for automotive, aerospace, electronics and medical application because of the best strength to weight ratio from all existing metallic materials, biocompatibility and abundance of Mg. The key issue that limits their applications is high reactivity of Mg resulting in rapid corrosion.

One of curiosities of Mg corrosion is that this process is autocatalytic: corrosion rate increases on pre-corroded Mg which is often attributed to catalytic effect of corrosion products on hydrogen evolution (cathodic reaction) [1]. It could be explained by formation of local cathodes on the corroded surface due to the surface enrichment by more noble elements or due to cathodic reactivity of the oxide-hydroxide film by itself. Corrosion products film is usually formed by a thin inner oxide and a thick external oxide-hydroxide layer [1]. Composition, surface and depth distribution, the growth kinetics of these films is of great interest.

Raman spectroscopy was used as a tool for monitoring of Mg corrosion products growth in aqueous solutions. Broad scan spectra recorded on Mg surface under an electrolyte demonstrated that the main component of the external film was  $Mg(OH)_2$  with characteristic sharp peak at  $3650\text{ cm}^{-1}$ . Carbonates were not incorporated in the film at least during 5-6 first hours. *In situ* monitored  $Mg(OH)_2$  film growth (Fig. 1) demonstrated the formation of dense, thin and homogeneous  $Mg(OH)_2$  film at  $\text{pH} > 11$ , whereas at neutral and slightly alkaline pH porous  $Mg(OH)_2$  film with poor barrier properties was formed. The kinetics of film growth in different pH was compared with kinetics of dissolution –precipitation processes [2]. The role of solution composition in the film formation mechanisms was discussed.



**Fig. 1.** Example of  $Mg(OH)_2$  peak evolution with time measured on Mg (99.95 %, 280 ppm of Fe) in 0.005 M NaCl aqueous solution at pH 9. The lowest curve acquired at  $t=0$  min, the highest curve at  $t=31$  min.



**Fig. 2.** Effect of pH on the kinetics of  $Mg(OH)_2$  growth on Mg (99.95 %, 280 ppm of Fe) in 0.005 M NaCl aqueous solutions (a) and surface morphology after the experiment (secondary electron contrast in scanning electron microscopy) after the experiment at pH 10 (b) and pH 12.5 (c).

#### References:

- [1] G. S. Frankel, S. Fajardo and B. M. Lynch, Introductory lecture on corrosion chemistry: a focus on anodic hydrogen evolution on Al and Mg, Faraday Discuss., 2015,180, 11-33
- [2] O.S. Pokrovsky, J. Schott, Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: Surface speciation and chemical affinity control, Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, 68, 31– 45

## **P4 :Analyses surfacique et gazeuse par PM-IRRAS**

### **Etude de réactions sur surfaces métalliques**

Les interactions entre gaz et surfaces métalliques sont très étudiées dans le domaine de la corrosion, ainsi que dans le domaine de la catalyse hétérogène.

La technique PM-IRRAS (spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation) permet d'analyser la surface et la phase gazeuse, séparément, ce qui est indispensable à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels en jeu et permet ainsi d'apporter des informations précieuses dans ces domaines.

Un moyen PM-IRRAS a été récemment mis en place au CEA.

Une étude préliminaire a consisté à suivre l'interaction éthanol-cuivre à température ambiante sous air. Le cuivre est connu pour ses propriétés d'oxydation catalytique sélective notamment pour la conversion d'éthanol en acétaldéhyde [1, 2, 3].

Après qualification du moyen PM-IRRAS sur des matériaux et des interactions « modèles » connus, ce moyen sera intégré en boîte à gants pour pouvoir y analyser des produits dangereux comme le cérium (inflammable) ou comme les matériaux radioactifs.

#### Références

[1] J.P. Camplin, E.M. McCash, A RAIRS study of methoxy and ethoxy on oxidized Cu(100), Surface Science 360 (1996), pp 229-241.

[2] B.A. Sexton, Surface vibrations of adsorbed intermediates in the reactions of alcohols with Cu(100), Surface Science 88 (1979), pp 299-318.

[3] I.E. Wachs, R.J. Madix, The oxidation of ethanol on Cu(110) and Ag(110) catalysts, Applications of Surface Science 1 (1978), pp 303-328.

# P5 :Synthèse organocatalysée de carbonates cycliques à partir de CO<sub>2</sub> et d'alcools propargyliques: Suivi cinétique in situ par ATR-FTIR et modélisation moléculaire.

A. Boyaval<sup>a,b</sup>, R. Méreau<sup>a</sup>, B. Grignard<sup>b</sup>, C. Detrembleur<sup>b</sup>, C. Jérôme<sup>b</sup>, T. Tassaing<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255 CNRS Université Bordeaux, 351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex, France.

<sup>b</sup> Center for Education and Research on Macromolecules, Université de Liège, Chemistry Department, 13, Allée du 6 août, Bat.B6a, B-4000 Liège, Belgique.

