



**ACTES DU DEUXIEME COLLOQUE INTERNATIONAL SUR
LA NANOTECHNOLOGIE
PROCEEDINGS OF THE SECOND NANOTECHNOLOGY
INTERNATIONAL COLLOQUIUM**

NanoMADA 2022

"Les nanoscience et nanotechnologies au service du développement durable"

18-19 Octobre 2022

ACADEMIE MALAGASY TSIMBAZAZA Antananarivo - MADAGASCAR



032 11 792 24

www.instn.mg/nanomada2022

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
I. LES DISCOURS D'OUVERTURE	3
II. PROGRAMME DU COLLOQUE INTERNATIONAL	1
III. LE COMITE SCIENTIFIQUE	6
III.1. COMITE DE LECTURE :	7
III.2. PARTICIPANTS (22 communications)	7
IV. LES COMMUNICATIONS ORALES	8
IV.1. GUEST SPEAKERS	9
IV.1.1. The CORANANO (COmmission Raoelina Andriambololona pour la Nanotechnologie)	9
IV.1.2. Nanotechnologies : a mandatory tool at nanoscale	20
IV.1.3. The Role of Science and Technology in Fighting the Pandemic: Prevention and Control	29
IV.1.4. Ion Beam Techniques for Materials Analysis	41
IV.2. NANOSCIENCES ET NANOTECHNOLOGIES	54
IV.2.1. Mineral analysis and its extraction process of ilmenite from Madagascar	54
IV.2.2. Greffage de nanoparticules de TiO ₂ anatase à la surface des argiles Malagasy par le procédé sol-gel	63
IV.2.3. Nanopore genomic sequencing for Mycobacterium tuberculosis drug susceptibility testing in Madagascar	71
IV.2.4. Nano-Structured PolyAmic Acid Membranes for Anti-Microbially Enhanced Water Treatment	76
IV.2.5. Elemental profile of seeds treated with a macronutrient nanofertilizer	80
IV.2.6. Corrections To Maxwell-Boltzmann Ideal Gas Model from a Ne Quantum Phase Space Approach ..	87
IV.2.7. TiO ₂ Anatase nanoparticles for photocatalysis: application to the degradation of organic pollutants in water.	91
IV.2.8. Water resources characteristics of Ihosy- Ranotsara plain, south of Madagascar in ten years of observation	93
IV.2.9. Traffic Effects of Iarivo Ring Road on air quality at Micro-Scale Level, for a residential area in Ravitoto, Antananarivo	98
IV.2.10. Sediment load assessment of Ikopa River, in the plain of Antananarivo: preliminary results	106
IV.2.11. Synthesis of Silver Nanoparticles by Artemisia Annua (Madagascar), characterization and Antibacterial activity	109
IV.2.12. Localized Surface Plasmon Resonance and the determination of silver nanoparticles sizes from UV-Visible Spectroscopy	118
IV.2.13. Valorisation des matériaux de construction locaux pour la construction des salles d'imagerie à rayons X	129
IV.2.14. Artemesia Annua Stems a ne sustainable source for cellulosic materials : Production and characterization of cellulose microfibers and nanocrystals	137
V. PHOTOS ET MEDIAS	146

INTRODUCTION

Le développement de la Nanoscience à Madagascar a été planifié depuis 5 ans grâce aux différents partenaires internationaux comme la MINATEC, l'association LA PUYA pour leurs appuis techniques et aussi l'Université LE MANS en termes de formation en nanotechnologie.

L'évènement NanoMADA vise à rassembler des scientifiques universitaires, des chercheurs et des sommités scientifiques pour échanger et partager leurs expériences et leurs résultats de recherche sur tous les aspects des nanosciences et des nanotechnologies.

Plusieurs thématiques ont été abordées durant les différentes présentations des colloquants venant de différents pays tels que Madagascar, Afrique du Sud, Chine, Inde, Pakistan et France : synthèse et architecture des Nanomatériaux, nanomatériaux et leurs applications en chimie et catalyseurs, nanomatériaux pour l'Energie, le stockage d'Energie et l'Environnement, nanobiotechnologie et nanomédecine durant le 2ème Colloque International Hybride sur les nanosciences et nanotechnologies au service du développement durable (NanoMADA 2022) les 18 et 19 octobre 2022 à Antananarivo, Madagascar.

Sous le patronage de Madame le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, Pr ASSOUMACOU Elia Béatrice, l'évènement s'est déroulé en hybride (sur site/en ligne) sous le thème : **"Les nanosciences et nanotechnologies au service du développement durable"**.

Riches en échanges, l'évènement a parfaitement cadré la stratégie nationale de la recherche scientifique qui privilégie l'innovation et le partenariat.

I. LES DISCOURS D'OUVERTURE

Monsieur le Représentant du SCAC de la Coopération française,
Monsieur le Président de l'Académie malagasy,
Monsieur le Président Exécutif de la CORANANO,
Monsieur le Directeur Général de l'Institut National des Sciences
et Techniques Nucléaires,
Chers partenaires scientifiques, Chers participants,
Excellences, Mesdames et Messieurs, en vos rangs protocolaires
respectifs,

Les chercheurs vont se pencher sur une question très pointue au
niveau de la Recherche pour lequel Madagascar a des atouts et
des potentiels non négligeables, en termes de matériaux qui
peuvent être utilisés par la Nanotechnologie. Nous avons
également des compétences qui se sont développées au cours
de ces dernières années.

Je tiens à remercier nos amis partenaires de la MINATEC et
l'association LA PUYA qui n'a cessé d'apporter son appui
technique depuis la signature de la première convention de
partenariat il y a cinq ans, au cours de laquelle a été planifié le
développement de la NANOSCIENCE à Madagascar. Mes
remerciements vont aussi à l'Université LE MANS qui contribue à
la formation de nos chercheurs dans le domaine de la
nanotechnologie, dans le cadre des projets ADESFA et ERASMUS.
Ensuite, dans le cadre de notre partenariat avec l'Afrique du Sud,
la nanotechnologie fait partie des priorités des domaines
d'activités qui sont développées.

Il y a cinq ans, il nous était apparu évident que la constitution de
capacités, l'acquisition d'une masse critique de spécialistes
devenaient une urgence pour Madagascar.

En outre, nos laboratoires à l'Institut National des Sciences et des
Techniques Nucléaires (INSTN) doivent être améliorés et les
équipements devront être aux normes, notamment avec la
construction d'une « salle propre » appropriée aux
manipulations délicates de la nanotechnologie, au service de la
Recherche dans les secteurs tels que l'agriculture, l'eau, la santé,
les énergies renouvelables.

Je tiens à remercier tous les colloquants, pour le partage des
connaissances, pour la contribution effective au développement
de la Nanoscience à Madagascar et au sein de la communauté
scientifique internationale.

J'ose espérer qu'à l'issue de ce premier colloque international
sur la Nanotechnologie, les orientations seront davantage plus
claires pour nous, pour pouvoir aller de l'avant.

Cet événement NanoMADA 2022 cadre tout à fait avec la
Stratégie Nationale de la Recherche Scientifique, dans laquelle
nous privilégions l'innovation et le partenariat.

Nous devons parvenir à obtenir des résultats de recherche ayant
des impacts directs sur la vie de tous les jours.



Pr. Assoumacou Elia Béatrice
Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Nous vivons à l'ère où la nanotechnologie est très présente,
l'exemple le plus proche est certainement l'apparition sur le

marché de téléphones avec nano puce, de nanotextiles anti-
tâches, de nanhuiles anticholesterol, etc.

Nous savons que :

- Dans le domaine de la santé, la Science prospecte les
nanomédicaments plus efficaces pour traiter le cancer
 - Les techniques de l'information et de la communication
avec des appareils nettement plus performants, les matériaux de
structures dotés de propriétés améliorées et originales.
- Tout ceci pour vous confirmer que la Recherche est sans conteste
le "levier du développement" par les innovations et créations
qu'elle apporte et qui révolutionnent notre mode de vie. +
Cet événement NanoMADA marque notre entrée dans l'ère de la
révolution scientifique et technologique du 21^{ème} siècle.
Nous avons tous une part de responsabilité pour que la
Recherche puisse répondre pleinement à nos besoins.

Je remercie tous les partenaires de ce vaste projet de
Nanosciences, MINATEC, MINTEK, l'Université LE MANS venant
de pays amis et de Madagascar. Je ne saurais oublier l'appui
financier du SCAC de la Coopération Française qui a donné son
accord de principe pour la prise en charge de la publication des
Actes du Colloque International sur les Nanotechnologies.

J'adresse mes plus vives félicitations au comité d'organisation
conduit par l'INSTN-Madagascar et lui souhaite plein succès dans
la réalisation du colloque international sur les nanotechnologies.

Je déclare ouvert le deuxième Colloque International
NanoMADA 2022

Excellences, Mesdames et Messieurs, je vous remercie de votre
aimable attention.



Pr. Joel RAJAABELISON

**Directeur Général de l'Institut National des Sciences et
Techniques Nucléaires**

Monsieur le Directeur Général de la Recherche Scientifique,
représentant Madame le Ministre de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche Scientifique,
Monsieur le Président de l'Académie Malagasy,
Monsieur le Président Exécutif de la CORANANO,
Mesdames et Messieurs les Guest speakers et participants
Excellences Mesdames et Messieurs en vos rang protocolaires
respectifs

Mes premiers mots sont des mots de remerciements et de
gratitude. Merci à Madame le Ministre de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche Scientifique, Pr ASSOUMACOU
Elia Béatrice qui a délégué son Directeur Général de la
Recherche Scientifique, Pr RAMANANKIERANA Heriniaina.
Ma Sincère gratitude à Monsieur le Président de l'Académie
Malagasy, Pr RAJAOSON François.

Toute ma reconnaissance à Monsieur le Président Exécutif et
fondateur de la CORANANO, Pr RAOELINA
ANDRIAMBOLOLONA qui est l'initiateur de la
NANOTECHNOLOGIE à Madagascar.

Les intérêts de la Nanotechnologie sont multiples. De par sa
definition, nano signifie "nain", c'est-à-dire "petit". Un
nanomètre fait 10⁻⁹mètre, un milliard de fois plus petit qu'un
mètre. Un nano matériau est donc 50 000 fois plus petit qu'un
mètre.

La Nanotechnologie a des applications dans plusieurs
disciplines : la nanobiologie, les nanomatériaux, la nano
electronique avec les supraconducteurs

A titre d'exemples:

Les Nanomédicaments contre le cancer.

Les Nanoparticule d'Ag (Argent colloïdal) comme anti-
bactérien et cicatrisant.

Les Nanoparticules de Ti O₂ :

Elles Nettoient les vitres sans savon, sans detergent et sans
laisser de trace sur les vitres après séchage

Elles sont à l'origine des films ou feuilles de plastique pour
conserver les aliments : ils ralentissent la penetration des
molecules d'oxygène (anaérobiques)

Les Nanoparticules de céramique dans les peintures de
voitures : ils les rendent plus résistantes, plus légères, plus
minces que les fibres de verre.

Elles entrent dans la confection de gilets pare-balle plus
légers, plus souples et plus minces

Elles sont à l'origine des écrans extraminces et souples de TV
et ordinateurs.

Quant aux COLLOQUANTS : Ils sont au total au nombre de 24
dont : 7 guest speakers (hauts responsables scientifiques
ayant une certaine notoriété dans leur domaine) et 17
conférenciers provenant de plusieurs pays: la France, la Chine,
l'Inde, le Pakistan, l'Afrique du Sud, la Tunisie, et bien sûr
Madagascar

Cette diversité contribuera à l'enrichissement des
connaissances dans le domaine de la Nanotechnologie.

Je termine en souhaitant bon travail à tous et meilleurs vœux
de succès à ce deuxième Colloque International NanoMADA!



Pr. François Rajaoson
PRESIDENT DE L'ACADEMIE MALAGASY

Madame le Ministre de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique,
Monsieur le Représentant du SCAC de l'Ambassade
de France,
Monsieur le Président de la CO.RA.NA.NO.,
Monsieur le Directeur Général de l'Institut National
des Sciences et Techniques Nucléaires,
Honorables invités,
Mesdames et Messieurs

C'est avec plaisir que je prends aujourd'hui la parole
en tant que Président de l'Académie malagasy qui
héberge cet important évènement. Ce dernier est
important à double titre. Tout d'abord, c'est un
honneur pour l'Académie d'héberger un Colloque
international de cette envergure. Mais en plus,
l'Institut National des Sciences et Techniques
Nucléaires n'est pas une institution étrangère à
l'Académie car les membres de cet institut
participent activement à la plupart des activités de
ladite académie, dans presque toutes les sections.

C'est sans doute la raison pour laquelle l'INSTN-
Madagascar a organisé le 09 septembre 2022, dans
le cadre de la célébration de son 30ème anniversaire,
une matinée dédiée à la collaboration entre cet
institut et l'Académie malagasy.

La nanotechnologie n'est plus vraiment un mythe
pour le commun des mortels, car nous voyons déjà
apparaître ses applications dans la vie de tous les
jours, ne serait-ce que les nanopuces de nos
téléphones portables. J'éviterai toutefois de me
laisser aller à donner d'autres exemples d'un
domaine qui n'est pas le mien. Je laisse le soin à vous
les spécialistes présents de nous donner de plus
amples détails et de nous émerveiller avec vos
découvertes et innovations originales qui ont trait
aux nanosciences et nanotechnologies.

Je réitère mes félicitations à l'INSTN-Madagascar
pour son 30ème anniversaire et remercie son
Directeur Général, le Professeur RAJOBELISON Joël,
de m'avoir invité à cette manifestation et donné
l'occasion de m'exprimer devant cet auguste
assemblée.

Par ailleurs, je tiens à rendre un hommage particulier
à Monsieur le Professeur RAOELINA
ANDRIAMBOLOLONA, Président Exécutif de la
CO.RA.NA.NO., qui est l'initiateur de la
nanotechnologie à Madagascar.

A tous, chercheurs étrangers et nationaux, je vous
souhaite plein succès pour ce Colloque International.
En cette période de crise, nous attendons beaucoup
des chercheurs et souhaitons vivement que les
résultats de vos recherches nous apportent la
solution à tous nos problèmes !

Mesdames et Messieurs, je vous remercie

II. PROGRAMME DU COLLOQUE INTERNATIONAL



AGENDA

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022
 Malagasy Academy (AcNALS), Tsimbazaza, Antananarivo, Madagascar
18 to 19 october 2022
Antananarivo time = GMT+3

Tuesday, 18 october, 2022 Session 1 : 09h00-12h30 Moderator : Pr. Naivo Rabesiranana		
Antananarivo time	Topic	Presenters
09h-09h30	Welcome Speech and Opening	Pr. Joel Rajaobelison Director General <i>INSTN-Madagascar</i> Pr. François Rajaoson President <i>Malagasy Academy</i> Pr. Elia Béatrice Assoumacou Minister of the Higher Education and Scientific Research or her representative
09h30-09h50	The CORANANO (COMmission Raoelina Andriambololona pour la Nanotechnologie)	Pr. Raoelina Andriambololona <i>Guest Speaker</i> Executive President <i>CORANANO, Madagascar</i>
09h50-10h10	La caractérisation physique et chimique en nanotechnologies : un outil incontournable à l'échelle nanométrique	Dr. Amal Chabli <i>Guest Speaker</i> Director of Research in Material Characterization <i>CEA, LITEN, France</i>
10h10-10h25	Experimental analysis of the efficiency of solar cell using down-conversion glass and glass ceramic layers based on 70SiO_2 - 30HfO_2 doped $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Dr. Lamyae Oulmaati <i>National School of Applied Sciences of Tangier, Abdelmalek</i>
10h25-10h40	Pattern Analysis of Black Sand Ilmenite Deposits from Madagascar	Mr. Andry-Zo Randrianantoandro <i>INSTN-Madagascar</i>
10h40-10h55	Global Q&A	

10h55-11h10	Sediment load assessment of Ikopa River, in the plain of Antananarivo: preliminary results	Ramanantoanina Silvère Tsaravola INSTN-Madagascar
11h10-11h25	Traffic effects of Iarivo Ring Road on air quality at micro-scale level, for a residential area in Ravitoto, Antananarivo	Manovantsoatsiferana Harinoely INSTN-Madagascar
11h25-11h40	Artemisia annua Stems a New Sustainable Source for Cellulosic Materials: Production and Characterization of Cellulose Microfibers and Nanocrystal	Dr. Heriarivelo Risite Université de Toliara, Madagascar
11h40-11h55	Greffage de nanoparticules de TiO2 anatase à la surface des argiles Malagasy par le procédé sol-gel	Dr. HDR Mahandrimanana Andrianainarivelo Mention Procédés et Ecologie Industrielles, Facultés des sciences, Université d'Antananarivo
11h55-12h10	Global Q&A	
12h10-13h30	BREAK	
Tuesday, 18 october, 2022 Session 2 : 13h30-16h10 Moderator : Dr. Zafimanjato Joseph Lucien Radaorolala		
13h30-13h45	Water resource characteristics of Ihosy Ranotsara plain, south of Madagascar in ten years of observation.	Dr. Falintsoa F. A. Razafitsalama INSTN-Madagascar
13h45-14h00	Valorisation des matériaux de construction locaux pour la construction des salles d'imagerie à rayons X	Dr. Mbolatiana Anjarasoa Luc Ralaivelo INSTN-Madagascar
14h00-14h20	Enhanced electromagnetic wave absorption properties integrating diverse loss mechanism of 3D porous Ni/NiO microspheres.	Pr. Tingkai Zhao Guest Speaker NPU-NCP Joint International Research Center on Advanced Nanomaterials & Defects Engineering, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China
14h20-14h35	Nanoparticules de TiO2 Anatase pour la photocatalyse : application à la décomposition des polluants organiques dans l'eau.	Dr. Christian Andriamiadamanana Mention Procédés et Ecologie Industrielles, Facultés des sciences, Université d'Antananarivo
14h35-14h50	Global Q&A	
		Pr. Lucky Sikhwiwhilu

14h50-15h10	The role of Nanoscience and Nanotechnology in Fighting the Pandemic	Guest Speaker Head & Director DSI/Mintek Nanotechnology Innovation Centre-Advanced Materials Division Mintek, Johannesburg South Africa
15h10-15h25	Utilisation de nanoparticules lipidiques en Vaccinologie pour protéger et délivrer des antigènes	Dr. Hanitra Clara Rakotonirina Département Recherche et Contrôle Qualité, Institut Malgache des Vaccins Vétérinaires, Madagascar
15h25-15h40	Nanopore genomic sequencing for Mycobacterium tuberculosis drug susceptibility testing in Madagascar	Dr. Niaina Rakotosamimanana Institut Pasteur de Madagascar, The American Society for Microbiology, Madagascar
15h40-15h55	Miraculous effects of herb, praised from ancient vedas to control intellectual decision sequence: formulation development on nano molecular diffusion patches	Dr. Rakesh Das Department of Pharmacy Practice, College of Pharmacy, Dayanand Sagar University, Kumarswamy layout, Bangalore, Karnataka; India
15h55-16h10	Global Q&A	

Wednesday, 19 October, 2022 09h00-12h00 Moderator : Pr. Solofoarisina Wilfrid Chrysante		
Antananarivo time	Topic	Presenters
09h-09h15	Corrections to Maxwell-Boltzmann ideal gas model from a new quantum phase space approach	Mr. Manjakamanana Rivo Herivola Ravelonjato INSTN-Madagascar
09h15-09h35	Ion beam techniques for materials analysis	Dr. Ishaq Ahmad Guest Speaker Professor and Director General, Center of Excellence in Physics National Center for Physics, Pakistan Chief Scientific Investigator (CSI), CRP-G42008, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria
09h35-09h50	Nano-Structured Membranes for Anti-Microbially Enhanced Water Treatment	Dr. Naumih Noah School of Pharmacy and Health Sciences, United States International University-Africa

09h50-10h05	Nanofertilizers for sustainable agriculture: Synthesis, characterization, and application as a germinating agent	Dr. Karen Cloete <i>UNESCO-UNISA Africa Chair in Nanosciences and Nanotechnology, University of South Africa</i>
10h05-10h20	Global Q&A	
10h20-10h40	Title to be determined	Pr. Alain Gibaud <i>Guest Speaker</i> Université du Mans, France
10h40-11h00	Title to be determined	Pr. Adel Trabelsi <i>Guest Speaker</i> University of Tunis-El Manar, Director General of the Centre National des Sciences et Technologies Nucléaires (CNSTN), Tunisia
11h00-11h15	Green Synthesis of Silver Nanoparticles using Artemisia annua from Madagascar	Ms. Sambatra Ranaivoson <i>INSTN-Madagascar</i>
11h15-11h30	Surface Plasmon Resonance and the determination of silver nanoparticles size distribution from UV-visible Spectroscopy	Dr. Ravo Tokiniaina Ranaivoson <i>INSTN-Madagascar</i>
11h30-12h00	Closing Address	