[t.tassaing@ism.u-bordeaux1.fr](mailto:t.tassaing@ism.u-bordeaux1.fr); +33540002892

**Mots-clés** : CO<sub>2</sub> - Carbonate cyclique – organocatalyse - ATR-FTIR – Modélisation moléculaire

La valorisation du CO<sub>2</sub> comme source de carbone renouvelable pour la synthèse directe de produits chimiques fait l'objet de nombreux travaux de recherche <sup>1</sup>. L'une des voies la plus étudiée concerne la synthèse de carbonates cycliques pour des applications industrielles variées <sup>2</sup>. Ces molécules sont traditionnellement synthétisées à partir d'époxydes<sup>3</sup>. Un chemin alternatif repose sur le couplage catalytique du CO<sub>2</sub> avec les alcools propargyliques. Les systèmes catalytiques qui ont été développés jusqu'à présent pour cette réaction sont principalement à base de métaux de transition<sup>4</sup>, combinés ou pas avec des bases organiques<sup>5</sup>. Dans un souci de respect des normes environnementales, l'organocatalyse de cette réaction est une alternative intéressante<sup>6</sup>. Cependant, la performance catalytique et/ou la sélectivité de ces organocatalyseurs doit être améliorée dans des conditions expérimentales relativement douces. Ces considérations nous ont amené à réaliser une étude détaillée du mécanisme réactionnel de la réaction de couplage organocatalysé du CO<sub>2</sub> avec des dérivés d'alcools propargyliques. A travers un suivi cinétique ATR-FTIR réalisé in-situ, ce système a pu être optimisé selon différents paramètres (pression, température, nature du catalyseur et des alcools). De plus, nous avons réalisé une étude approfondie du chemin réactionnel par calculs DFT pour les systèmes catalytiques les plus performants afin de déterminer la nature des interactions entre les réactifs et le catalyseur.

## Références:

1. C. Maeda, Y. Miyazaki and T. Ema, *Cat. Sci. Tech.*, 2014, 6, 1482-1497.
2. A. A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* 1996, 96, 951–976.
3. a) S. Gennen, M. Alves, R. Méreau, T. Tassaing, B. Gilbert, C. Detrembleur, C. Jerome, B. Grignard, *ChemSusChem*, 2015, 8, 1845-1849 ; b) G. Fiorani, W. Guo and A. W. Kleij, *Green Chem.*, 2015,17, 1375-1389.
4. J. Hu, J. Ma, Q. Zhu, Q. Qian, H. Han, Q. Mei, B. Han, *Green Chem.*, 2016,18, 382-385 and ref. therein
5. W. Yamada, Y. Sugawara, H. M. Cheng, T. Ikeno, T. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.* 2007, 16, 2604 – 2607.
6. N. Della Ca, B. Gabriele, T. Zanetta, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, 353, 133 – 146



Oratrice: Amélie BOYAVAL

2015-2018: PhD Physico-chimie des polymères (CERM Liège & ISM Bordeaux)

2014 : Mastère spé Innovation&Transformation (Ecole Centrale Paris)

Thèse pro : « Comment débiter une activité d'innovation prospective collaborative dans une entreprise de haute technologie ? Mise en place dans l'industrie aérospatiale » chez Herakles (SAFRAN)

2013 : Diplôme ingénieur génie des procédés avec majeure biotechnologies (ENSIC)

6 mois à DTU (Danemark) : création de profils chimiques pour micro-organismes.

## P6: Raman Measurement of the Cobalt Nanoparticle Size using Lamb's mode shift

S. Costanzo<sup>a,b</sup>, G. Simon<sup>a,b</sup>, Ph. Colomban<sup>a,b</sup>, I. Lisiecki<sup>a,b</sup>

aSorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8233, MONARIS, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

bCNRS, UMR 8233, MONARIS, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

Two (2D) and three (3D) ordered assemblies (supracrystals) have been prepared by dropwise deposition and immersing process respectively,<sup>1</sup> of a colloidal solution of Co nanoparticles, which size control have been obtained through a new chemical route, allowing TEM and Raman (low wavenumber) characterization. Chemical reduction of Co(AOT)<sub>2</sub> precursors with NaBH<sub>4</sub> and solvent selection (isooctane, hexane, cyclohexane, xylene, cumene, decane, octane) leads to uniform cobalt nanoparticles with tunable size ranging from 3.9 to 9.3 nm and their 2D and 3D ordering. TEM was performed using a JEOL JEM-1011 microscope operating at 100 kV, a JEOL 2010 microscope at 200 kV and a Nion Ultrastem 100 scanning transmission electron microscope operating at 100 kV. A HR800 LabRam setup from Horiba Scientific Jobin Yvon, working with 514.5-nm laser excitation and equipped with BraggGrate notch filters were used. We report here the first observation of (polarized) low wavenumber Raman signature of ordered assemblies with particles ranging from ~4 to 9 nm in the 100-350K temperature range<sup>2</sup>. The mode at the lowest wavenumber, pointed at 3 to 10 cm<sup>-1</sup>, is attributed to the quadrupolar (l= 2) mode while the second one, at 17 to 25 cm<sup>-1</sup>, is attributed to the breathing Lamb's mode (l = 0). The wavenumber of these modes is reciprocal to the inverse particle diameter as was confirmed analyzing different particles with different size developed recently<sup>3</sup>. This observation shows that Plasmon-phonon coupling is not mandatory to observe Lamb's metal particle modes if high sensitivity high resolution instruments are used.

Furthermore, we point out the utility of Low Wavenumber Raman Spectroscopy to determine the average particles size.

1- I. Lisiecki, P.A. Albouy and M.P. Pileni *Adv. Mat.* 15 (2003) 712.

2- G. Simon, L. Meziane, A. Courty, I. Lisiecki, Ph. Colomban, *J. Raman Spectrosc.* 47 (2016) 248.

3- S. Costanzo, G.Simon, J. Richardi, Ph.Colomban end I.Lisiecki. Submitted to *Chemistry of Materials*.

## **P7: Time-resolved Raman spectroscopy for in situ measurements at high temperatures up to 2600°C**

E.S. Fotso Gueutue, A.Canizarès, N.Raimboux,P.Melin, L Hennet, P.Simon,M.R.Ammar.  
CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, CS 90055, F-45071 Orléans  
[efotsogu@cnrs-orleans.fr](mailto:efotsogu@cnrs-orleans.fr)

Binary oxides, as  $Gd_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$ , and  $HfO_2$  have major interests in nuclear, aerospace, and refractory industries [1]. These oxide materials must ensure perfect inertia and high stability in order to operate in extreme conditions such as very high temperatures, 2000°C and more. CEMHTI laboratory has developed in recent years an original time-resolved Raman spectroscopy system enabling *in situ* study of material properties in real time at high temperatures. This time-resolved system has been designed to overcome the phenomena of luminescence and thermal emission that disrupt Raman vibrational response [2], and also to study the fast timescale processes in nanosecond domain. Several studies have been previously conducted with this system in temperature ranges below 1500 °C, such as annealing effects in silica glasses [3]. The limitations of this prototype assembly have led us to develop an optimized system enabling to push up the limit of the current temperature. The solutions are always reached via time resolution configuration using 532 nm pulsed laser: ICCD or Pockels switch. The ICCD has been used in a range of intermediate temperatures to obtain the Raman spectra of the various oxides mentioned above. The Pockels device cell is under final development with an optimization of all the different components, which should theoretically lead to higher performance compared to the ICCD, due to the absence of noise-generating elements such as the ICCD intensifier. The first results of *in situ* Raman study on refractory materials up to 2000°C and even above will be presented in GFSV 2016.

### **REFERENCES**

- [1] Ushakov, et al , Experimental approaches to the thermodynamics of ceramics above 1500 C. Journal of the American Ceramic Society, 2012. 95(5): p. 1463-1482.
- [2] P.Simon, et al., High temperatures and Raman scattering through pulsed spectroscopy and CCD detection. Journal of Raman Spectroscopy, 2003. 34(7-8): p. 497-504.
- [3] Dutreilh-Colas, et al., In Situ Raman Diagnostic of Structural Relaxation Times of Silica Glasses. Journal of the American Ceramic Society, 2011. 94(7): p. 2087-2091.

## **P8: Diagnostic par spectroscopie infrarouge de biofluides : considérations pré-analytiques pour l'application clinique**

Valérie Untereiner\*<sup>1,2,3</sup> Lila Lovergne\*<sup>1,2,4</sup>, Pascaline Bouzy\*<sup>5</sup>, Roselyne Garnotel<sup>1,2,6</sup>, Matthew J Baker†<sup>4</sup>, Gérard Thiéfin†<sup>1,2,7</sup> and Ganesh D. Sockalingum†<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>CNRS UMR 7369, Matrice extracellulaire et Dynamique Cellulaire, MEDyC, Reims, <sup>2</sup>MÉDIAN-Biophotonique et Technologies pour la Santé, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, <sup>3</sup>Plateforme en Imagerie Cellulaire et Tissulaire (PICT), Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, <sup>4</sup>WESTChem, Department of Pure and Applied Chemistry, Technology and Innovation Centre, University of Strathclyde, Glasgow (GB), <sup>5</sup>SATT NORD (Société d'Accélération du Transfert de Technologie), Reims, <sup>6</sup>CHU de Reims, Laboratoire de Biologie et Recherche Pédiatriques, Reims, <sup>7</sup>Service d'Hépatogastroentérologie, CHU de Reims, Hôpital Robert Debré, Reims

Correspondance à: [ganesh.sockalingum@univ-reims.fr](mailto:ganesh.sockalingum@univ-reims.fr)

Au cours de la dernière décennie, de nombreux travaux ont décrit le potentiel de la spectroscopie vibrationnelle pour le dépistage, le diagnostic et le pronostic dans le domaine biomédical en particulier pour biofluides (1). Le développement d'une technique de laboratoire comme la spectroscopie vibrationnelle nécessite une évaluation de l'impact des phases pré-, intra- et post-analytiques sur la qualité des données mais aussi sur le résultat. Cependant, ces études montrent également l'absence d'un protocole standardisé pour la préparation de l'échantillon avant l'analyse spectroscopique. L'une des sources les plus importantes d'erreurs dans le diagnostic est la phase pré-analytique. Pour l'application de cette technique en clinique, il est nécessaire qu'un protocole très strict soit établi pour ces échantillons biologiques. Cette étude porte sur certains des aspects de la phase pré-analytique dans le développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à haut débit pour les liquides biologiques les plus courants tels que le sérum, le plasma et la bile. Les résultats montrent que le type de fluide biologique à analyser va conditionner les procédures analytiques à mettre en œuvre. De manière non exhaustive, nous avons montré que la modalité de prélèvement de l'échantillon, le type de substrat, le facteur de dilution, le volume d'échantillon déposé, la manière dont l'échantillon est déposé, les conditions de séchage, les variabilités inter-opérateurs et inter-jour sont parmi les aspects les plus importants qui doivent être étudiés et standardisés dans la phase pré-analytique (2). Les résultats sont discutés en fonction de ces paramètres de standardisation.