III. LE COMITE SCIENTIFIQUE



NanoMada 2022

"Les nanosciences et nanotechnologies au service du développement durable"

III.1. COMITE DE LECTURE :

- International : Prof. Alain GIBAUD, Prof. Raymond CAMPAGNOLO, Prof. Ishaq AHMAD
- National : Prof. RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, Prof. Joël RAJAOBELISON, Prof. Naivo RABESIRANANA

III.2. PARTICIPANTS (22 communications)

- Conférencier-Invités (5)
 1. Dr. Amal Chabli (CEA, LITEN, France)
 2. Dr. Ishaq Ahmad (Center of Excellence in Physics National Center for Physics, Pakistan)
 3. Prof. Dr. Tingkai Zhao (Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)
 4. Prof. Lucky SIKHWIVHILU (DSI/Mintek)
 5. Prof. Adel TRABELSI (University of Tunis-El Manar, Tunisia)
- Conférenciers inscrits (12):
 1. Niaina Rakotosamimanana (Institut Pasteur de Madagascar, The American Society for Microbiology)
 2. Naumih Noah (United States International University-Africa)
 3. Christian Andriamiadamanana (Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo)
 4. Sambatra Rosa Ranaivoson (University of South Africa)
 5. Dr Rakesh Das (College of Pharmacy, Dayanand Sagar University, Kumarswamy layout, Bangalore, Karnataka; INDIA)
 6. Mahandrimanana Andrianainarivelo (Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo)
 7. Lamyae Oulmaati (National School of Applied Sciences of Tangier, Abdelmalek, Maroc)
 8. Hanitra Clara Rakotonirina (Institut Malgache des Vaccins Vétérinaires)
 9. Ravo Tokiniaina RANAIVOSON (INSTN-Madagascar)
 10. Karen Cloete (UNESCO-UNISA Africa Chair in Nanosciences and Nanotechnology)
 11. Andry-Zo Randrianantoandro (INSTN-Madagascar)
 12. Heriarivelo Risite (Université de Toliary)
- Pre-conferenciers (5)
 1. Rivo Herivola Manjakamanana Ravelonjato (INSTN-Madagascar)
 2. Falintsoa F.A. Razafintsalama (INSTN-Madagascar)
 3. Mbolatiana Anjarasoana Luc Ralaivelo (INSTN-Madagascar)
 4. Manovantsoatsiferana Harinoely (INSTN-Madagascar)
 5. Silvere Tsaravola Ramanantoanina (INSTN-Madagascar)

IV. LES COMMUNICATIONS ORALES



IV.1. GUEST SPEAKERS

IV.1.1. The CORANANO (COmmission Raelina Andriambololona pour la Nanotechnologie)

Pr. RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA

Président Exécutif de la CORANANO

Fondateur et Directeur Général de l'INSTN-Madagascar (1992-2017)



2^{ème} Colloque International Hybride sur les nanosciences et nanotechnologies au service du développement durable
NanoMADA 2022

LA CORANANO

COmmission **R**aelina **A**ndriambololona pour la **NANO**technologie -Madagascar

Présentés par : Pr. Raelina Andriambololona
Président exécutif de la CORANANO
Fondateur et premier Directeur Général de l'INSTN-Madagascar

18 octobre 2022
Académie Nationale des Arts, des Lettres et des Sciences
Tsimbazaza, Antananarivo MADAGASCAR

PLAN

- ☐ La Nanotechnologie et son importance
- ☐ La CORANANO
- ☐ Les activités déjà réalisées par la CORANANO
- ☐ Perspectives en Nanotechnologie pour Madagascar

LA NANOTECHNOLOGIE ET SON IMPORTANCE

Nanoscience: Etude des propriétés et du comportement de la matière à l'échelle nanométrique : $1\text{nm} = 0,000\ 000\ 001\text{ m}$ (1 milliardième de mètre)

Nanotechnologie: Ensemble des technologies liées aux nanosciences et à leurs applications.

Nanoparticule: particule dont les trois dimensions sont nanométriques. Le diamètre nominal d'une nanoparticule est de l'ordre de 1 à 100 nm.

Nano-objet: objet dont l'un au moins des trois dimensions est nanométrique.

-Nanoparticules : particules dont les trois dimensions sont nanométriques.

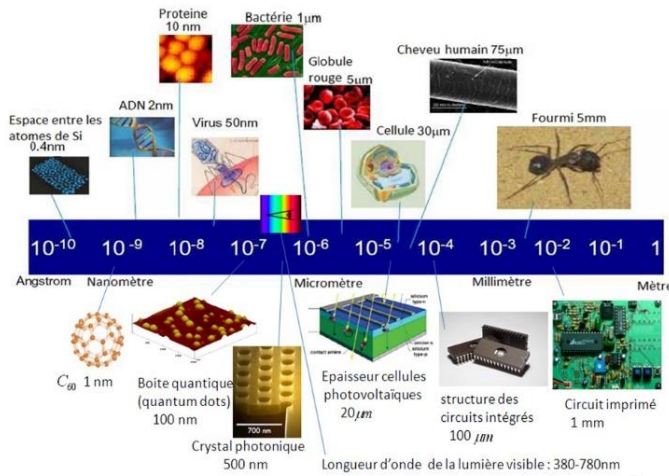
-Nanofibres : fibres dont les deux dimensions sont nanométriques : nanofils, nanotubes, nanotiges.

-Nanoplaques : plaques dont une seule dimension est nanométrique : film mince, feuillets.

Nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être des nano-objets ou de manière plus générale un assemblage structuré de nano-objets. Ils peuvent être d'origine naturelle ou artificielle.

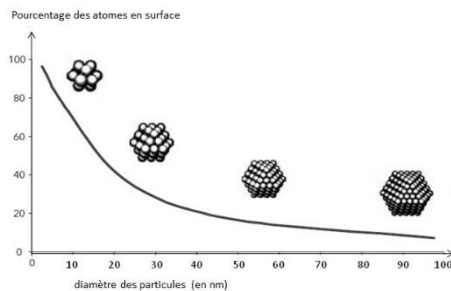
NANOMATERIAUX



Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1

Avantage des nanomatériaux

Plus la taille est petite, plus la proportion des atomes présents en surface est élevée : une masse donnée de nanomatériau possède une plus grande réactivité que la même masse constituée de particules de plus grande dimension.



Les grandes réactivités des nanoparticules combinées aux effets quantiques donnent aux nanomatériaux des propriétés physico-chimiques (mécaniques, électriques, magnétiques, optiques, chimiques, thermiques) particulières.



LA CORANANO

CREATION ET STATUT

Le statut de la Commission Raelina Andriambololona pour la NANOTEchnologie à Madagascar, dont le sigle est CORANANO, est basé sur l'arrêté ministériel N° 29108/2013- MESupRES du 27 Septembre 2013. Elle a été créée suite au besoin ressenti par le Ministère pour étudier et pour préparer la mise en place d'un laboratoire de recherche et de production en nanoscience et en nanotechnologie dans la perspective d'un Projet National sur la Nanotechnologie à Madagascar,

Dans la **Déclaration dite « de Tsimbazaza, Antananarivo, Madagascar du 9 novembre 2013 sur la nanotechnologie »**, figure une résolution prise lors du premier Atelier National sur la Nanotechnologie organisé les 8 et 9 Novembre 2013 à l'Académie Nationale des Arts, des Lettres et des Sciences de Tsimbazaza. **Les participants ont proposé à l'unanimité que l'arrêté ministériel concernant le statut et la création de la CORANANO soit transformé en décret pour l'institutionnaliser et la pérenniser lui permettant ainsi de se doter de moyens juridiques, administratifs et financiers adéquats pour sa mission.**

8



Arrêté n° 23 108/2013-MESupReS
Modifiant l'Arrêté n° 6221/2013 MESupRES du 21 mars 2013
instituant la création d'une commission d'Etudes et de Préparation
pour la création d'un laboratoire de nanosciences et de
nanotechnologies au sein de l'Institut National des Sciences et
Techniques Nucléaires.

Le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique,

Vu la Constitution ;
Vu la loi n° 2011-014 du 28 décembre 2011 portant insertion dans l'ordonnancement juridique interne de la Feuille de Route, signée par les acteurs politiques malgaches, le 17 septembre 2011 ;
Vu le décret n° 2011-653 du 28 octobre 2011 portant nomination du Premier Ministre, chef du Gouvernement de transition d'Union Nationale ;
Vu le décret n° 2011-687 du 21 novembre 2011, modifié par les décrets 2012-495 du 13 avril 2012 et 2012-496 du 13 avril 2012, n° 2013-635 du 28 août 2013, n° 2013-662 et n° 2013-663 du 04 septembre 2013, portant nomination des membres du Gouvernement de Transition d'Unité Nationale ;
Vu le décret n° 92-869 du 30 septembre 1992 portant création de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN) ;
Vu le décret n° 2012-825 du 18 septembre 2012 modifiant et complétant certaines dispositions du décret n° 2009-574 du 08 mai 2009 complant le décret n° 2010-0194 du 08 avril 2010 fixant les attributions du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique ainsi que l'organisation générale de son Ministère ;
Vu l'Arrêté n° 6221/2013 MESupRES du 21 mars 2013 instituant la création d'une commission d'Etudes et de Préparation pour la création d'un laboratoire de nanosciences et de nanotechnologies au sein de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires ;
Considérant les propositions de collaboration et d'appui technique et technologique faites par le Consortium MINATEC Nanolab de Grenoble en vue d'apporter son soutien technique à la création d'un laboratoire de recherche, d'enseignement et de production dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies ;

ARRETE :

Article premier : En vue de créer le laboratoire de nanosciences et de nanotechnologies au sein de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, il est institué une commission, **COMMISSION RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA pour la NANOTECHNOLOGIE**, dénommée **CORANANO**, chargée de la gestion administrative, scientifique et technique, des études, de la formation, des recherches, de la conception et des applications de la nanotechnologie à Madagascar

Art 8 : Le Président d'honneur ou le Président Exécutif, ou son représentant dûment mandaté, conduit les réunions de la CORANANO.

Le secrétariat de la Commission assure le rôle qui lui est dévolu.

Le procès-verbal ou rapport de séance, lequel, après avoir été validé par les membres présents, suite à un tour de consultation, sera adressé aux destinataires suivants :

- Le Ministre chargé de la Recherche Scientifique,
- La Direction Générale du Consortium MINATEC Nanolab.

Art 9 : Tous les procès-verbaux ou rapports de séance seront consignés dans un registre spécial tenu à disposition en permanence au siège de l'INSTN.

Art 10 : Il n'est prévu lors de la création de la CORANANO aucune rémunération de droit à ses membres. Toutefois, en fonction du travail requis, par tout un chacun, des indemnités pourraient être allouées spécialement, conformément au Programme de Travail annuel de l'INSTN qui aura reçu l'accord du Ministre chargé de la Recherche Scientifique.

Art 11 : Toutes dispositions contraires au présent arrêté sont et demeurent abrogées.

Art 12 : Le présent Arrêté sera publié au Journal Officiel de la République malgache.

Antananarivo 27 SEP 2013, 2013


Etienne Hilaire RAZAFINDEHIBE

Art 2 : La Commission est composée de quatre membres au moins et de huit membres au plus.

Les premiers membres, nommés par le présent arrêté et dénommés membres fondateurs permanents sont :

- Le Ministre chargé de la Recherche Scientifique, est le Président d'honneur de la Commission,

- Monsieur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, Président Exécutif de la dite commission,
- Le Directeur Général chargé de la Recherche Scientifique du Ministère ou son représentant,
- Le Directeur de la Recherche ou son représentant,
- Un représentant de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN),
- Un expert juriste du Ministère chargé de la Recherche Scientifique.

D'autres personnes ressources pourront se joindre à la commission en tant que de besoin.

Les membres permanents pourront proposer à l'unanimité des membres non permanents afin de faciliter leurs tâches par appel à des compétences utiles.

La démission d'un ou de plusieurs membre(s) permanent(s) n'entraîne pas la dissolution de la commission. La nomination d'un ou plusieurs nouveau(x) membre(s) permanent(s) est prononcée par arrêté du Ministre chargé de la Recherche Scientifique.

Art 3 : La durée d'existence de la Commission est illimitée. Elle cessera d'exister, de facto, le jour de l'inauguration du Laboratoire de recherche, d'enseignement et de production de Nanosciences et Nanotechnologies. Cependant, en fonction des éventualités de développement, la durée de la commission pourra être prolongée ainsi que la composition de ses membres revue, en fonction des objectifs.

Art 4 : Les objectifs de la CORANANO sont de :

- Assurer le suivi des relations avec le consortium MINATEC (Micro- et Nano-TEchnologies) Nanolab ou tout autre représentant d'une société du groupe : Commissariat aux Energies Alternatives (CEA), CIME Nanotech, 40-50 solutions ;
- Elaborer une convention avec d'autres partenaires travaillant dans la nanotechnologie.

Art 5 : Le siège de la CORANANO est fixé au siège même de l'INSTN où seront centralisés tous les documents, courriers, dossiers, nomenclatures, documentation, pièces de secrétariat.

Le secrétariat de la CORANANO est assuré par l'INSTN ; il est composé d'un secrétaire, d'un secrétaire adjoint et d'un documentaliste nommés par le Président Exécutif de la Commission.

Art 6 : La CORANANO se réunit sur convocation du Président Exécutif chaque fois qu'il le juge nécessaire, sans qu'un calendrier soit initialement prévu à cet effet.

La Commission se réunit également à la demande, des deux tiers des membres permanents.

Les membres de la commission élaborent un chronogramme des activités et planifient les tâches à effectuer.

Art 7 : La CORANANO se réunit soit à son siège, soit à tout autre endroit fixé par la Commission d'Etude et de Préparation.

LA DECLARATION DE TSIMBAZAZA, ANTANANARIVO, MADAGASCAR
Du 09 NOVEMBRE 2013 SUR LA NANOTECHNOLOGIE

RESOLUTIONS

PAR LE PREMIER ATELIER SUR LA NANOTECHNOLOGIE ET LES JEUNES SCIENTIFIQUES A MADAGASCAR

Académie Malgache, 101 Antananarivo, 08-09 Novembre 2013

Les participants, dont la liste est annexée au présent texte,

Regrettant, faute de ressources financières suffisantes, de ne pas avoir pu inviter les personnes ressources dont les spécialistes de nanotechnologie de l'Afrique du Sud et du Consortium MINATEC-Grenoble, et insistent sur l'évidence d'une collaboration internationale et/ou nationale, et/ou avec tout organisme convergent.

Ils déclarent

- 1- la nécessité de considérer ce premier atelier national sur la nanotechnologie et les jeunes scientifiques à Madagascar comme un atelier de lancement d'une assemblée constituante,
- 2- l'opportunité de transformer l'arrêté ministériel n°29108/2013-MESupReS du 27 Septembre 2013 modifiant la création de la CORANANO (COMMISSION RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA POUR LA NANOTECHNOLOGIE A MADAGASCAR) en décret pour institutionnaliser et pérenniser la CORANANO, et lui permettre de se doter des moyens juridique, administratif et financier nécessaires à sa mission,
- 3- l'importance décisive du soutien moral, logistique et/ou financier :
 - du TWAS-ROSSA (*'The World Academy of Sciences, for the advancement of science in developing countries-Regional Office for Sub-Saharan Africa'*)
 - de TWAS-Chapter Madagascar,
 - de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN-Madagascar),
 - de l'Académie Malgache,
 - de COMEST (Comité Mondial de l'Ethique des Sciences et des Technologies)
 - de l'Ambassade de l'Indonésie,
 - de l'Ambassade de Turquie,
 - de Monsieur le Président d'honneur de la CORANANO, Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique,
- 4- l'urgence d'intégrer de façon systématique la composante ETHIQUE dans tous les domaines et à tous les niveaux d'enseignement et de recherche, et autres activités et structures de décision.
- 5- Ils suggèrent la création de structures telles que
 - « le Réseau Interdisciplinaire/Inter institutionnel de Vigilance Ethique (RIVE) »
 - « l'Action Citoyenne pour le Développement Intégral et Durable de Madagascar et du MALGACHE (scientifique, technique, économique et socio-culturel) avec comme acronyme ACDIDM et comme logo : "Connaitre pour comprendre, Comprendre pour agir et agir pour servir" »
 - « Rencontre d'Information, de Formation et d'Action pour la Nanotechnologie (RIFAN) »

« LE JEUNE QUI S'ENGAGE A ASSURER SON AVENIR MERITE QU'ON S'INTERESSE A LUI »

VOTÉ A L'UNANIMITE DES PERSONNES PRESENTES

Tsimbazaza-Antananarivo, le 09 Novembre 2013

Au nom des participants,

Pr. RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA

Raoelina
Président Exécutif de la CORANANO,
Directeur Général Fondateur de l'INSTN-Madagascar,
Président Fondateur de TWAS-Chapter Madagascar,
TWAS fellow, AAS fellow, Membre Titulaire de
l'Académie Malgache

SA MISSION

-Montage et mise en œuvre du Programme National sur la Nanotechnologie à Madagascar en collaboration avec les partenaires (MINATEC Nanolab,...) les ministères, les centres de recherche et toutes autres entités concernées.

- Montage d'un laboratoire de recherche équipé d'une salle blanche, laboratoire d'enseignement et de production dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies au sein de l'INSTN-Madagascar. **Il sera géré par ce dernier mais il sera à la disposition de toutes les personnes et entités qui auront besoin de l'utiliser** (formateurs, chercheurs, ingénieurs, entreprises publiques et privées, universités publiques et privées, ...) dans des conditions à préciser.

LES ACTIVITES DEJA REALISEES PAR LA CORANANO

Depuis la création officielle de la CORANANO et **même avant**, les membres actuels de cette commission ont déjà initié et réalisé plusieurs démarches et activités en vue de la mise en place et de la réalisation d'un Projet National sur la Nanotechnologie à Madagascar. Parmi les activités qui ont déjà été réalisées, nous soulignerons les suivantes :

-l'établissement et le renforcement des liens avec le consortium MINATEC Nanolab. Une première visite du Pr Raelina Andriambololona en 2012 suivie par la venue d'une délégation malgache conduite par Mme le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique le 26 septembre 2014 ont permis la signature d'un accord de coopération et la réalisation de cet Atelier de travail MINATEC Nanolab – CORANANO à Antananarivo, Madagascar 26-28 mai 2015.



Visite du Pr Raelina Andriambololona et son épouse au MINATEC, Grenoble, 2012

14



Visite du Pr Raelina Andriambololona et son épouse au MINATEC, Grenoble, 2012



26.09.2014 13:06
Visite de la délégation malgache au MINATEC
Grenoble, 26 Septembre 2014



26.09.2014 13:48
Visite de la délégation malgache au MINATEC
Grenoble, 26 Septembre 2014



26.09.2014 15:42
Visite de la délégation malgache au MINATEC
Grenoble, 26 Septembre 2014

23



-La collaboration et la coopération fructueuses avec d'autres partenaires comme, par exemple, avec l'Ambassade de l'Indonésie ont concrétisées par la participation du secrétaire de la CORANANO, M. Hery Andrianiana, à un Atelier international des pays non alignés (NAM : Non-Aligned Movement) au NAM-Center. Ce dernier s'est tenu à Serpong, Indonésie, 2-5 octobre 2013 et a été organisé dans le cadre de l' « **International Workshop on Nanotechnology** » (IWoN) sur le thème : « **Transferring Nanotechnology concepts towards business perspectives** » .



The key enabling facility for research validation

Relevé de décisions
Rencontre CORANANO – Consortium MINATEC Nanolab
Vendredi 26 septembre 2014, Grenoble, France

Représentants malgaches CORANANO et l'Université de Fianarantsoa

- Madame le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et Président d'Honneur de la Commission RAELINA ANDRIAMBOLOLONA POUR LA NANOTECHNOLOGIE (CORANANO), Marie Monique RASOAZANANERA
- Monsieur RAELINA ANDRIAMBOLOLONA, Directeur Général de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (I.N.S.T.N.-MADAGASCAR), Président Exécutif de la CORANANO
- Monsieur Dieudonné Marie Michel RAZAFINDRANDRIATSIMANIRY, Vice-Président de l'Université de Fianarantsoa,
- Monsieur Fontaine RAFAMATANANTSOA, Directeur de l'Ecole Nationale d'Informatique (E.N.I), Université de Fianarantsoa,

Représentants Consortium MINATEC Nanolab

- Monsieur Jean-Charles GUIBERT, Directeur de MINATEC
- Monsieur Ahmad BSIESY, Directeur du CIME Nanotech
- Monsieur Pierre DELALEZ, Président de 40-30
- Monsieur Robert BAPTIST, Directeur Scientifique CEA/ Leti

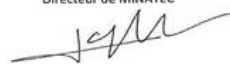
Décisions
 Suite aux différentes présentations et visites ainsi qu'aux demandes de collaboration exprimées par les représentants malgaches de CORANANO auprès du Consortium MINATEC Nanolab, les actions suivantes ont été décidées:

- Montage d'un projet pour la création et la mise en œuvre, à Madagascar, d'un centre de formation, de recherche et de transfert en micro et nanotechnologies.
- Rédaction et signature d'un accord cadre de collaboration entre les partenaires malgaches et français, dans un délai de 6 mois.
- Lancement d'une phase d'étude du projet dans le cadre du processus proposé par MINATEC Nanolab concernant les projets malgaches CORANANO.
- Constitution d'une commission malgache, qui participera à l'étude du projet.
- Montage d'un dossier de recherche de financements pour la phase d'étude du projet.
- Organisation d'une mission de représentants MINATEC Nanolab à Madagascar.

Madame le Ministre Marie Monique RASOAZANANERA, Président d'Honneur de CORANANO



Monsieur Jean-Charles GUIBERT, Directeur de MINATEC



Relevé de décisions 26 septembre 2014 – Grenoble – Campus MINATEC
 CORANANO – Consortium MINATEC Nanolab™
 MINATEC, 3 Parvis Néel 38054 Grenoble cedex 9 France

Page 1



-la tenue d'ateliers nationaux sur la nanotechnologie :

- un premier atelier national a eu lieu les 8 et 9 novembre 2013 à l'Académie Nationale des Arts, des Lettres et des Sciences, Tsimbazaza,
- un second atelier s'est tenu le 06 Novembre 2014 au Ministère des Affaires Etrangères, Anosy,
- l'intégration d'un enseignement sur la nanotechnologie dans le nouveau programme LMD du département de Philosophie de la Faculté des Lettres et Sciences Humaines de l'Université d'Antananarivo. Rappelons qu'un enseignement concernant l'Ethique existe depuis plusieurs années dans ce département..

Ateliers



TWAS Regional Office
for Sub-Saharan Africa



Commission RAOELINA
ANDRIAMBOLOLONA
pour la NANOTECHNOLOGIE



TWAS Chapter - Madagascar



MESupReS
Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Institut National
des Sciences et
Techniques Nucléaires

1^{er} ATELIER NATIONAL sur "La Nanotechnologie et les Jeunes Scientifiques à Madagascar"

08-09 novembre 2013 à 9 heures

32



1^{er} Atelier National sur la Nanotechnologie
08-09 Novembre 2013, Tsimbazaza

31



1^{er} Atelier National sur la Nanotechnologie
08-09 Novembre 2013, Tsimbazaza

35



Journées Nucléaires et Nanotechnologies 2014

25^{ème} Anniversaire de l'AFRA

« Sortie de la 9^{ème} promotion ATRIKA et rentrée solennelle de la 16^{ème} promotion de la formation Licence et Masters en radioprotection »

Ouverture :

06 novembre 2014 à 9 heures à l'INSTN - Ankatso

Conférences-débats :

06 novembre 2014 à 14h 30-07 novembre 2014 à 9 heures
au Ministère des Affaires Etrangères



-la tenue de séminaires et de conférences destinés en particulier à sensibiliser les étudiants et les chercheurs, principalement les jeunes des universités publiques et privées et les membres des ministères. Parmi les bénéficiaires, nous avons

- des chercheurs, enseignants et étudiants de l'INSTN-Madagascar,
- des chercheurs et des membres de l'Académie Nationale des Arts, des Lettres et des Sciences,
- des enseignants et des étudiants de l'Ecole Normale Supérieure, ENS, Ampetiloha,
- des chercheurs, enseignants et étudiants de l'Université d'Antananarivo,
- des enseignants et des étudiants de l'ESTIIM (Engineering School of Tourism, Informatics Interpretship and Management), 67ha, Antananarivo,
- des membres du Ministère de l'Environnement,
- des enseignants et des élèves du Lycée Technique d'Alarobia,
- des enseignants et des étudiants de l'Institut d'Etudes Politiques, IEP, Ampandranana
- des chercheurs et étudiants de l'Aumonerie Catholique Universitaire d'Antsirabe,

34



Séminaire-conférence sur la Nanotechnologie
ENS Ampandra, Juillet 2013



Séminaire-conférence sur la Nanotechnologie
IEP Ampandranana, 25 Février 2015

-Parmi les réunions ministérielles et interministérielles organisées en collaboration avec les ministères, les centres de recherche, nous pouvons citer

- la réunion présidée par Monsieur le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour l'inauguration officielle de la CORANANO le 15 avril de 2013 dans la salle de réunion du Ministère à Fiadanana,
- les quatre réunions interministérielles pour la mise en place d'un programme national sur la Nanotechnologie le 12 novembre 2014, le 23 décembre 2014, le 15 janvier 2015 et le 05 février 2015,
- la réunion du groupe de travail interministériel le 05 mai 2015 pour la préparation de la rencontre avec la délégation de la MINATEC-Nanolab, Grenoble. .



1^{ère} réunion ministérielle pour l'inauguration officielle de la CORANANO le 15 avril de 2013, MESUPRES Fiadanana

37



Réunion interministérielle pour la mise en place d'un programme national sur la Nanotechnologie
23 Décembre 2014, MESUPRES, Fiadanana



Réunion interministérielle pour la mise en place d'un programme national sur la Nanotechnologie
05 Février 2015, MESUPRES, Fiadanana

40

PERSPECTIVES EN NANOTECHNOLOGIE POUR MADAGASCAR



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Commission Raelina Andriambololona
pour la Nanotechnologie
CORANANO**

"Connaître pour comprendre, comprendre pour agir et agir pour servir."

Président Exécutif RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA
Directeur Général de l'INSTN-Madagascar
Professeur Titulaire de classe exceptionnelle



PROJET NATIONAL SUR LA NANOTECHNOLOGIE CONSOLIDATION DES THEMES PROPOSÉS PAR LE GROUPE DE TRAVAIL INTERMINISTÉRIEL

Après synthèse des quatre réunions interministérielles (12 Novembre et 23 Décembre 2014, 15 Janvier et 05 Février 2015) pour la mise en place du Programme National sur la Nanotechnologie, nous avons identifié les besoins préalables, les ressources disponibles et les thèmes et suivants :

I. BESOINS PRÉALABLES classés par ordre de priorité

- 1) Salle Blanche fonctionnelle, dans le cadre de l'INSTN-Madagascar, à mettre à la disposition de tous les chercheurs ;
- 2) Information-formation à l'intention du grand public et en particulier de la population universitaire ;
- 3) Mise en place ou renforcement de compétences et de capacités (formation des ressources humaines et les transferts de technologie) dans les thèmes suivants :

II. PRINCIPAUX THEMES

THEME1- Education et Formation sur les Nanotechnologies

THEME2- Ethique, Droit, Réglementation et Normalisation des Nanotechnologies

THEME3- Nanomatériaux, Sciences, Ingénierie et Environnement

- Recherche et ingénierie des nanomatériaux
- Energie
- Electronique
- Bâtiment et Travaux Publics
- Recherche Minière et Pétrolière
- Eau et Environnement

THEME4- Santé et Nanotechnologie

- Nano-Biologie
- Plantes médicinales

THEME5- Agriculture, Elevage, Agro-alimentaire et Nanotechnologie

Tél : (361 20) 24 714 03 - 261 20) 22 355 84
Fax : (361 20) 22 355 83
E-mail: instn@moemc.mg

B.P. 4279, Antananarivo 101 - MADAGASCAR

Site web: <http://instn.recherche.gov.mg>
<http://www.madagascar-science.org>

REUNION DE COOPERATION CORANANO - MINATEC



Assemblée Générale : Ministères – CORANANO - MINATEC

46



47

OUVERTURE OFFICIELLE de
L'atelier National par Mme la
Ministre de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique

VISITE DE LABORATOIRE



49



PHOTO DE FAMILLE

51



52



RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA WINS RAO AWARD

Physicist from Madagascar is awarded the 2020 TWAS-C.N.R. Rao Award for urging students to use self-motivation to build resilience in hardships.

Twisted countries, recognizing internationally all our efforts

The award named after TWAS Founding Fellow and former TWAS president C.N.R. Rao, is designed to honor TWAS Fellows from least developed countries who have made significant contributions to global science.

Andriambololona started his education at the University of Madagascar in 1980, then he moved to the University of Aix-Marseille, in France, until 1982 when, in 1982, he earned his doctorate in science (PhD) in theoretical physics.

"At that time I was working at the Centre de Physique Théorique (CPT-Marseille), a laboratory depending on the French National Centre for Scientific Research, but my heart was in Madagascar," he said. "So, when I told my supervisor that I was planning to go back home, he told me that I was crazy. Eventually, he accepted my resignation."

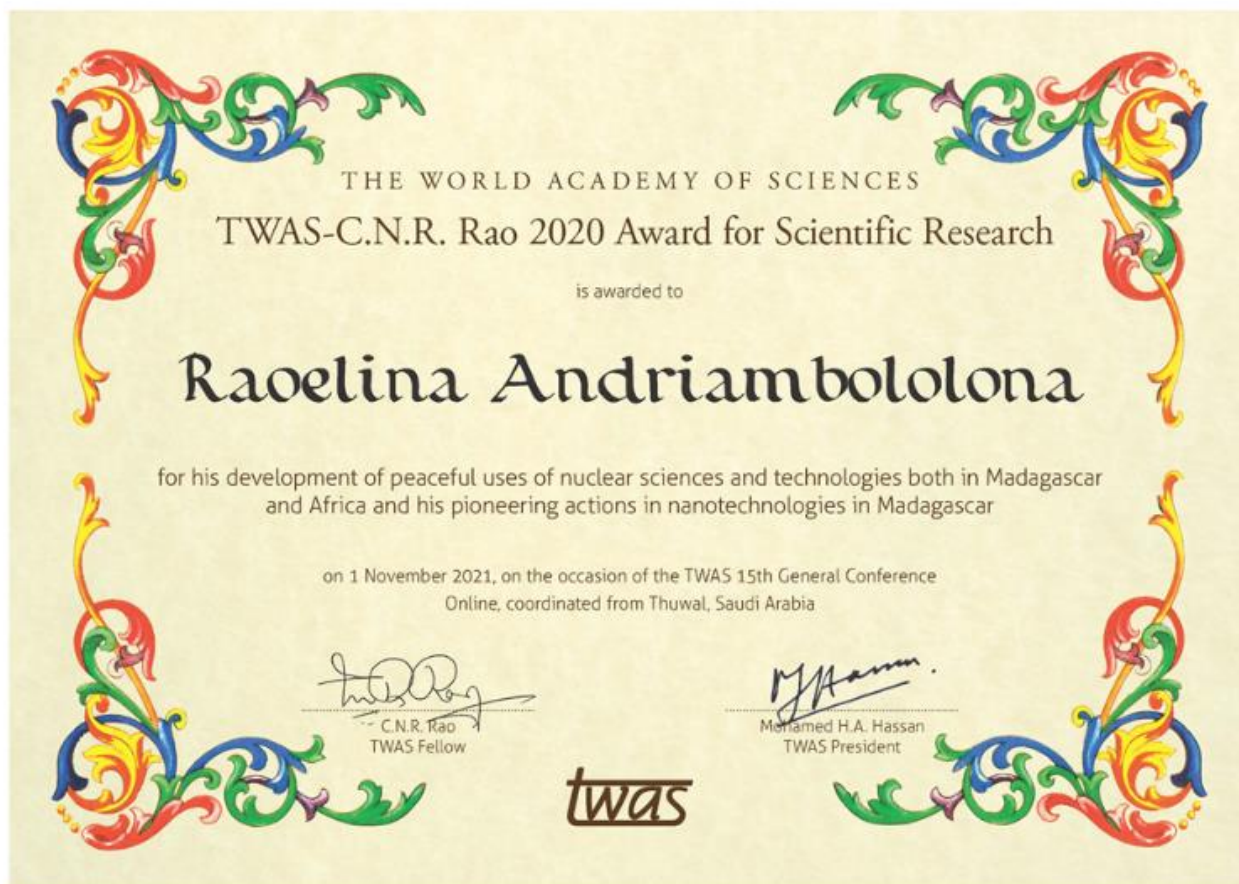
"It's a pleasure for me to receive this award, in the name of a prestigious Indian scientist—C.N.R. Rao—who has been the privilege to meet during more TWAS General Conferences," Andriambololona said. "I dedicate it to my wife, who never stopped helping me go further, and to the several hundred students that I have trained to the level of doctors. This prize is an encouragement for us, researchers from least developed countries, recognizing internationally all our efforts."

Andriambololona is a fellow of the most prestigious international academies and associations, including the International Energy Foundation, The Royal Society of Sciences, the American Physical Society and the European Physical Society. Among his awards, there is the Grand Prix de l'Académie des Sciences Nationales (1987) and the Commander de l'Ordre du Mérite de Madagascar (2001).

A nuclear power professor in Madagascar, used to oversee and jog. Now he keeps himself in good health with long outdoor walks. His thoughts are always for the new generations of Malagasy scientists. "Some of my former students left the country to work in advanced countries, but many stayed despite the unenviable salary and difficulties," he said. "These contributed to developing research and higher education in the country. This is why I consider the C.N.R. Rao prize a reward for all the efforts I've made to develop scientific research in Madagascar."

Andriambololona is the second Malagasy recipient of the C.N.R. Rao Award in 2008, preceded by Philippe Rakotonirainy who was a co-winner with TWAS Fellow Barbara H. Kligeb.

54



IV.1.2. Nanotechnologies : a mandatory tool at nanoscale

Dr. Amal Chalbi

Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN

F-38000 Grenoble, France



nanotechnologies: a mandatory tool at nanoscale Focus on nanoparticles

Dr. Amal Chabli,

Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN

F-38000 Grenoble, France

amal.chabli@cea.fr

amal.chabli@orange.fr

2nd International Colloquium on Harnessing
Nanoscience and Nanotechnology
for a Sustainable Development

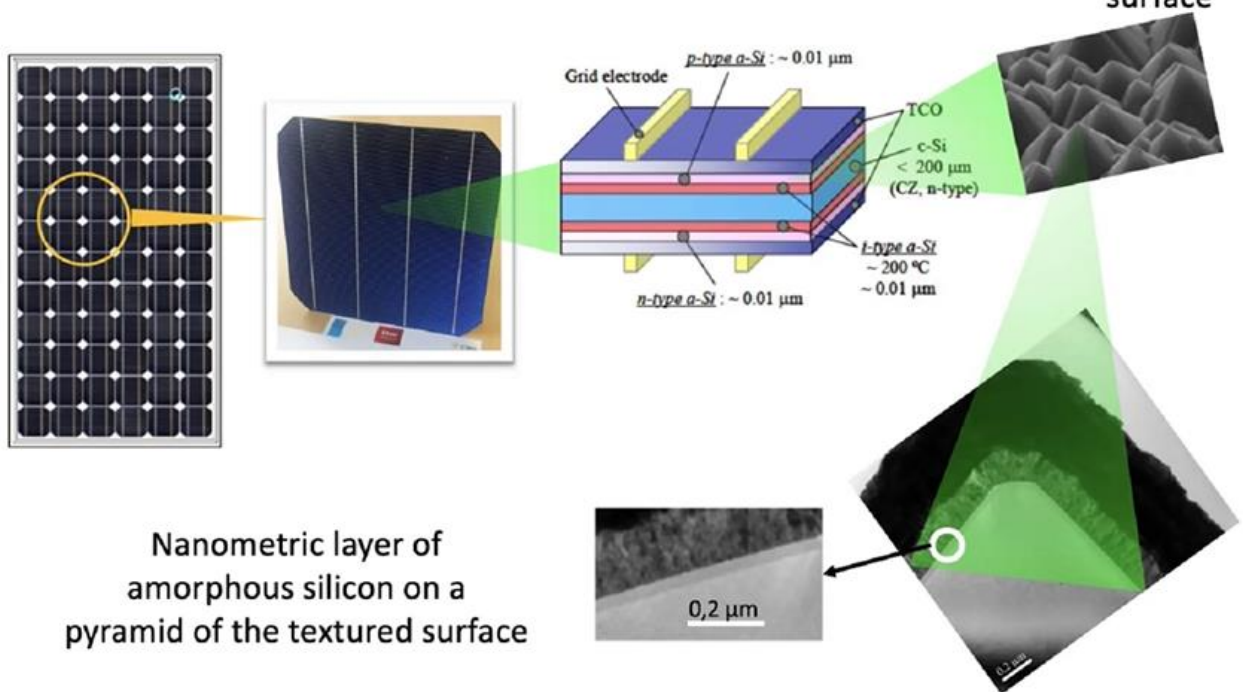
NanoMada 2022

18-19 October 2022



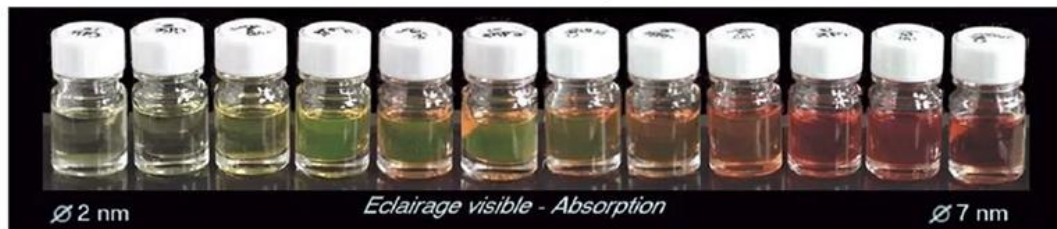
- Nanoparticles as part of nanotechnologies
- Role of characterization
- Morphology characterization
- Functionalization characterization
- Functional characterization
- Summary

The art of making devices from nanoscale objects



The art of making devices from nanoscale objects

CdSe colloidal suspension



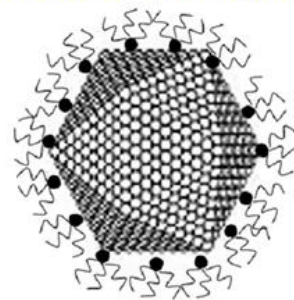
Atoms cluster



Stabilization

Surface passivation
by ligands

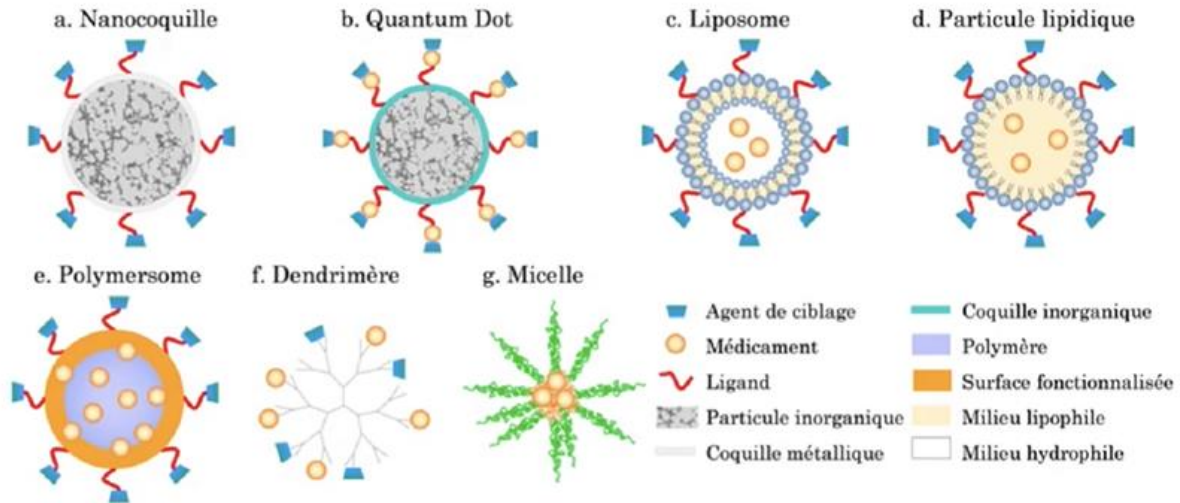
Functionalized nanoparticle



Courtesy: Frédéric Chandezon, CEA

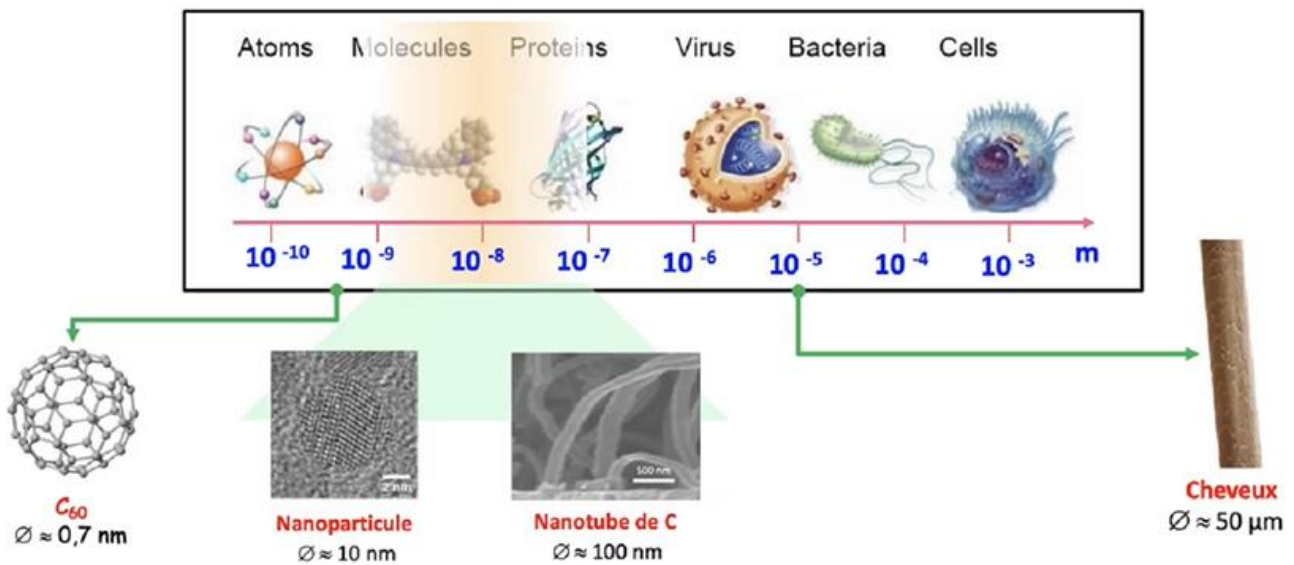
The art of making devices from nanoscale objects