Références bibliographiques :

(1) Baker MJ, Hussain SR, Lovergne L, Untereiner V, Hughes C, Lukaszewski RA, Thiéfin G, Sockalingum GD. Developing and understanding biofluid vibrational spectroscopy: a critical review. *Chem Soc Rev.*, 2016, 45(7):1803-18.

(2) Lovergne L, Bouzy P, Untereiner V, Garnotel R, Baker MJ, Thiéfin G, Sockalingum GD. Biofluid infrared spectro-diagnostics: pre-analytical considerations for clinical applications. *Faraday Discuss.*, 2016, DOI: 10.1039/C5FD00184F



**P9: Application de la microspectroscopie Raman pour le diagnostic automatique de la leucémie lymphoïde chronique (LLC) Application of Raman microscopy for the automatic diagnosis of the chronic lymphocytic leukemia (CLL) in routine clinics (M3S EU Competitiveness and Innovation framework Programme)**

*M. Féré<sup>1</sup>, V. Untereiner<sup>1,2</sup>, L.H Liu<sup>1</sup>, C. Gobinet<sup>1</sup>, A. Beljebbar<sup>1</sup>, M. Manfait<sup>1</sup>, J. Angulo<sup>3</sup>, P. Rideau<sup>4</sup>, D. Gheldof<sup>5</sup>, E. Cornet<sup>6</sup>, X. Troussard<sup>6</sup>, A. Civet<sup>7</sup>, A. Templier<sup>7</sup>, M. Chollat<sup>8</sup>, J. Klossa<sup>8</sup>, S. Roux<sup>8</sup>, B. Chatelain<sup>4</sup>, O. Piot<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>CNRS UMR7369 MEDyC, MéDIAN-Biophotonique et Technologies pour la Santé, Université de Reims, <sup>2</sup>Plateforme d'imagerie cellulaire et tissulaire (PICT), Université de Reims, <sup>3</sup>Centre de Morphologie Mathématique, Mines-Paris Tech, Paris, <sup>4</sup>Nikon France, <sup>5</sup>CHU Namur Mont-Godinne and Université Catholique de Louvain (Belgique), <sup>6</sup>CHU de Caen, <sup>7</sup>Quinten (France), <sup>8</sup>TRIBVN (France). Correspondance à : olivier.piot@univ-reims.fr*

En hématologie, le diagnostic de maladies telles que la leucémie des lymphocytes B est basée sur l'analyse microscopique de la morphologie des cellules de frottis sanguins du patient. Cependant, les nouvelles technologies, en particulier la photonique, semblent prometteuses pour faciliter et améliorer le diagnostic précoce, le pronostic et le suivi de la thérapie personnalisée. Le développement des approches de diagnostic automatisées pourrait aider les cliniciens à améliorer l'efficacité et la qualité des services de santé, mais aussi à réduire les frais médicaux. Pour atteindre ces objectifs, nous développons et nous évaluons, dans un contexte clinique, une solution biophotonique basée sur une approche multimodale et sur la microspectroscopie Raman dans le cadre du projet M3S (Multi-Modal Microscopy Scanner). Les frottis sanguins non marqués ont été préparés sur des lames de verre selon les conditions cliniques. Le système Raman est couplé à un système de détection automatique des cellules d'intérêt permettant de les localiser dans un frottis sanguin et d'acquérir des spectres Raman sur ces cellules. Les étapes d'analyse comprennent l'imagerie d'intensité et la QPI (Quantitative Phase Imaging). Pour corrélérer les données Raman aux différents types de lymphocytes (T, NK, B sain et B LLC), l'immunomarquage des frottis a été pris comme méthode de référence pour identifier les types de cellules: CD20 pour marquer les lymphocytes B sur les frottis de patients sains et CD2 pour marquer lymphocytes T et NK sur les frottis de patients LLC. Parallèlement, des tris cellulaires pour isoler les T, B et NK lymphocytes ont été réalisés permettant d'avoir des spectres caractéristiques de chaque type cellulaire. Cette approche permet d'utiliser les données de la cellule afin de développer des modèles prédictifs Raman basés sur une réalité de terrain (les cellules sont triées avec une pureté supérieure à 95%). Parmi les différents modèles, la meilleure stratégie d'analyse a ensuite été appliquée au frottis sanguin. Nous avons comparé différents algorithmes de classification supervisée, et le « Random Forest » (RF) est apparu comme le plus prometteur. Deux stratégies ont été testées sur des cellules triées: simultanée (C1) avec 3 pôles (T/NK, B sain et B CLL). Nous avons obtenu une précision de 69% pour la classe NK/T, 68% pour la classe saine B et 73% pour la classe B CLL, séquentielle (C2) avec 2 cascade modèles (T / NK - B puis saine B - B CLL). Le premier modèle (step1) identifie les spectres du sous-type de cellules (T, NK ou B) dans les données et le second modèle (étape 2) est utilisé pour différencier les cellules B saines et B CLL. Pour la classification supervisée sur les cellules triées, l'étape 1 a donné une précision de prédiction de 79% pour l'identification T, NK et 75% pour B. L'étape 2 a donné une précision de 82% pour l'identification B sain et 77% pour LLC B. stratégie de C2 a donc été adopté et appliqué sur des frottis sanguins, l'étape 1 a donné une précision de prédiction de 73% pour l'identification T, NK et 73% B. L'étape 2 a donné une précision de 82% pour l'identification B en bonne santé et 83% pour B LLC. A l'heure actuelle, les résultats obtenus pour la discrimination entre les cellules saines et malades montrent le véritable potentiel d'une approche biophotonique multimodale. Dans la suite du projet, des algorithmes de fusion de données seront utilisés pour combiner l'ensemble des informations spectrales, morphologique, biologique et clinique afin de d'avoir accès à l'information pronostique.