Nanoparticles for drug delivery



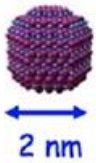
A. Arnoud, *Caractérisation de nanoparticules en milieux complexes*, thèse, Univ. Grenoble Alpes, 2018. ([tel-02067102](tel:02067102))

Objects with one dimension in the range 1 to 100 nm



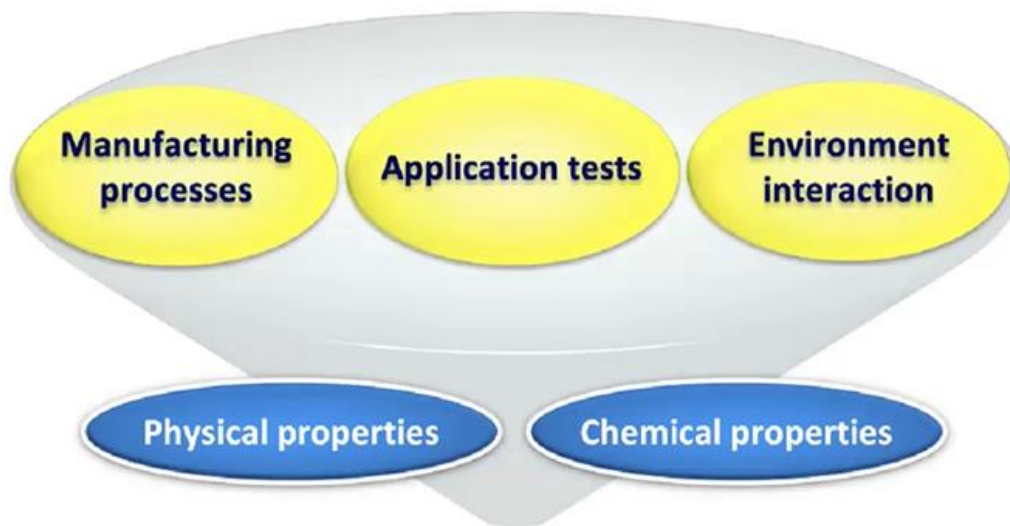
Specific properties related to size effect

CdSe colloidal suspension



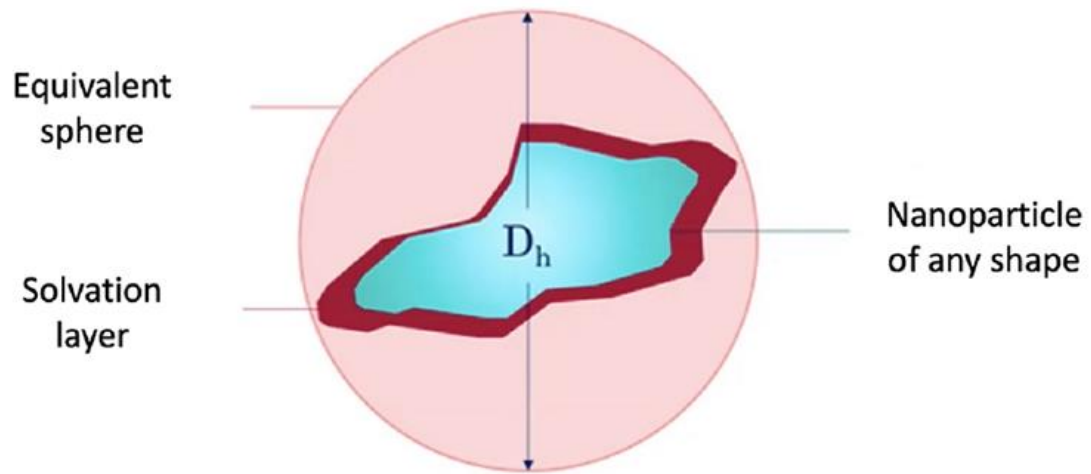
Courtesy : Frédéric Chandezon, CEA

Nanoparticles



Size descriptor for nanoparticles

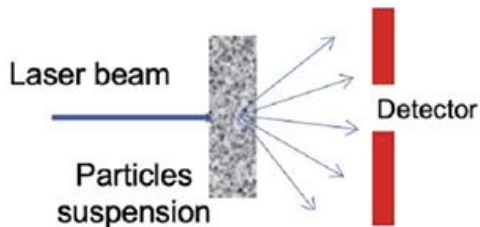
D_h : Hydrodynamic diameter



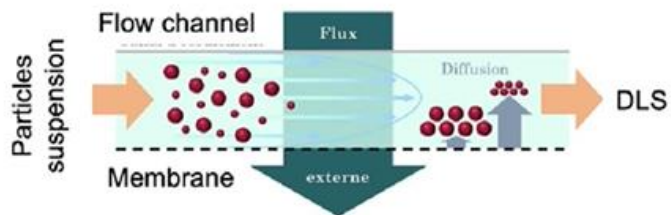
A. Arnoud, *Caractérisation de nanoparticules en milieux complexes*, thèse, Univ. Grenoble Alpes, 2018. <tel:02067102>

Particles size distribution

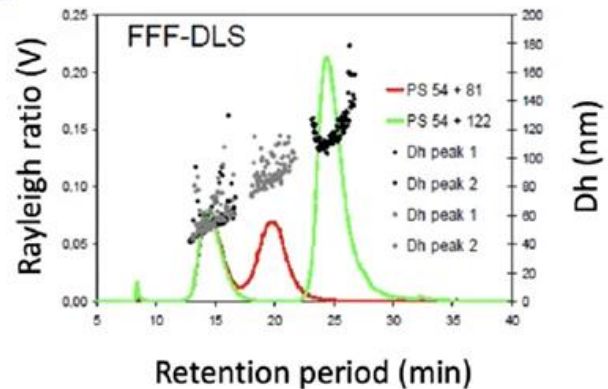
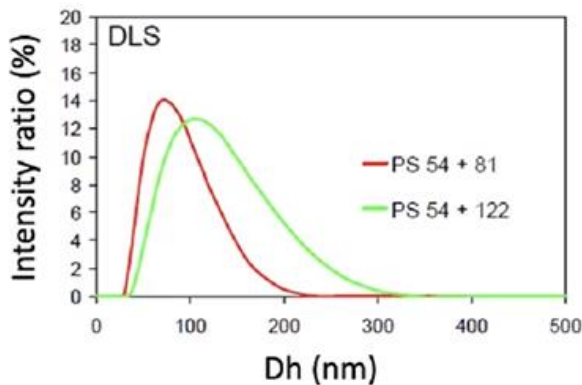
Dynamic Light scattering



Field-Flow Fractionation coupling to DLS



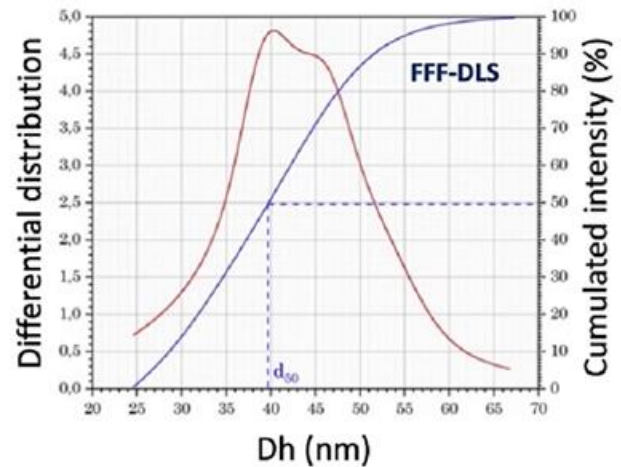
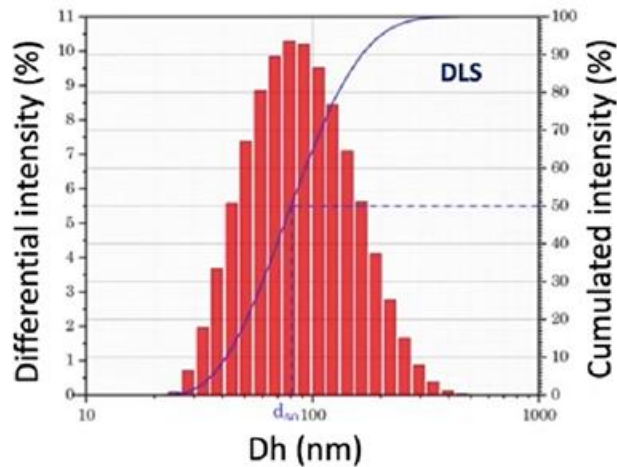
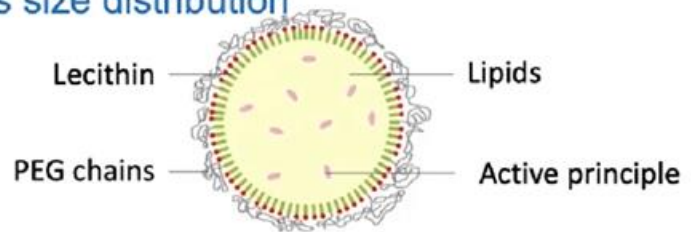
Multiple size polystyrene nanoparticles



► Improvement of size class discrimination by FFF-DLS

Particles size distribution

Nanoparticles for drug delivery: Lipidots

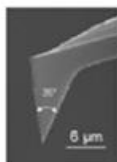
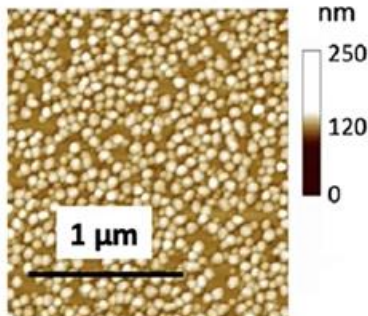


► Identification of two size classes by FFF-DLS

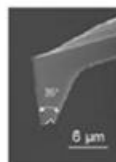
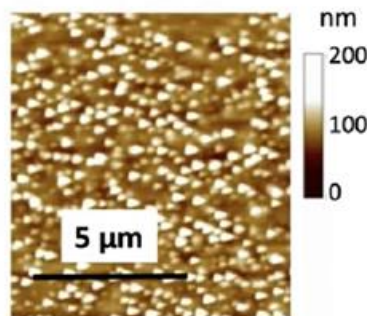
A. Arnoud, *Caractérisation de nanoparticules en milieux complexes*, thèse, Univ. Grenoble Alpes, 2018. (<tel:02067102>)

Particles shape by atomic force microscopy - AFM

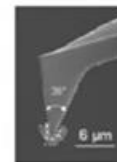
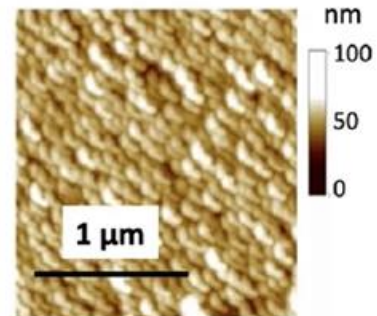
Si nanocrystals deposited on SiO₂ by LPCVD $\phi \sim 60$ nm



New tip



Used tip



Contaminated tip

► Nanoparticle shape available / sensitive to tip ageing artifacts

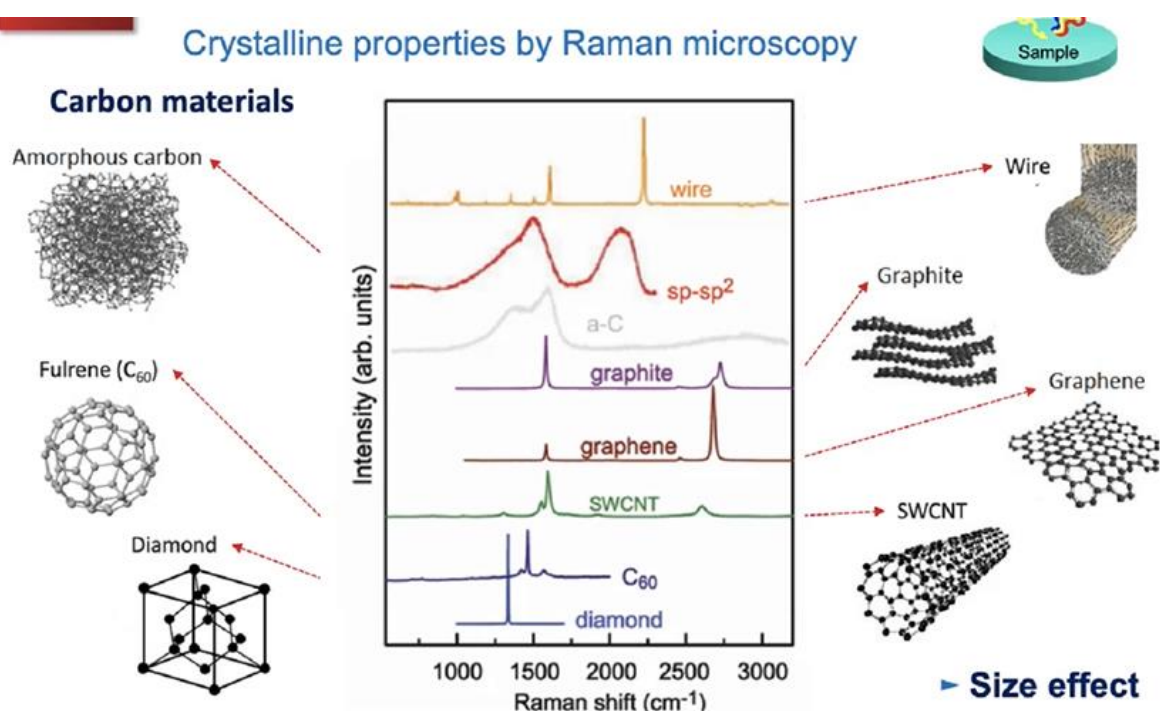
Y. M. Wan et al., « Improved size dispersion of silicon nanocrystals grown in a batch LPCVD reactor », MRS Online Proceedings Library 830, 13–18 (2004). DOI:10.1557/PROC-830-D6.1

LPCVD: Low pressure chemical vapor deposition

NanoMada 2022

“Les nanosciences et nanotechnologies au service du développement durable”

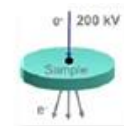
Crystalline properties by Raman microscopy



J-B Wu et al., « Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices », Chem. Soc. Rev., vol 47, pp. 1822-1873, 2018. DOI: 10.1039/c6cs00915h

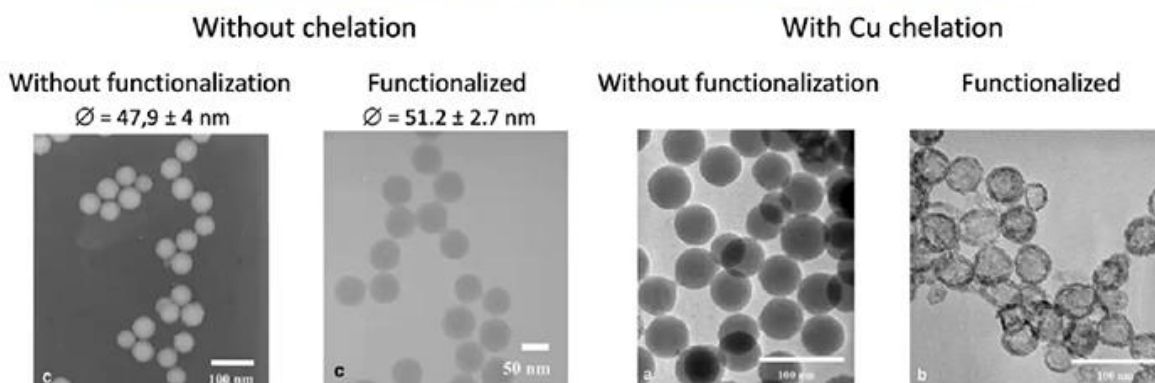


FUNCTIONALIZATION CHARACTERIZATION



Efficiency by transmission electron microscopy - TEM

Functionalization efficiency of SiO₂ nanoparticles using Cu chelation



- Shape and size distribution / on limited number of particles
- Functionalization effect on size
- Improvement of checking using metallic atoms chelation

J. Samuel et. al, « Surface characterizations of fluorescent-functionalized silica nanoparticles: from the macroscale to the nanoscale », J. Nanopart. Res. , vol. 12, pp. 2255–2265, 2010. DOI: 10.1007/s1105
LPCVD: Low pressure chemical vapor deposition

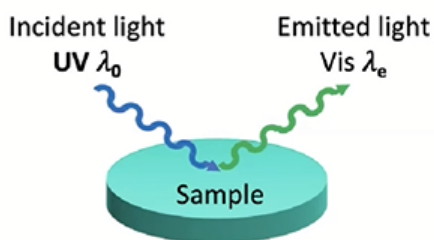
FOR 194 F -INES

A. Chabli - NanoMADA 2022 – 18-19 October 2022 | 14

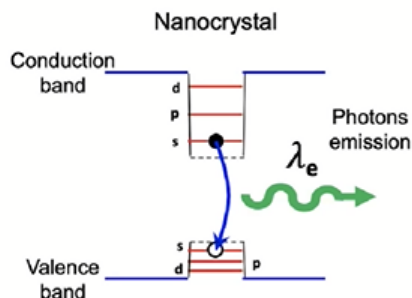
FUNCTIONAL CHARACTERIZATION

Luminescence properties by UV fluorescence

UV fluorescence principle



Size effect



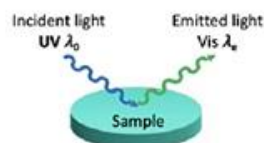
- Quantification of band levels
- Energy of emission related to the particles size

FOR 154 F - INES

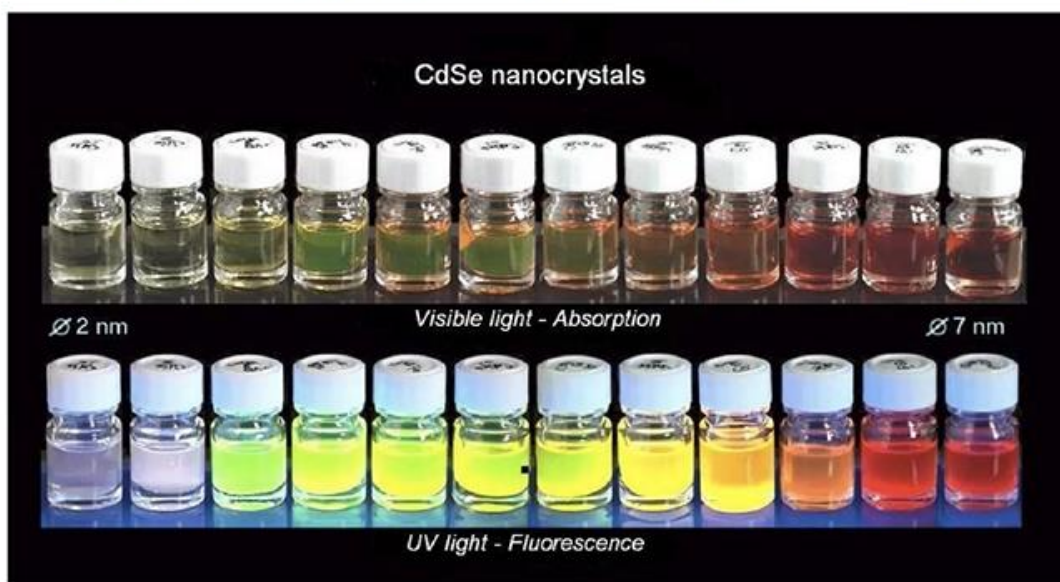
A. Chabli - NanoMADA 2022 – 18-19 October 2022 | 15

FUNCTIONAL CHARACTERIZATION

Luminescence properties by UV fluorescence



UV fluorescence of CdSe colloidal suspensions vs nanoparticles size



FOR 154 F - INES

A. Chabli - NanoMADA 2022 – 18-19 October 2022 | 16

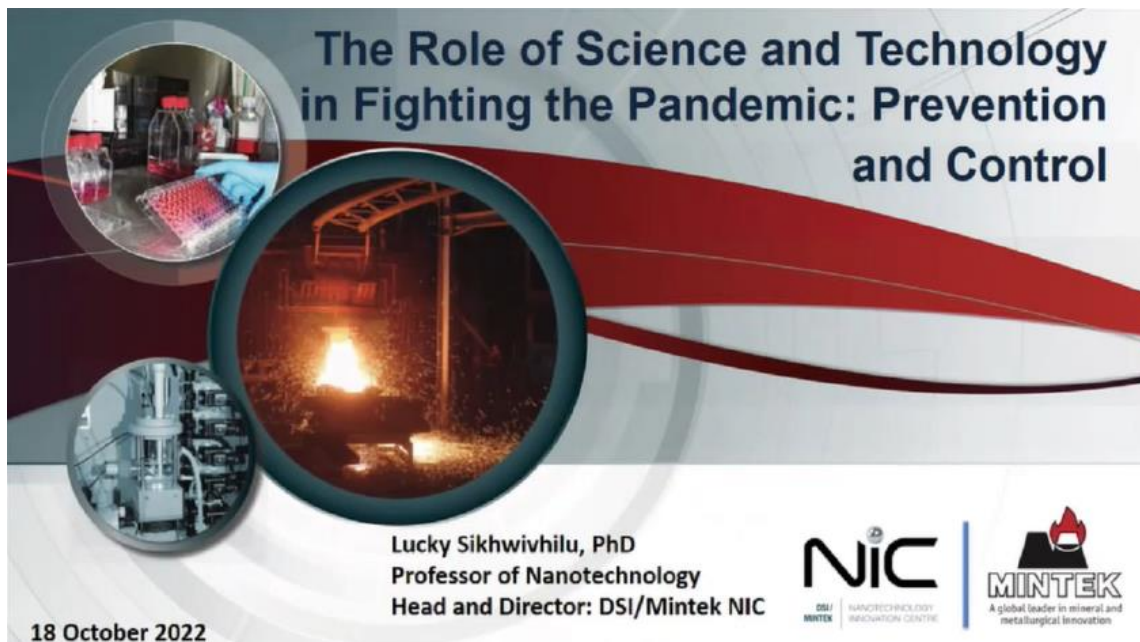
- Morphological characterization
 - **Size and distribution** by DLS, FFF-DLS, AFM, TEM, Raman and UV fluorescence
 - **Shape distribution** by AFM and TEM
- Structural characterization
 - **Phase identification** by Raman (also possible by TEM, XRD)
- Functionalization characterization
 - **Functionalization efficiency** by TEM (also possible by fluorescence)
- Functional characterization
 - **Size effect** by UV fluorescence and Raman
 - **Functionalization effect** by different luminescence techniques including UV fluorescence, photo-luminescence, cathodo-luminescence
- What about chemical characterization ?

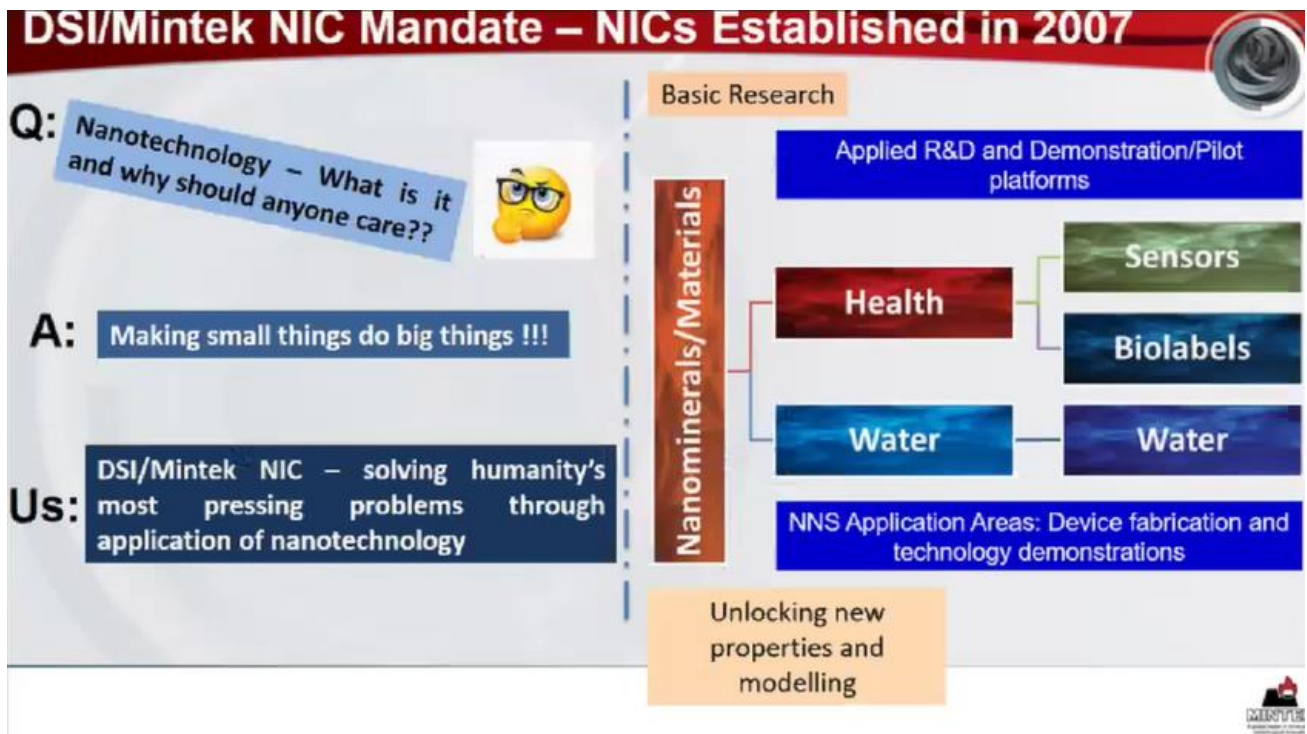
IV.1.3. The Role of Science and Technology in Fighting the Pandemic: Prevention and Control

Lucky Sikhivhilu, PhD

Professor of Nanotechnology

Head and Director: DSI/Mintek NIC





Paradigm..

Research with impact...

the approach of classical researcher.



WHO's Top 10 Threats to Global Health

- 1 Air pollution and climate change
- 2 Non communicable diseases
- 3 Global influenza pandemic
- 4 Fragile & vulnerable settings
- 5 Antimicrobial resistance
- 6 Ebola & other high threat pathogens
- 7 Weak primary healthcare
- 8 Vaccine hesitancy
- 9 Dengue
- 10 HIV

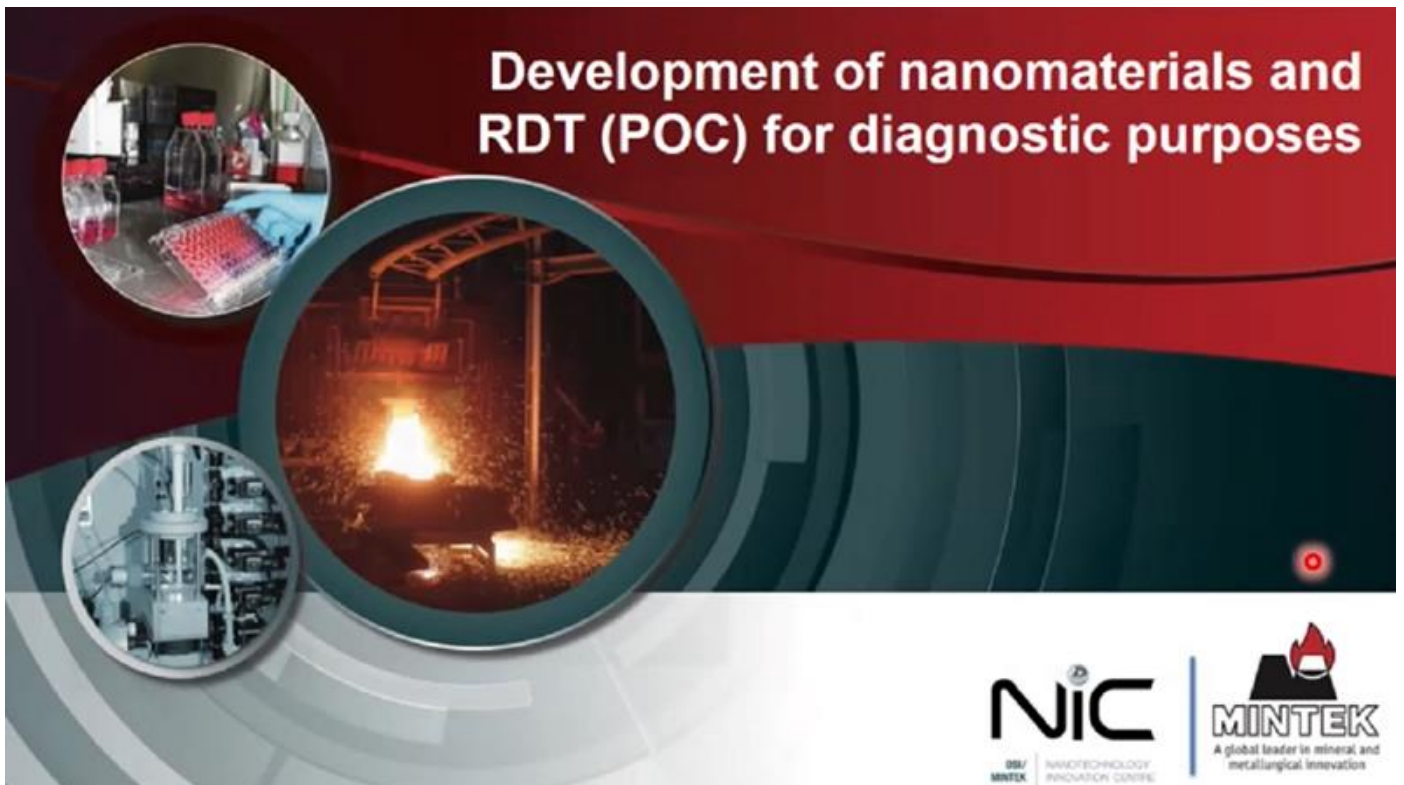
How to combat contagious respiratory illnesses?

- ❑ Increased incidents of viral outbreaks
- ❑ Outbreaks have tested the limits of healthcare systems
- ❑ Nanotechnology offers new opportunities for the development of novel strategies in terms of prevention, diagnosis and treatment of COVID-19 and other viral infections.
- ❑ Nano contagious respiratory illnesses management - disinfectants, personal protective equipment, diagnostic systems and nanocarrier systems for treatments and vaccine development



MINTEK
Mineral and Metallurgical Technology
Innovation Centre

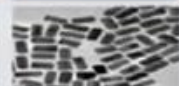
Development of nanomaterials and RDT (POC) for diagnostic purposes



NiC
NANOTECHNOLOGY
INNOVATION CENTRE

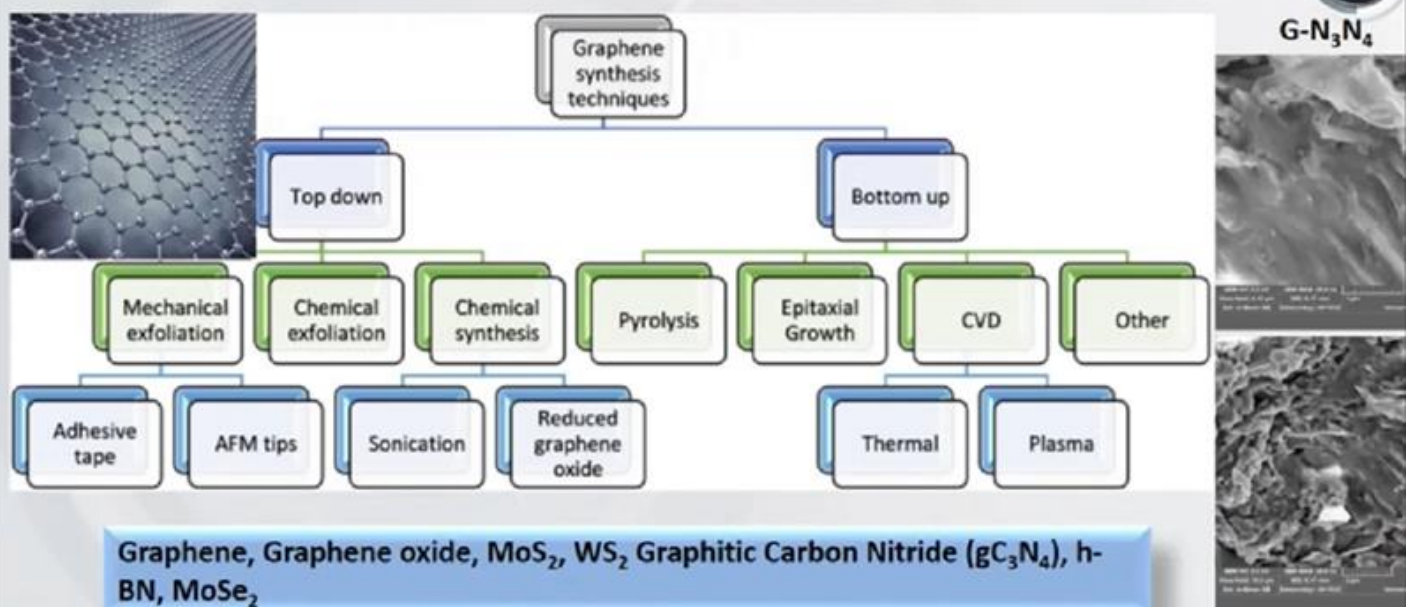
MINTEK
A global leader in mineral and
metallurgical innovation

Development of nanomaterials for RDT

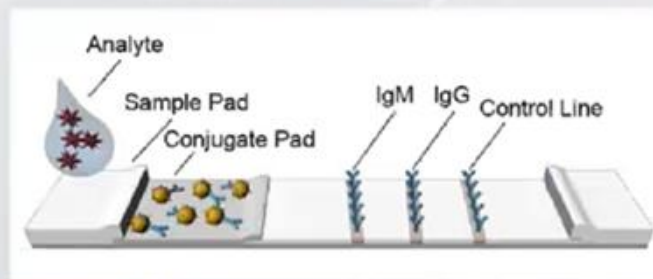
Copper (Cu)	Gold (Au)	Silver (Ag)	Iron oxide (FeO)	Indium & Silicon	Cadmium selenide
 Products - Spheres, hexagons - Copper compounds (i.e. CuS) - Gold for TEM Applications - Breast cancer treatment, detection (i.e. glucose) Partners - TIA, Copperbelt Univ.	 Products - Nanoparticles, rods, hexagonal nanowires, tetrahedrons Applications - HIV RDT, Toxicity Partners - NIOH, DUT, NWU	 Products - Nanoparticles, powder & colloids Applications - Diesel Autocat, microbial and antiseptic, dental implants Partners - Gauteng Refinery, GP (Pty), Netcare, UP, SDS	 Products - Nanoparticles, powder Applications - Electron activity - Heavy metal detection - Electrochemical sensor Partners - UJ, NIC	 Products - Semi-conductor nanowires Applications - Gas sensing - Solar cells (PV & DSSC) Partners - Rhodes University, Wits University	 Products - Semi-conductor quantum dots Applications - Gas sensing - Solar cells (PV & DSSC) Partners - Rhodes University
					



2D Layered Nanostructures



Lateral Flow Device Architecture: Antigen & Antibody



Biomarkers:

1. Antibody/antigen
2. Peptides
3. Aptamers

Conjugation (nanoparticles)

1. Nanoparticles (PSD) – optical properties
2. Size and shape variants
3. Surface decoration

Membranes/substrate

1. Nitrocellulose - Porosity

Buffers

1. Running
2. Blocking

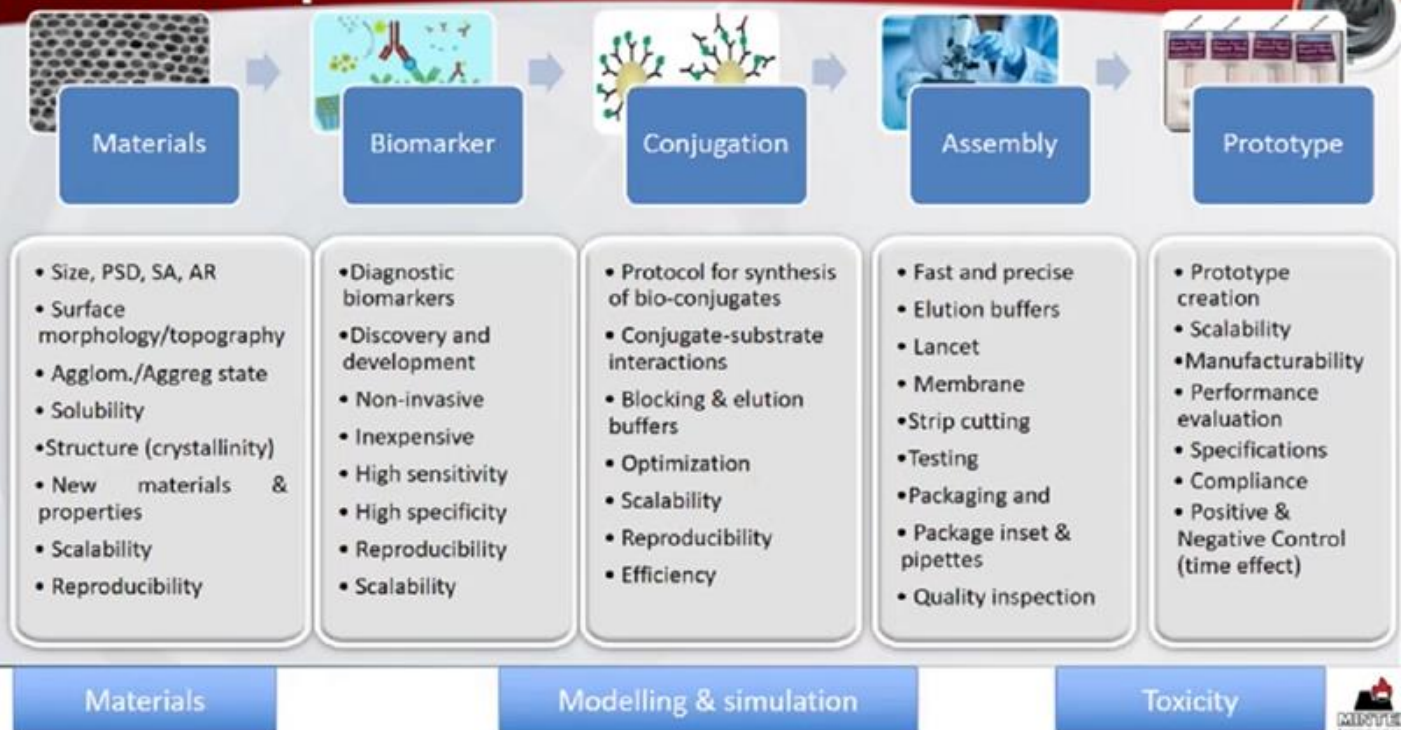
Affordable technology

1. Price of raw materials
2. Security of supply

Validations

1. Internal
2. External (NICD)

Research Impact Areas



Biosensors: How significant are comorbidities in Covid-19 management?