# **P10 :Impact du procédé sur les propriétés mécaniques de nanocomposites PMMA/Silice**

Alexandra Siot<sup>a</sup>, Claire Longuet<sup>a</sup>, Romain Léger<sup>a</sup>,  
Anne-Sophie Caro<sup>a</sup>, Nathalie Azema<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre des Matériaux des Mines d'Alès,  
Ecole des Mines d'Alès, 303019 Alès Cedex - France

## **Abstract**

Aujourd'hui les polymères sont présents dans la vie de tous les jours. Néanmoins dans beaucoup de domaines comme le biomédical, l'électronique ou l'aéronautique par exemple, le polymère seul ne suffit pas. Ses propriétés demandent à être améliorées et notamment grâce à l'ajout de charge[1]. La silice[2] est l'une des charges les plus représentées en tant que renfort dans les matrices polymères. Le coût de revient élevé de ces matériaux composites est un frein à leur utilisation, tout comme la difficulté à les mettre en œuvre et à contrôler leurs propriétés fonctionnelles.

Les propriétés macroscopiques des polymères nanochargés dépendent non seulement des propriétés des phases en présence et leur interface mais aussi de la morphologie du matériau et de l'état de dispersion des nanoparticules dans la matrice. Comprendre l'impact de la taille des charges de silice dans une matrice polymère, afin d'optimiser leur dispersion permettrait l'amélioration et la maîtrise des propriétés mécaniques recherchées.

Dans cette étude on se propose d'étudier un matériau modèle constitué d'une matrice PMMA et de charge de silice de trois tailles différentes, pour lesquelles une étude approfondie de la granulométrie a été menée. Les nanocomposites sont préparés en voie fondu par extrusion/injection. On caractérise alors leurs propriétés en traction monotone et leur comportement rhéologique.

Les premiers résultats ont montrés que la dispersion des charges réalisée à l'aide d'un bain d'ultra-sons n'était pas suffisante. En revanche, lors de l'utilisation d'une sonde à ultra-sons nous avons pu mettre en évidence une amélioration significative de la dispersion qui promet des propriétés intéressantes pour de futures applications. L'affinité entre la silice et le PMMA n'est pas optimale et devra être améliorée. Dans cette optique, la fonctionnalisation des charges sera envisagée pour atteindre les propriétés désirées.

## **Références**

- [1] F. Chouit, O. Guellati, S. Boukhezar, A. Harat, M. Guerioune, and N. Badi, "Synthesis and characterization of HDPE / N-MWNT nanocomposite films," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, pp. 2–7, 2014.
- [2] H. S. Varol, M. A. Sánchez, H. Lu, J. E. Baio, C. Malm, N. Encinas, M. R. B. Mermet-Guyennet, N. Martzel, D. Bonn, M. Bonn, T. Weidner, E. H. G. Backus, and S. H. Parekh, "Multiscale effects of interfacial polymer confinement in silica nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 48, no. 21, pp. 7929–7937, 2015.

# P11: Understanding electrochemistry of binary alloys from knowledge of pure phases: the effect of the surface film measured by AESEC and Raman spectroscopy

PhD. Student Junsoo HAN, under supervision of K. Ogle and P. Volovitch  
Institut de Recherche de Chimie Paris, Chimie ParisTech, 11 rue P. et M. Curie 75005 Paris France  
[junsoo.han@chimie-paristech.fr](mailto:junsoo.han@chimie-paristech.fr)

The atomic emission spectroelectrochemistry (AESEC) was used to compare electrochemical response of Zn and Al dissolution rates from pure phases (Zn-22 wt% Al and Zn-68 wt% Al) with that of the pure metals. First tests were made at pH 12.8. The choice of alkaline pH was based on the fact that cathodic reactions during corrosion of Zn-based alloys lead to significant pH increase and in many industrial conditions the pH in confined zone can be very high. Raman spectroscopy was performed to verify which type of surface film has been formed during the corrosion reaction.

Fig. 1 shows the polarization behavior of pure phase samples during the linear sweep potential test. Total electrochemical current ( $j_e$ ) measured by a potentiostat and corresponding dissolution rates of Zn ( $j_{Zn}$ ) and Al ( $j_{Al}$ ) measured by ICP, expressed as dissolution currents using Faraday law, are shown. For the pure phase samples (Fig. 1(a) and (b)) three domains can be clearly distinguished in the anodic domain of polarization curve which are similar to the domains previously studied for commercial Zn-Al alloys [1].

The difference between the total current and the sum of the dissolution currents can be considered as the formation of surface films responsible for the complex electrochemical response of the materials. In order to identify which surface film has been formed at each potential domain, a fixed potential was applied during about 30 minutes and then measured by Raman spectroscopy. Raman spectrum shows that surfaces of the two phases are different even when it is not corroded. Zn22Al (Fig.2. (a)) contains mainly disordered Zn oxide ( $536\text{ cm}^{-1}$ ) and Zn68Al (Fi.2.(b)) contains mainly Fe-Al oxide. After applying constant potential, both phases showed the growth of Zn-O ( $438\text{ cm}^{-1}$ ) but still different type of surface film. This work is on process in to have an insight of electrochemistry of multi-phase alloy.