Prototypes developed for Covid-19



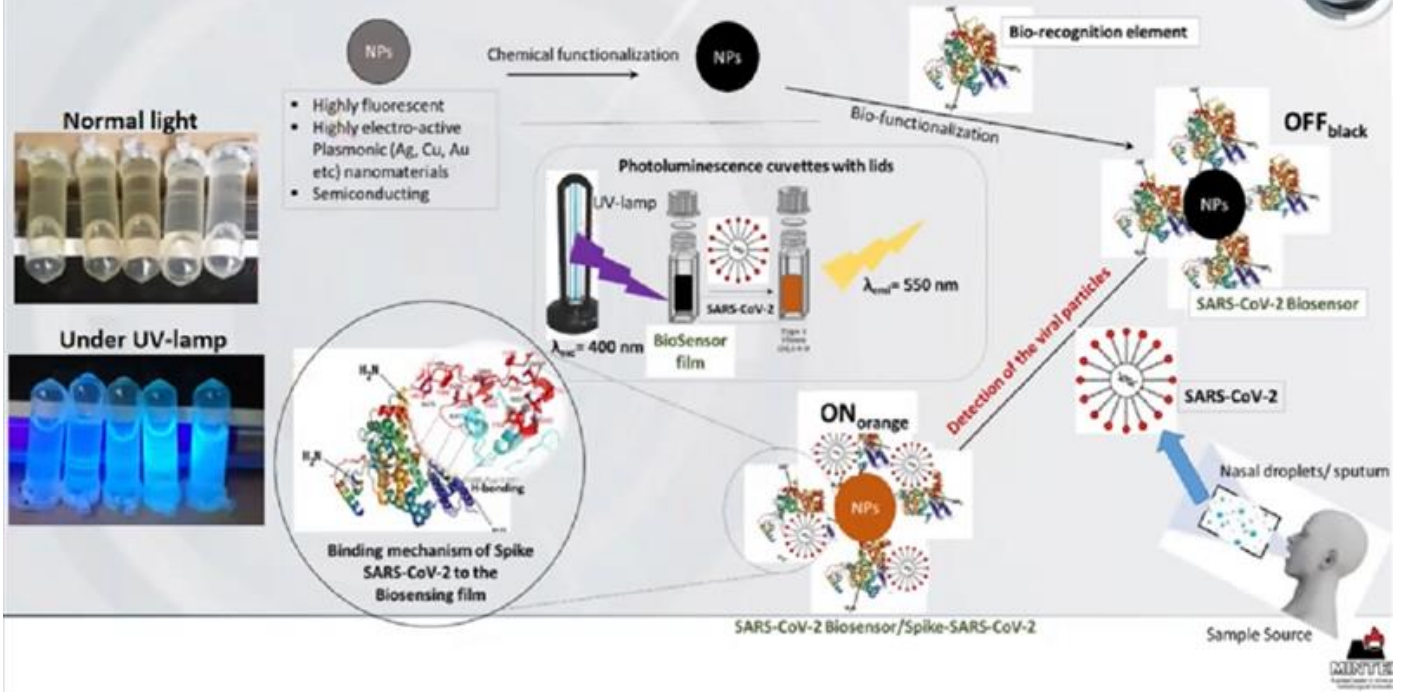
Prototypes: Covid-19 (antibody and antigen)



RDTs: Covid-19



Optical Detection of SARS-CoV-2 infection

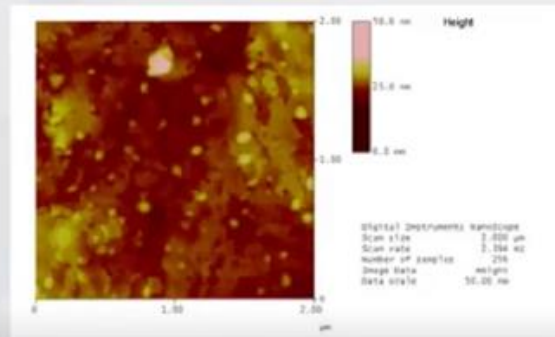
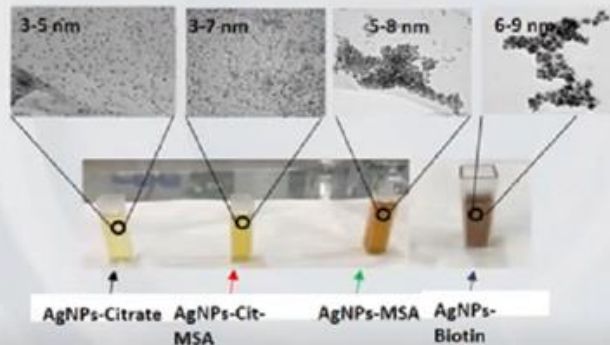


Biosensor for glucose detection: Comorbidity



Biofilm & Biosensor for Covid-19

- ❑ Covid-19 and its variants, Ebola outbreak, non communicable diseases, Climate change and air pollution are inevitable and related (somewhat)
- ❑ Development of a biofilm to abate corona virus



Optical Sensor: Covid-19

Biofilm: Antiviral coated glass - Covid-19



Chemical Sensor: Air Pollution and Climate Change



Biosensor: diabetes (POC - continuous monitoring)

Blood-glucose biosensor integrated with reader

GluOx mobilised to target glucose molecules



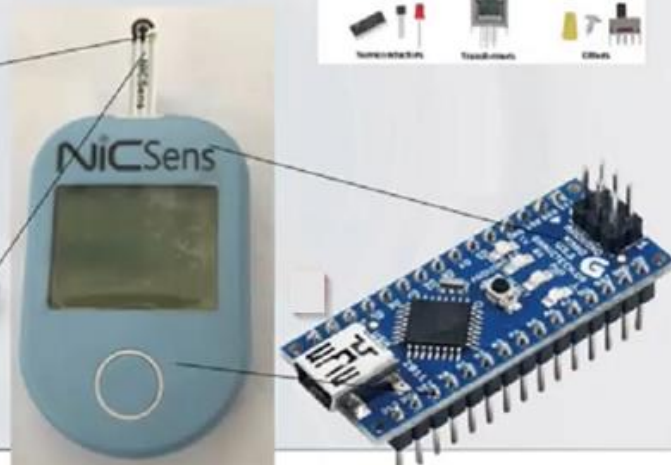
Nanomaterials

- ☐ CuS
- ☐ CuO
- ☐ MWCNTs
- ☐ Polymer

Physical-mounted electronic components



Outsourced-programming

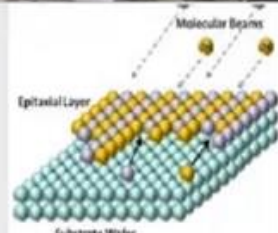


ISO 3- Clean Room Device fabrication

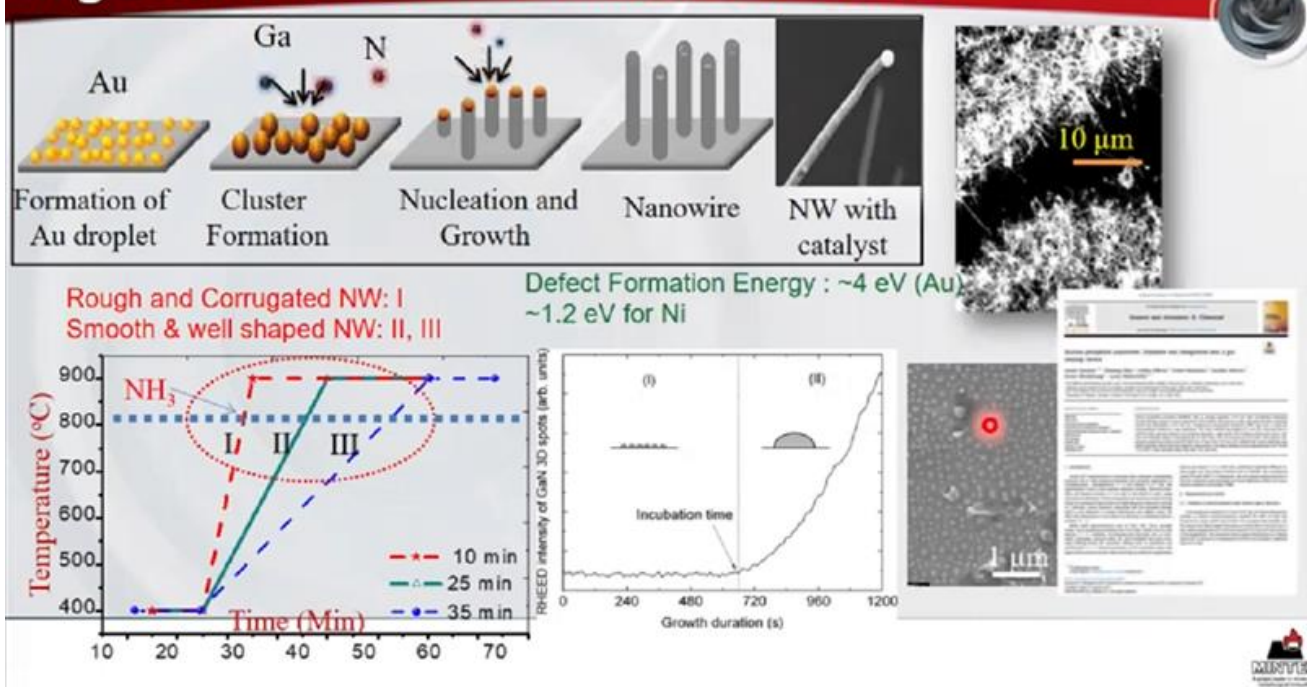


Device grown using single crystals

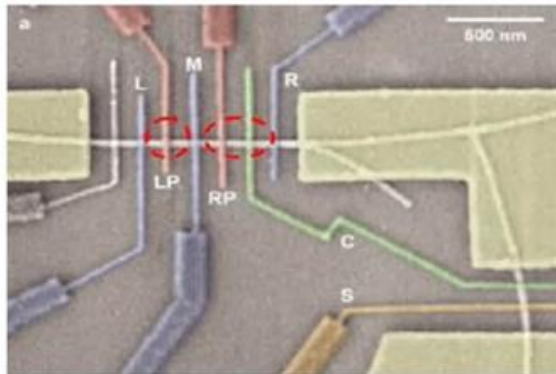
- Nano-device fabrication
- miniaturization of devices
- improved performance



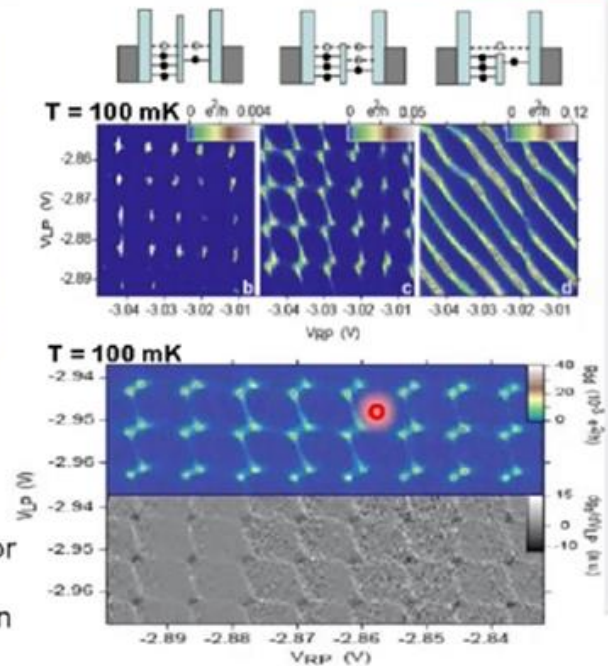
Single Nanowire Sensor Device: VLS Growth



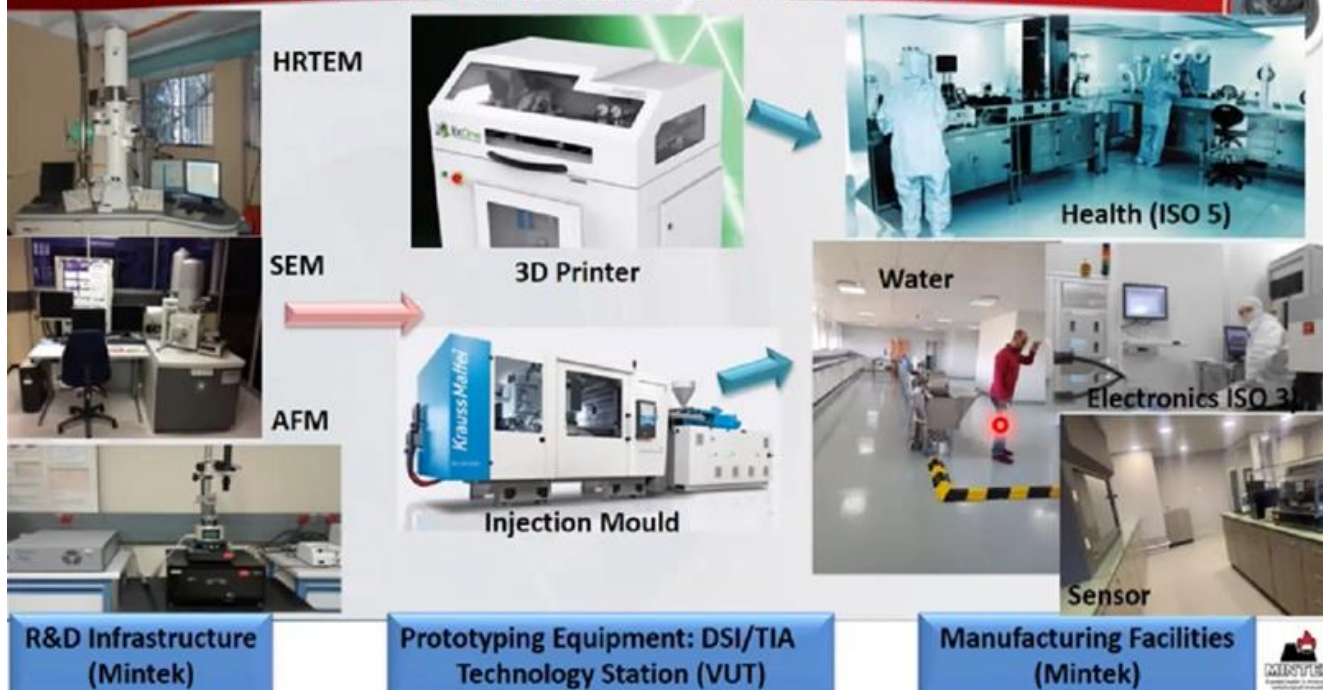
Single Nanowire Device Fabrication



- Fully control of interdot coupling and barrier height by local top gates
- Plunger gates control charge number
- Double dot capacitively coupled to sensor dot on adjacent nanowire
- Charge sensing critical for single-electron double dots and spin control



World Class Infrastructure a Precursor to Success



The Team



Mintek NIC Staff

DSI/Mintek NIC Staff including nodes



IV.1.4. Ion Beam Techniques for Materials Analysis

Ishaq Ahmad

National Center for Physics



Ion Beam Techniques for Materials Analysis



Ishaq Ahmad

Contents

- Aim and objective of Ion beam accelerator Lab
- Introduction of Ions Beam Accelerator
- Ion-Solid Interaction
- Ion-Atom Interaction
- Conclusion

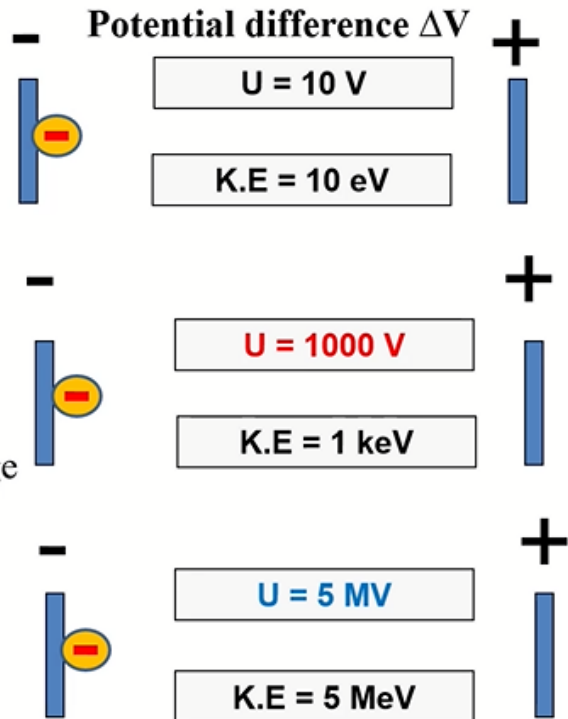
Aim and objective

To extend ion beam facility to the international/national researchers/engineers to use the milli, micro and nanometer size beams of different ions and enhance the understanding of experimental knowledge of ion-matter interaction.

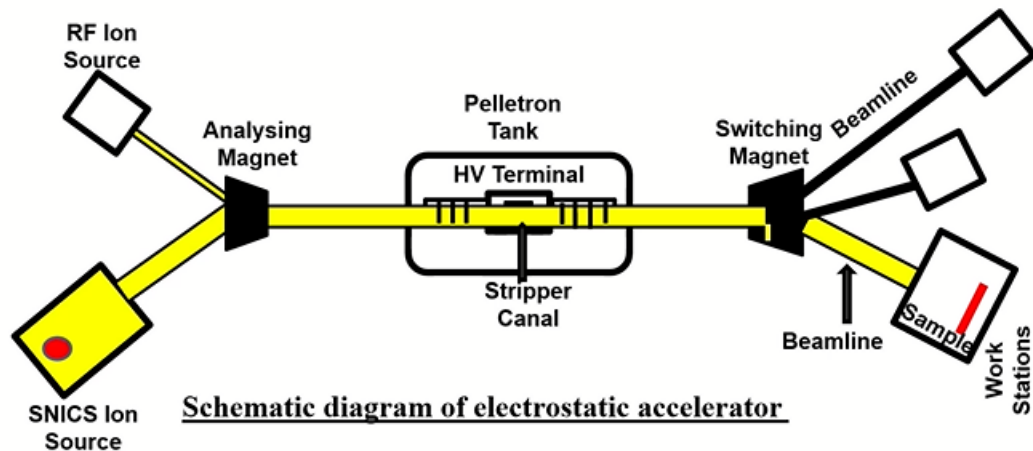
IAEA CRP G42008: Facilitating experiments with Ion beam accelerators

Basic Principle of Electrostatic Accelerator

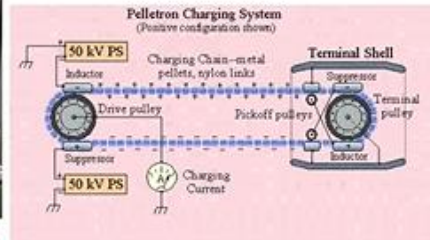
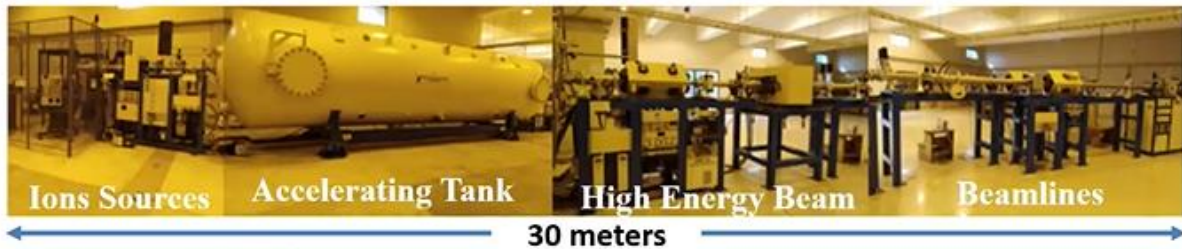
- **Ion acceleration in Electric Potential:?**
- Negative ion accelerated in opposite directions through a potential difference
- This potential energy is converted in to kinetic energy
- Energy depend upon the charge states



Electrostatic Accelerator



An overview of 5MV Electrostatic Accelerator



Highly insulated SF6 Gas: Transfer setup

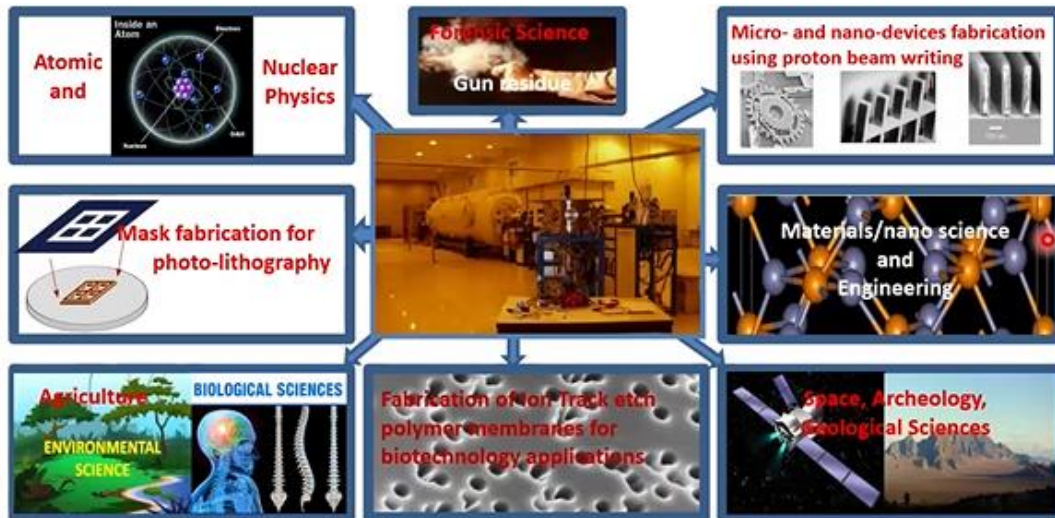


An overview of 5MV Accelerator



Ion Beam Applications: Energy range=20keV-100MeV

5 MV Tandem accelerator is an emerging and versatile facility, can be applied in different science and technology areas such as:

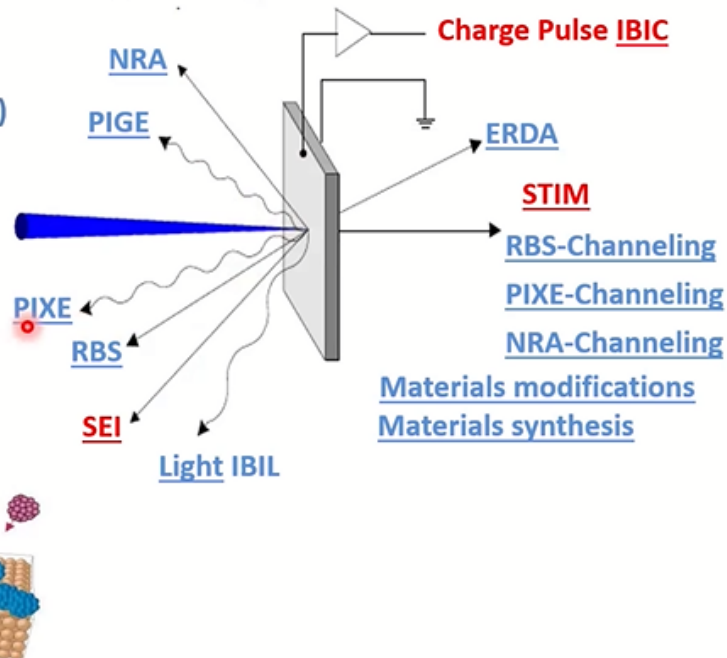


Ion Beam Science and Technology

Ion beam applications depend upon beam size!

1. Macro ion beam
(Beam spot 0.5 -2 mm)
2. Micro Ion Beam
(Beam spot 1-5 micrometer)
3. Submicron ion beam
(Beam spot < 0.5 micrometer)
4. Cluster ions (5th state of matter)
5. Single ion (Cell Irradiation)

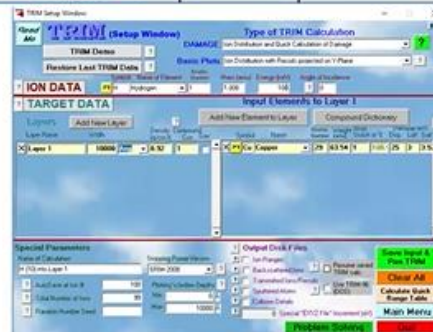
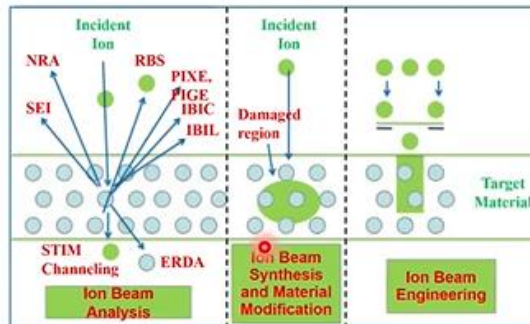
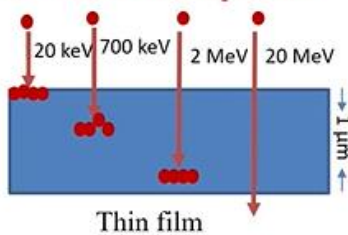
Ultra Shallow Doping



Advantages of Energetic Ions

Broad range of variables: To design Ion beam project, following broad range of variables are available:

1. Ion species (Ion masses): H to U
2. Ion Energies: 20 keV to 100 MeV
3. Variable ion beam current: 1 nA to 400 nA
4. Ion flux: number of ions per unit area
5. Substrate Temperature

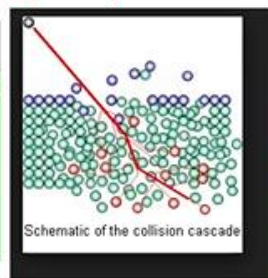


Ion-Solid Interaction

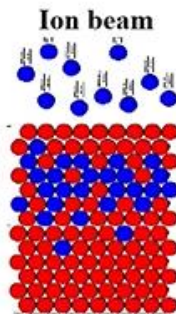
Bulk materials: Thin films, surface treatment, nanoparticles

When energetic ions (keV-MeV) interact with Bulk materials:

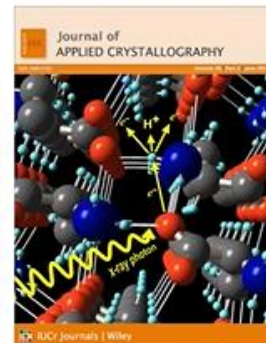
- Collision cascade (depend upon energy, target matrix, ion size etc)
- Elastic collision and inelastic collision
- Local heat produce along the ion track
- Chemical bond break (40 eV)



**Ion Irradiation
Defects production**



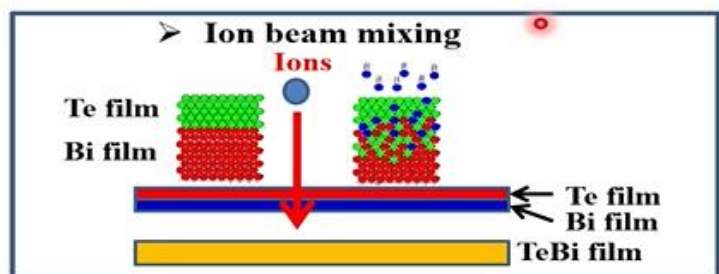
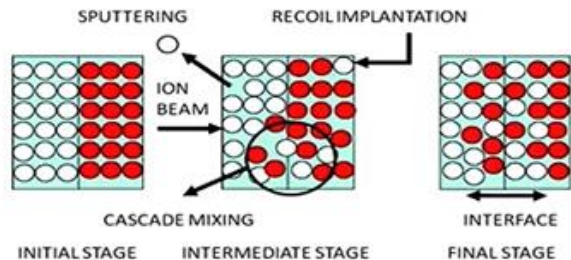
**Ion
implantation**



Phase Segregation

Ion Beam Mixing

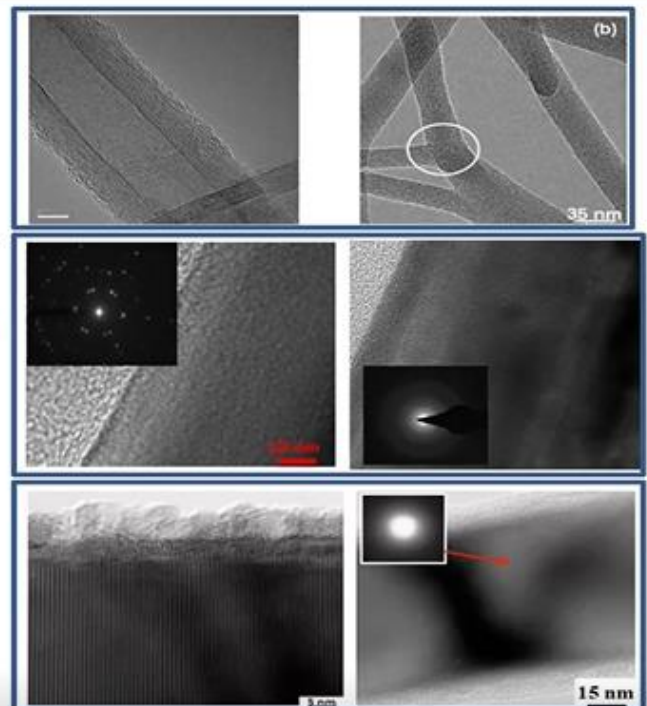
- Thin film coating which is hard to synthesis through chemical route
- ion beam mixing is an other suitable method to synthesis thin film coating.
- Alloys, compounds
- **Research: Publications**



Crystalline to Amorphous Phase Transformation

- **Multiwalled carbon nanotubes to amorphous carbon nanowires (at room temperature)**
- **Change the physical properties: may be unique:**
- **Research: Many publications: easily possible**
- **Crystalline Ag nanowires to amorphous Ag-NWs**
- **Crystalline ZnO-NWs to amorphous ZnO-NWs**

Ishaq et al. Mater. Lett. 63 (2009), pp. 1505



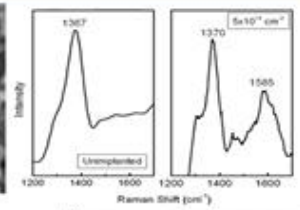
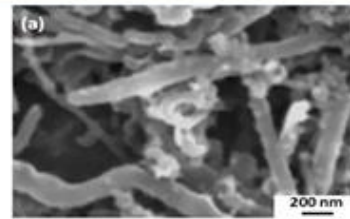
Phase Transformation

- Phase Transformation of BNNTs to BCNNTs by Carbon Ion Beam Irradiation

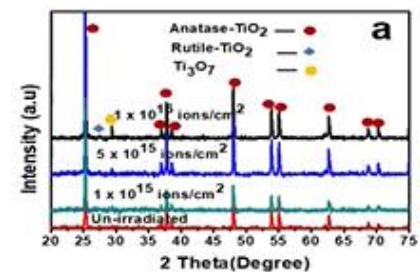
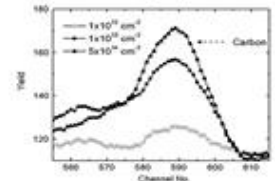
- Doping: different

- Change the physical properties: may be unique: **Research: Many publications easily possible**

- Phase Transformation of Anatase-TiO₂ to Rutile-TiO₂ and Ti₃O₇ by 5MeV Copper Ion Beam Irradiation



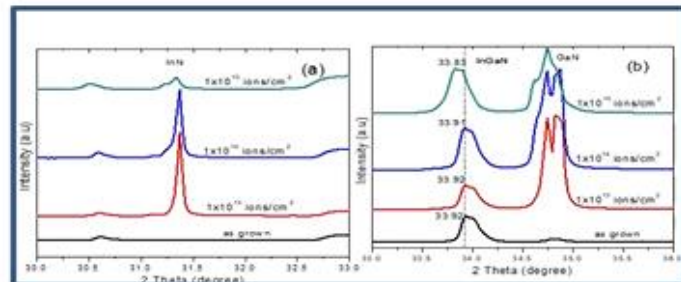
Nuclear reaction analysis of BNNTs for Carbon identification



Ishaq et al, J Nanopart Res (2014)

Ion Beam Induced Phase Separation and Segregation

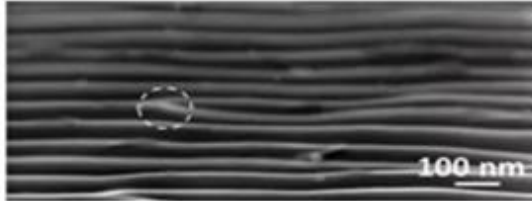
- Phase segregation of InGaN by Silicon ion beam irradiation
- Three –in-one: make unique materials with unique properties
- Change the physical properties: may be unique: **Research: Many publications :easily possible**



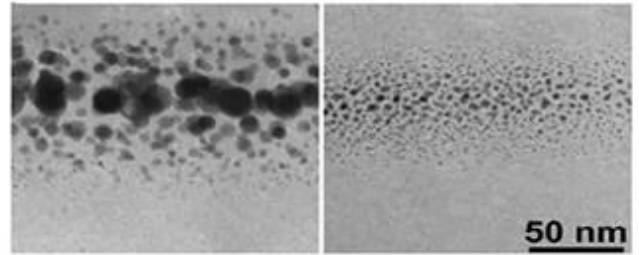
Ishaq et al. Mater Sci Semicond Process. 64 (2017) 95-100

Synthesis of Nanostructure Materials

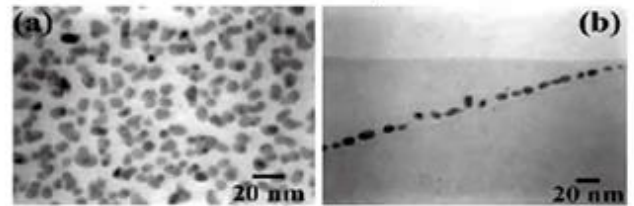
- Synthesis of stable nanostructures inside materials
- Deposit nanocrystalline thin films
- Nano Patterning thin film surface



A periodic surface pattern is created on Si thin film by ion irradiation at 67 degree incidence angle to the surface normal.



TEM views of Au-implanted silica

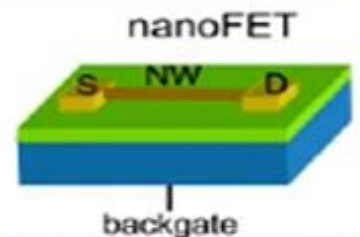
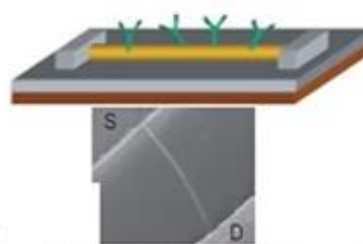


Ion beam induced mass transport into substrate

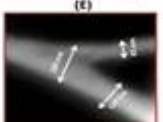
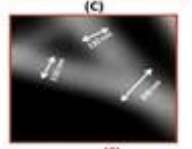
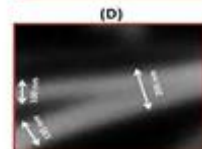
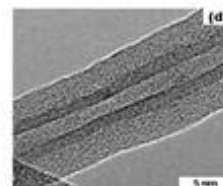
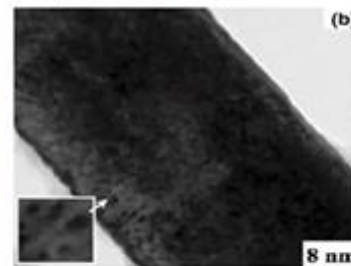
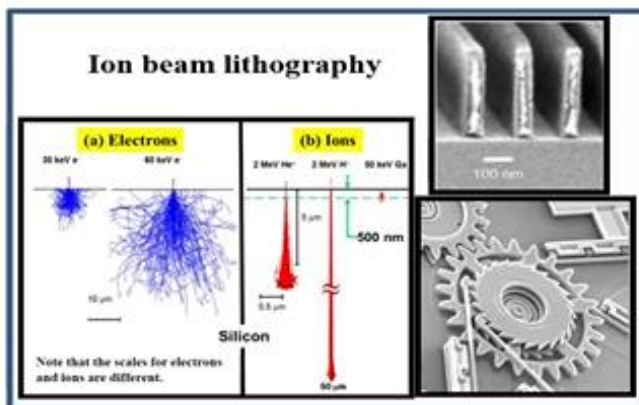
Future nanodevices (Bottom Up Process)

Nanodevices required:

- Manipulation of nanowires
- Nanowelding
- Patterning active elements

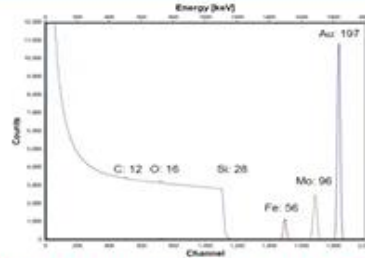
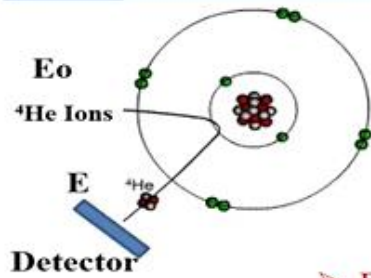


Nanodevices (Top Down Process)



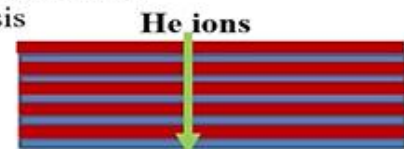
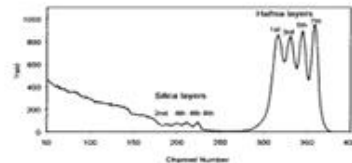
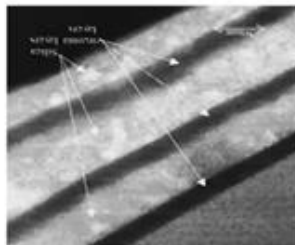
Ishaq et al, Current Applied Physics, 2015

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)



Thin films depth profiling

- Elemental composition and depth profiling of individual thin film elements
- Very sensitive for heavy elements, film thickness, Multilayer analysis
- Nature and the composition of the interfaces
- Useful for thin film coating analysis



Multilayer thin films
Misunderstanding from users in materials analysis

RBS/Channelling

RBS/channelling: used to provide information on:

- Crystal quality
- crystal defects,
- impurity location in single crystals and
- strains in superlattice structures

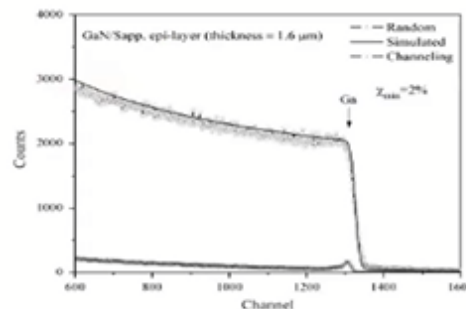
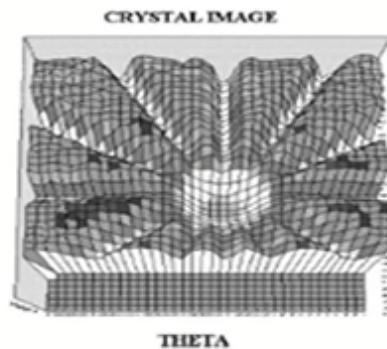
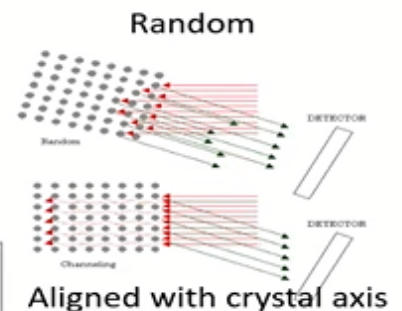


Fig. 4. RBS/C profile for virgin sample along with the backscattering geometry.



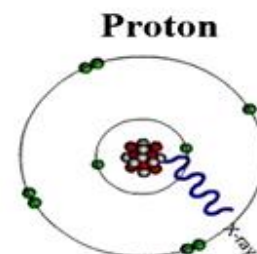
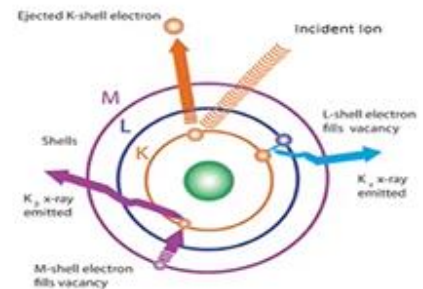
Aligned with crystal axis

Atomic Physics: Inner shell excitation of elements

- Excitation of atoms: **By electrons**
- By ions?
- Proton: **K-Shell X-ray production**: data available: characteristic x-rays of elements (PIXE)
- Heavy ions (Li to onward): **X-ray cross section**: **Discrepancy in data**
- **May be developed new technique**

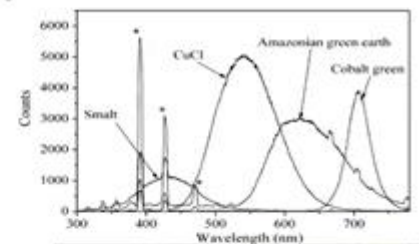
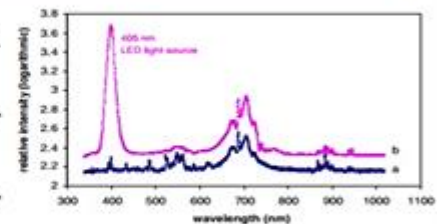


X-ray cross section measurement by proton



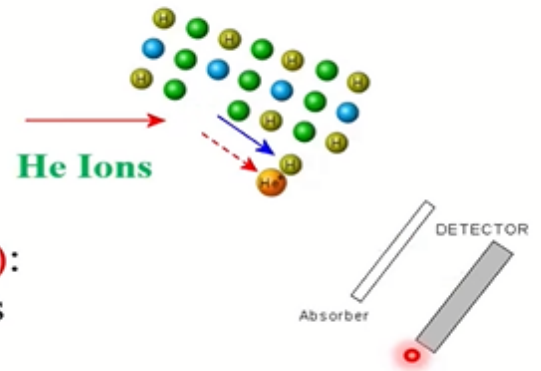
Atomic Physics: Outer-shell excitation of elements

- **Application**: IBIL technique developed by Proton excitation
- IBIL can be used for the fast identification or discrimination of compounds.
- Ions release more energy than electrons or x-rays, or laser light and can create a higher density of electron-excited states
- The IBIL method provides the information for rapid identifying of different types of minerals, oxidation states of compounds i.e. rare earth elements (REEs), etc
- Various properties of materials such that impurities, local symmetry of optically active dopants and defects could be possible to analyze
- **Research**: Proton and Heavy ions beam excitation on advanced compounds
- PhD degree: One compound and different ions/energy



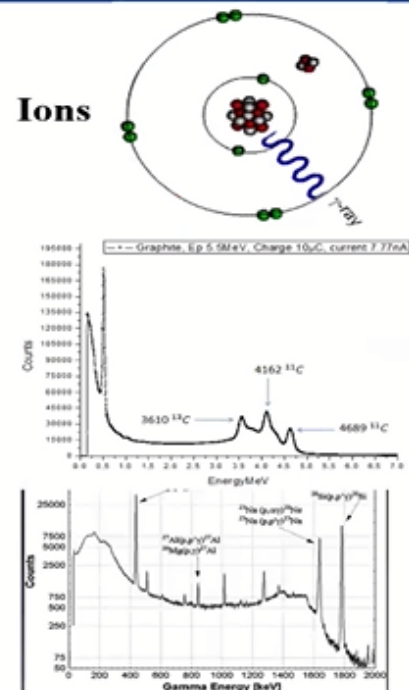
Elastic Recoil Study of Target Atoms

- Heavy ions recoils light atoms of target sample
- He ions recoil: hydrogen and deuterium
- C ions recoils: H, Li, Be, B
- Heavy atoms?
- **Elastic recoil detection analysis (ERDA):**
Good technique for quantitative analysis of hydrogen and deuterium.