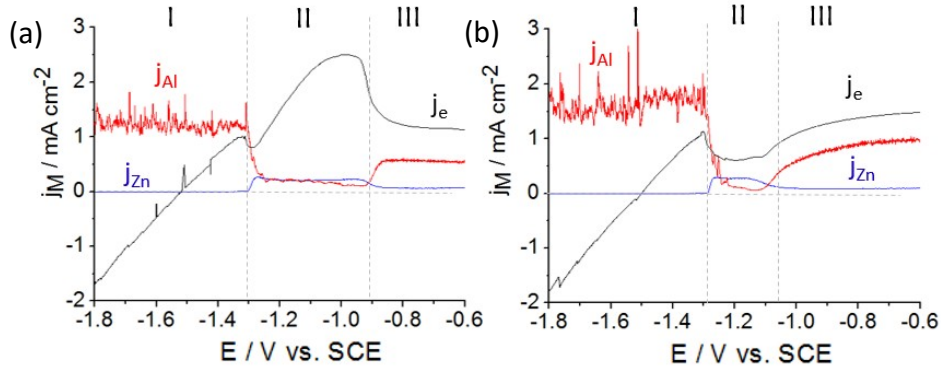


Fig. 1. Polarization curves of (a) Zn-22 wt%Al, (b) Zn-68 wt%Al pure phase binary alloys in 0.1M NaOH (pH 12.80) solution.

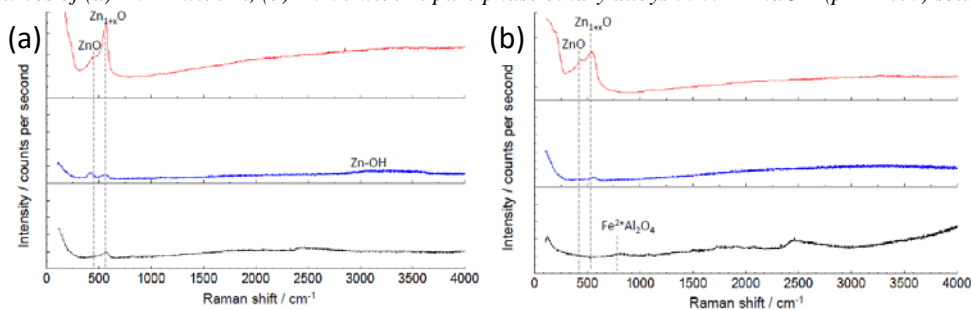


Fig. 2. Raman spectrum after applying constant potential: blue (Zn active potential) and red (Zn passive potential) of (a) Zn22Al and (b) Zn68Al. Black curves are reference spectrum of un-corroded Zn22Al and Zn68Al.

## References:

- [1] T.N.Vu, M. Mokaddem, P.Volovitch, K.Ogle, The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. 2. Al and Zn partial dissolution from 5% Al-Zn coatings, E. Acta. (2012) 130-138

## **P12 : ENSEMBLE DIDACTIQUE RAMAN : PRINCIPE ET APPLICATIONS**

P. NEY <sup>1-2</sup>, H. CHAYNES <sup>2</sup>, T. KAUFFMANN <sup>2</sup>, M. FONTANA <sup>2</sup>, P. BOURSON <sup>2</sup>, D. CHAPRON <sup>2</sup>

<sup>1</sup> DIDA CONCEPT – 50, rue de Metz – 54 580 Auboué

<sup>2</sup> LMOPS - Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes - EA 4423 - Université de Lorraine et Centrale-Supélec - 2, rue E. Belin 57070 Metz

Ce poster s'articule autour de 4 parties :

- Les objectifs et les thèmes abordés : étudier le rôle de différents éléments essentiels du montage, comprendre le principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman en réalisant par soi-même le montage et l'alignement optique, analyser les principes fondamentaux et d'aborder au travers de différents cas pratiques des applications de la Spectroscopie Raman.

- Un descriptif de la composition du Kit didactique

- Des exemples de mesures et de résultats obtenus : sur des polymères, avec des cristaux, des minéraux, des liquides ou encore des médicaments.

- Un descriptif d'un nouveau logiciel spécifiquement développé pour l'enseignement.

DIDA CONCEPT et le LMOPS ont collaboré pour le développement d'un nouvel outil pédagogique dédié à la Spectroscopie Raman. Nous souhaitons présenter un Poster (84cm x 119cm) illustrant ce transfert de savoir-faire vers l'Enseignement Supérieur.

# **P13 :Caractérisation de la polymérisation en macroémulsion du styrène par différentes méthodes optiques**

E. Dropsit<sup>1,3</sup>, D. Chapron<sup>1</sup>, P. Bourson<sup>1</sup>, S. Hoppe<sup>2</sup>, A. Durand<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LMOPS, EA 4223, Université de Lorraine, Metz, France  
LMOPS, EA 4223, Centrale-Supélec, Metz, France

<sup>2</sup> LRGP, UMR 7274, Université de Lorraine, Nancy, France  
LRGP, UMR 7274, CNRS, Nancy, France

<sup>3</sup> LCPM, UMR 7375, Université de Lorraine, Nancy, France  
LCPM, UMR 7375, CNRS, Nancy, France

\*elise.dropsit@univ-lorraine.fr

**Mots-clés:** polymérisation, émulsion, spectroscopie, Raman, absorption

Le développement de techniques de suivi in situ de réactions de polymérisation en émulsion est un véritable enjeu, motivé par le désir d'établir des relations entre structure, propriétés physico-chimiques et propriétés d'usage du latex final. Par ailleurs, ces techniques fournissent des informations sur les phénomènes chimiques et physico-chimiques mis en jeu qui contribuent à une meilleure compréhension. Nous avons montré dans des études récentes [1,2] que la spectroscopie Raman pouvait être une technique adaptée à cette problématique, de par sa simplicité de mise en œuvre (transportabilité, adaptabilité de l'appareillage, etc.), la performance de la mesure (temps d'acquisition de l'ordre de la seconde) et la richesse des informations fournies (de l'échelle moléculaire à celle du matériau).

L'objectif de cette présentation est montrer les différents apports des techniques optiques pour le suivi de réaction de polymérisation en émulsion : spectroscopie Raman in-situ et en temps réel et mesure de diffusion de la lumière par le milieu. Les données obtenues sont confrontées aux mesures par thermogravimétrie afin de démontrer leur pertinence et de confirmer la capacité de ces techniques pour le suivi de réaction de polymérisation en émulsion.

Par la suite, ces résultats expérimentaux seront comparés à des prédictions théoriques issues d'une modélisation numérique de notre procédé. Ce travail est réalisé en collaboration avec D. Meimaroglou, Maître de Conférence, LRGP (Nancy).

## **Références**

1. Chevrel, M.C. ; Hoppe, S. ; Falk, L. ; Brun, N. ; Chapron, D. ; Bourson, P. ; Durand, A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 16151-16156.
2. Brun, N. ; Youssef, I. ; Chevrel, M.C. ; Chapron, D. ; Schrauwen, C. ; Hoppe, S. ; Bourson, P. ; Durand, A. *J. Raman Spectrosc.*, 2013, 44, 909-915.

## P14 : Détermination du taux de réticulation de l'Éthylène Acétate de Vinyle (EVA) par spectroscopie Raman couplée à une analyse chimiométrique

Stéphane Ogier<sup>abcd</sup>, François-Xavier Valot<sup>abc</sup>, Patrice Bourson<sup>ab</sup>, Daniel Hermida Merino<sup>e</sup>, David Chapron<sup>a,b</sup>, Isabelle Royaud<sup>c</sup>, Marc Ponçot<sup>c</sup>, Marion Vite<sup>d</sup>, Manuel Hidalgo<sup>d</sup>

<sup>a</sup>LMOPS, Université de Lorraine, EA n°4423, 2 rue Edouard Belin, Metz, 57070, France

<sup>b</sup>LMOPS, Centrale-Supélec, 2 rue Edouard Belin, Metz, 57070, France

<sup>c</sup>IJL, Université de Lorraine, UMR 7198 CNRS, Parc de Saurupt, Nancy, 54011, France

<sup>d</sup>SOLLIA, Lab. commun CEA-ARKEMA, INES, 50 Av. du Lac Léman, Le Bourget du Lac, 73377, France

<sup>e</sup>ESRF, BM26b, 71 avenue des Martyrs, Grenoble, 38000, France

Avec une constante augmentation d'installations photovoltaïques (PV) dans le monde ainsi qu'une forte compétition des prix sur le marché, la durée de vie des panneaux PV devient un facteur clé. Parmi les éléments sensibles au vieillissement se trouve l'encapsulant. Placé autour des cellules, il a le rôle important de protection des cellules PV face aux agressions environnementales mais aussi de maintien face aux différences de dilatations thermiques des composants du module PV.

Le principal encapsulant employé dans les technologies actuelles est le copolymère Éthylène-co-Acétate de Vinyle (EVA) [1]. Dans le but de prolonger sa durée de vie, l'EVA est réticulé à l'aide de peroxydes afin de créer des liaisons chimiques structurantes lors de la phase de lamination (procédé thermique sous pression permettant la formation du module). De plus, cette réticulation permet aussi de limiter le fluage du matériau. Connaître le taux de réticulation est donc primordial lors de la caractérisation du module final. Pour cela, différentes méthodes existent [2-3] mais restent cependant toutes destructives, initiant ainsi une étude par spectroscopie Raman.

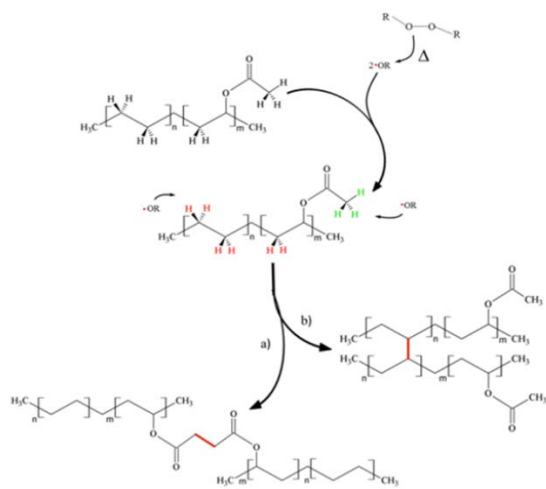


Figure 1. Processus de réticulation des chaînes polymères EVA par ajout d'un peroxyde [4]

Les premiers résultats ont démontré qu'il était difficile de déterminer le taux de réticulation par simple analyse des spectres Raman dû à leur faible variation. Cependant, il est possible d'évaluer ce taux grâce à l'analyse chimiométrique par régression des moindres carrés partiels (PLS-R) entre les spectres des groupements  $-CH_x$  (compris entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) couplée aux mesures rhéologiques du  $\text{Tan } \delta$ . En effet, lors de la réticulation, les groupements méthyles de l'Acétate de Vinyle ( $-CH_3$ ) mais également les groupements  $-CH_2-$  de l'Éthylène sont pontés entre eux, faisant ainsi varier légèrement les spectres Raman (cf. Figure 1 [4]). De plus la valeur de  $\text{Tan } \delta$  est employée comme mesure de référence pour la détermination du taux de réticulation [5].

Au final, cette démarche s'inscrit dans l'amélioration du processus de contrôle qualité. Elle présente l'avantage d'être rapide, non destructive et pouvant être directement installée en sortie de ligne de production des modules PV.

**Ce projet a bénéficié d'une aide de l'Etat au titre du programme d'Investissements d'avenir portant la référence ANR-10-ITE-0003.**

[1] M. Kempe, *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 85–90, 2011.

[2] C. Hirschl *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 116, pp. 203–218, Sep. 2013.

[3] J. L. Valentin *et al.*, *Macromolecules*, vol. 41, no. 13, pp. 4717–4729, Jul. 2008.

[4] C. Peike *et al.*, *Open J. Renew. Energy Sustain. Dev.*, vol. 1, no. 1, pp. 14–21, Feb. 2014.

[5] L. Mullins, *J. Polym. Sci.*, vol. 19, no. 92, pp. 225–236, Feb. 1956.

# P14 : Couplage de la spectroscopie Raman et de l'analyse multivariée pour l'analyse de la transition de phase solide-liquide

Mario Marchetti\*\*\*, Patrice Bourson\*\* et Marc Fontana\*\*

\* Cerema - DTer Est - Laboratoire de Nancy, Tomblaine (France)

\*\* LMOPS/CentraleSupélec/Université de Lorraine, Metz (France)

Les matériaux à changement de phase (MCP) sont employés dans une large variété de domaines domestiques et industriels, du transport de denrées alimentaires au secteur médical, du bâtiment tertiaire et individuel aux infrastructures de transport. Ces MCP sont des solutions aqueuses salines, des paraffines, ou encore des acides gras.

Des recherches antérieures avaient été entreprises pour utiliser la spectroscopie Raman afin de mettre en évidence la transition de phase solide-liquide. Cette approche reposait sur l'existence de variations significatives dans la signature Raman. Elle consistait alors à établir soit un rapport d'intensités de pics associés à des vibrations de liaisons chimiques représentatives de cette transition de phase, soit celui d'aires de pics afin d'être moins affecté par des décalages de pics suite aux contraintes thermiques ou mécaniques auxquelles le MCP pourrait être soumis. Cette solution pourrait être considérée comme subjective. D'autre part, plusieurs difficultés pourraient compromettre sa mise en œuvre, comme des variations de la ligne de base, une fluorescence, ou tout simplement une signature spectrale bruitée.

Dès lors, des recherches ont été entreprises pour évaluer le bénéfice de l'utilisation de l'analyse en composantes principales (ACP), et de la résolution multiples de courbes (MCR) pour l'identification de cette transition de phase solide-liquide. Les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un Kaiser RNX-1 avec un laser à 532 nm, et des temps d'acquisition de 2 s. Le MCP a été placé dans une cellule thermo-micrométrique Linkam pour couvrir la plage de température souhaitée. Aucun traitement spécifique n'a été effectué sur les spectres Raman collectés en dehors d'une normalisation par rapport à l'aire, et seul le choix de la plage spectrale a réduit le nombre de variables. Les résultats, illustrés en Figure 1, ont indiqué une identification claire de cette transition de phase tant au niveau de l'ACP que de la MCR. Cette approche a été validée à la fois pour un acide gras et pour des paraffines.

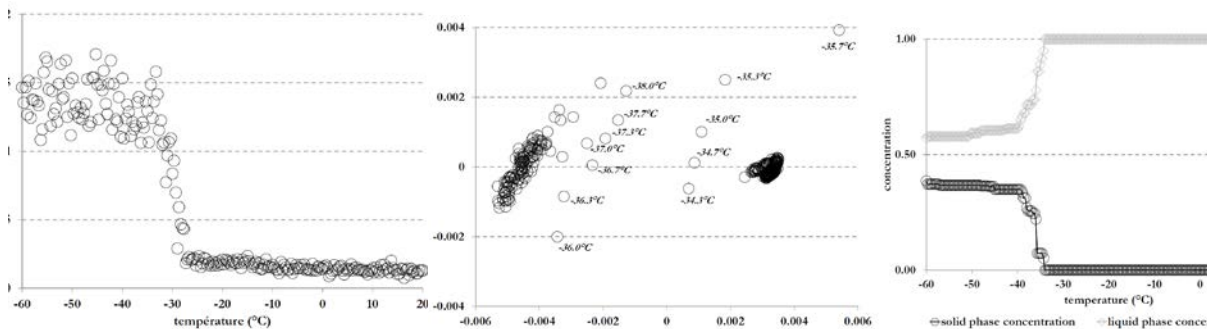


Figure 1 : comparaison de l'identification de la température de transition de phase liquide-solide par ratio de bandes spectrales (a), ACP (b) et MCR (c) sur des spectres Raman