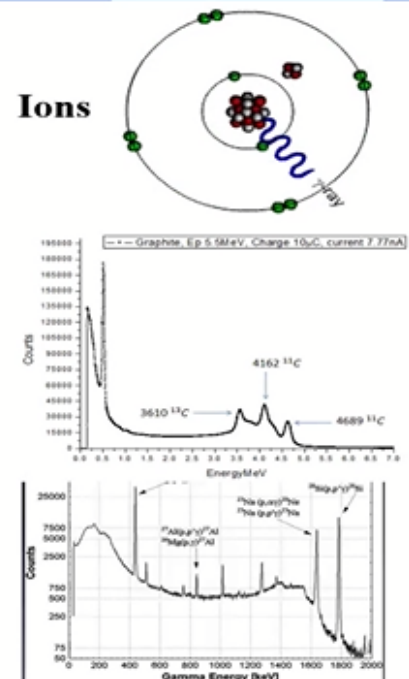
Particle Induced Gamma Ray Emission (PIGE)

- **Nuclear reaction:** Gamma reaction
- The target nucleus can be excited and the de-excitation of the nucleus occurs through the prompt* emission of a gamma-ray.
- $^{27}\text{Al}(\text{p}, \gamma) ^{28}\text{Si}$
- Nuclear energy levels are specific for each isotope, hence the gamma-ray energies, are a characteristic “fingerprint” of every single isotope.
- Gamma detectors used for PIGE
- The detection of gamma-ray energies allows to identify and quantify the low-Z isotopes and elemental concentration in the target sample such as **Li, B, F** etc.



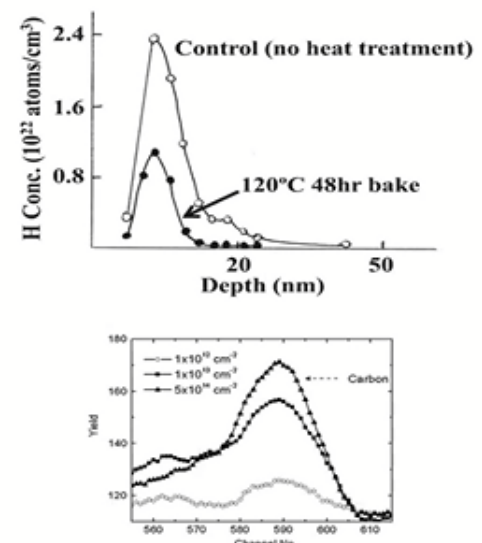
Particle Induced Gamma Ray Emission (PIGE)

- **Nuclear reaction:** Gamma reaction
- The target nucleus can be excited and the de-excitation of the nucleus occurs through the prompt* emission of a gamma-ray.
- $^{27}\text{Al}(p, \gamma) ^{28}\text{Si}$
- Nuclear energy levels are specific for each isotope, hence the gamma-ray energies, are a characteristic “fingerprint” of every single isotope.
- Gamma detectors used for PIGE
- The detection of gamma-ray energies allows to identify and quantify the low-Z isotopes and elemental concentration in the target sample such as **Li, B, F** etc.



Nuclear Reaction Analysis

- Specific element (One element) can be detected through NRA techniques using suitable nuclear reaction
- Hydrogen detection and depth profile
- $^{15}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + \gamma$
- Compound nucleus form and simultaneously disintegrate into C and He nucleus.
- Carbon detection by resonance reaction
- Particle detectors



Summary

Ion Implantation for Controllable Materials Modification

20keV – 100MeV energy range

Ion Irradiation for Radiation Damage studies

Satellite components

Nuclear grade materials



Ion Beam Analysis

PIXE, EBS, RBS, ERD, PIXE,PIGE, NRA, IBIL, IBIC,

MeV-SIMS

in vacuum and in full ambient

micro beams for mapping ~1µm

MEIS for high depth resolution

IV.2. NANOSCIENCES ET NANOTECHNOLOGIES

IV.2.1. Mineral analysis and its extraction process of ilmenite from Madagascar

Andry-Zo Randrianantoandro¹ , Abdelaziz Meftah², Naivo Rabesiranana¹
Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN-Madagascar), Campus of the University of Antananarivo, Madagascar.
Laboratory of Nanomaterials, Nanotechnology and Energy, Department of Physics, Faculty of Sciences of Tunis, University of Tunis, El Manar, El Manar, 2092 Tunis, Tunisia.

ABSTRACT

Madagascar is one of the world's leading producers of minerals such as ilmenite, zircon, nickel, cobalt and monazite. Ilmenite is one of the main raw materials for the manufacture of Titanium Dioxide (TiO₂).

The purpose of this study was to determine the microscopic appearance, including the characteristics, structures, mineral compositions of ilmenite from Madagascar to enhance their potential and enrichment as raw material for the recovery of titanium dioxide products.

In this study, the chemical analysis and structural, morphological, optical properties of ilmenite are analysed using X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV-visible spectroscopy respectively.

XRF analysis confirmed that the main elements of ilmenite black sands are composed of titanium (TiO₂: 49.34%) and iron (Fe₂O₃: 35.41%) and many of the minor elements which contain less than 1%. The XRD diagrams show the appearance of Rutile, Anatase and Iron oxide phases. The Raman analysis shows that the peaks at 147 cm⁻¹ and 827 cm⁻¹ justify the presence of the anatase and rutile phases. UV-visible spectroscopy shows that the reflection and absorbance coefficients are 8% and 92% respectively.

Keywords : ilmenite, XRF, XRD, Raman , Reflexion, Absorbance

1- Introduction

Madagascar is the fourth largest island in the world, located in the Indian Ocean some 500 km off the southeast coast of Africa, with an area of 587,041 km² [1]. Other than the endemic plants and animals, Madagascar is a country very rich in mining sector like gold, nickel, cobalt, emerald, ruby, sapphires, ilmenite, zircon, monazite, chromite and graphite.

Nowadays, ilmenite is playing an increasingly important role in the industry as there is much commercial interest.

Ilmenite (FeTiO₃) is the main source for producing titanium dioxide (TiO₂) and other titanium-containing products [2, 4].

Titanium dioxide is used in various applications such as paints, textiles, inks, plastics, paper, cosmetics [5, 6] and medicine [7], electrodes, ceramics [8].

Ilmenite is found in Australia, the United States, China, India, the Middle East, South Africa and Ukraine. [9-15].

QMM is known for its huge reserves of titanium minerals in Madagascar as it produces about 300 000 tonnes of ilmenite every year. Many studies have been done on ilmenite from Madagascar but researchers have not focused on the application of ilmenite in nanotechnology due to the lack of characterisation equipment in Madagascar. For this reason, it is important to know the microscopic appearance of ilmenite.

The purpose of this study was to determine the characteristics , structures, mineral compositions of ilmenite from Madagascar in order to increase its economic value.

2- background to the study location

Qit Madagascar Minerals (QMM) is a mining company owned 80% by Rio Tinto and 20% by the Malagasy government. QIT Madagascar Minerals (QMM) is a world leader in the extraction of heavy mineral sands and the largest mineral sands operation in Madagascar. Located near Fort Dauphin on the southeastern tip of Madagascar, QMM has been mining ilmenite since 2009 and its by-products include zirsill and monazite-bearing sand. QMM is a company that will extract ilmenite on a large scale and a smaller amount of zircon from a mineralized sand deposit in Madagascar. It has been established in Madagascar since 1986. The operation began in 2005 to dredge sands from 6 000 hectares of coastal forest, which produce approximately 750 000 tonnes of ore per year over the 40-year life of the project [16]. The mineral samples used in this study was kindly provided by the mining company deposit. This study area is located in the district of Fort Dauphin (Tôlagnaro), Anôsy region, Toliara Province, in the south-east of Madagascar. The Rio Tinto group, international leader in the mining industry, has deployed its Madagascan subsidiary QMM. The exploitation site has a surface area of 6 000 Ha, 40 km² to the north and 20 km² to the south. which is divided into 3 parts: the Mandena area, the Petriky area and the Sainte Luche area. The main activities associated with QMM's mineralized sands project are [17]: First of all, the preparatory work involves the removal of the vegetation cover and the removal of the top layer of soil and its conservation. This operation is carried out by mining machines such as bulldozers and scrapers. A floating dredge is used to extract the sand to a depth of 20 metres. Then, spirals are used for mechanical separation of heavy minerals (5%: ilmenite and zircon) and light minerals (95%: silica). After, a separation factory is used where ilmenite and zircon are sorted by magnetic and electrostatic methods. Finally, ilmenite and zircon are transported to the port of Eoala for export abroad.

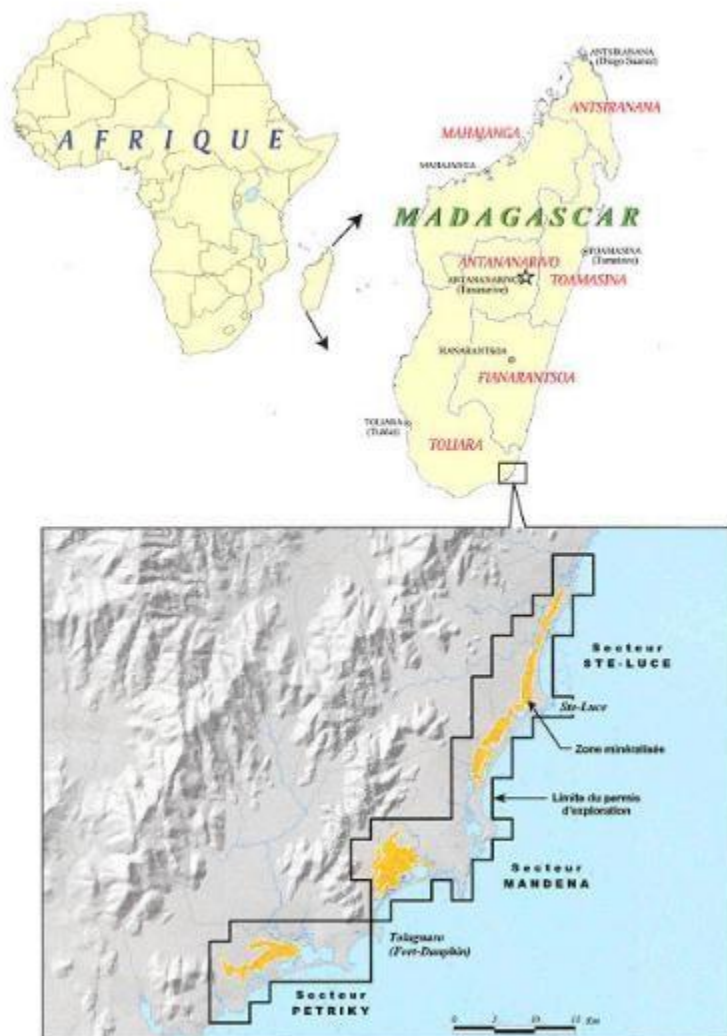


Fig 1: Mining and extraction area for mineralized sands QIT Madagascar Mineral project

3- Materials and methods

The chemical analysis of ilmenite was performed on Energy Dispersive X-ray fluorescence spectrometer (ED-XRF) using a SPECTRO XEPOS equipped with a Pd/Co anode X-ray tube operated at a maximum voltage of 50 kV and a maximum power of 50 W.

X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out using a BRUKER D8 ADVANCE diffractometer using Cu K α monochromatic radiation ($\lambda = 0.15418$ nm). The voltage and anode currents were 40 kV and 40 mA, respectively. The spectrum range was maintained between 20° to 100° and the scan rate was kept for 2° per minute. The identification of the crystalline phases was carried out by comparing the diffractograms obtained with the Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS) files using the X'Pert HighScore Plus software.

Raman spectrometer type Jobin Yvon technology T6400 with 488 nm argon in laser excitation source at room temperature was used. Raman spectra have been measured in a frequency range of 100 cm^{-1} to 1000 cm^{-1} .

The optical properties were determined by spectrophotometer type Perkin Elmer Lambda 950 in the wavelength range of 200–1000 nm at room temperature. Photoluminescence properties were studied by LS55 Perkin Elmer equipment with wavelength excitation of 350 nm.

4- Results and discussions

4.1- X-ray fluorescence (XRF)

Table 1 shows the XRF results of ilmenite from Madagascar.

Table 1 : chemical composition of ilmenite from Madagascar

components	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	other
content	4,2	0,42	0,34	0,93	0,71	0,48	0,06	2,03	49,34	0,33	35,41	0,13	5,62

This result shows that the dominant compounds in ilmenite are Fe₂O₃ and TiO₂. Other compounds also exist in Ilmenite from Madagascar such as Na₂O , MgO, Al₂O₃ , SiO₂ , CaO, K₂O, V₂O₅ , ZrO₂ , SO₃ but their amounts are lower than Fe₂O₃ and TiO₂.

Among these other compounds, other than Na₂O and Ca O , the percentages of the elements are all less than 1%.

4.2- X-ray diffraction (XRD)

Figure 2 shows the XRD diagram of ilmenite from Madagascar.

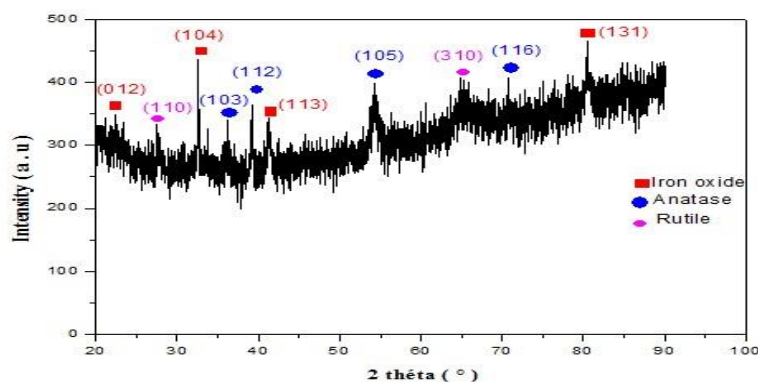


Figure 2: XRD pattern of ilmenite

For the compound iron oxide (Fe₂O₃), the XRD diagram shows peaks located at $24,30^\circ$, $33,39^\circ$, $41,12^\circ$, $80,10^\circ$ assigned, respectively, to the planes (012) , (104) , (113) , (131).

They have been identified by reference to JCPDS No: 01-084-0309.

Moreover, for the compound anatase (TiO_2), the XRD pattern observed peaks indexed at $36,75^\circ$, $38,40^\circ$, $53,53^\circ$, $68,30^\circ$ corresponding to the (103), (112), (105), (116) planes respectively.

They have been identified by reference to JCPDS No: 01-071-1168.

For the compound rutile (TiO_2), the XRD diagram shows peaks located at $27,46^\circ$, $64,10^\circ$ assigned, respectively, to the planes (110), (310). They have been identified by reference to JCPDS No: 00-004-0551.

4.3-Raman spectroscopy

The Raman spectrum of the ilmenite mineral is presented in Figure 3.

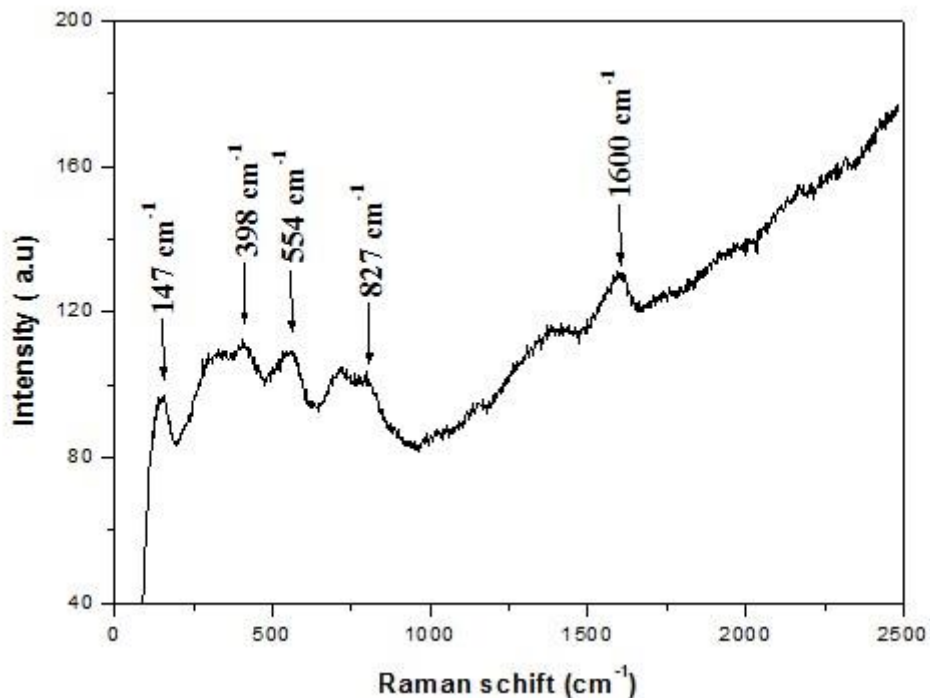


Figure 3: Raman spectrum of ilmenite.

Analysis of the Raman spectrum of the ilmenite sample showed that the Raman peaks are located at 147 cm^{-1} , 398 cm^{-1} , 554 cm^{-1} , 827 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} .

The peak observed at 147 cm^{-1} can be attributed to the E_g mode of anatase, the peak at 398 cm^{-1} can be attributed to the B_{1g} mode of anatase and the peak at 827 cm^{-1} can be attributed to the B_{2g} mode of rutile [18-21].

4.4- Optical Properties

In the ultraviolet UV region ($\lambda < 400$ nm), a decrease in the reflectance spectrum has been observed. The reflectance varies from 36 to 10%.

In the visible region ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800$ nm), the reflectance spectrum is almost constant and the reflection coefficient is about 8%.

In the infrared IR region ($\lambda > 800$ nm), a small increase in the reflectance spectrum appeared but it is almost constant. The reflectance is about 12%.

The absorbance (A) is determined from the following formula:

$$A = 100 - T(\lambda) - R(\lambda) \quad (1)$$

where $T(\lambda)$ and $R(\lambda)$ are optical transmission and reflectance, respectively.

As ilmenite is a powder so $T(\lambda) = 0$ and equation (1) reduces to :

$$A = 100 - R(\lambda) \quad (2)$$

Figure 5 shows the absorbance spectrum of ilmenite

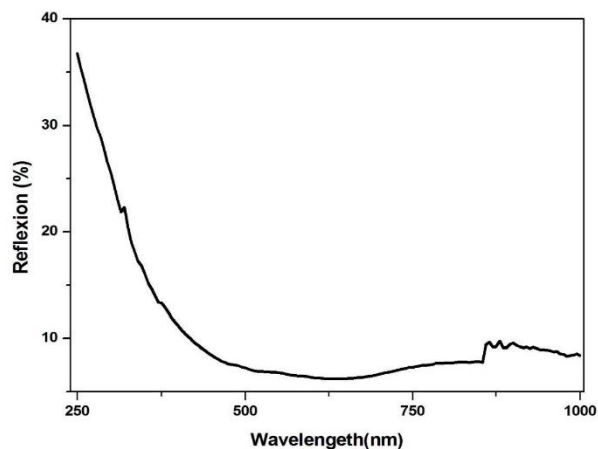


Figure 4: Reflectance of ilmenite

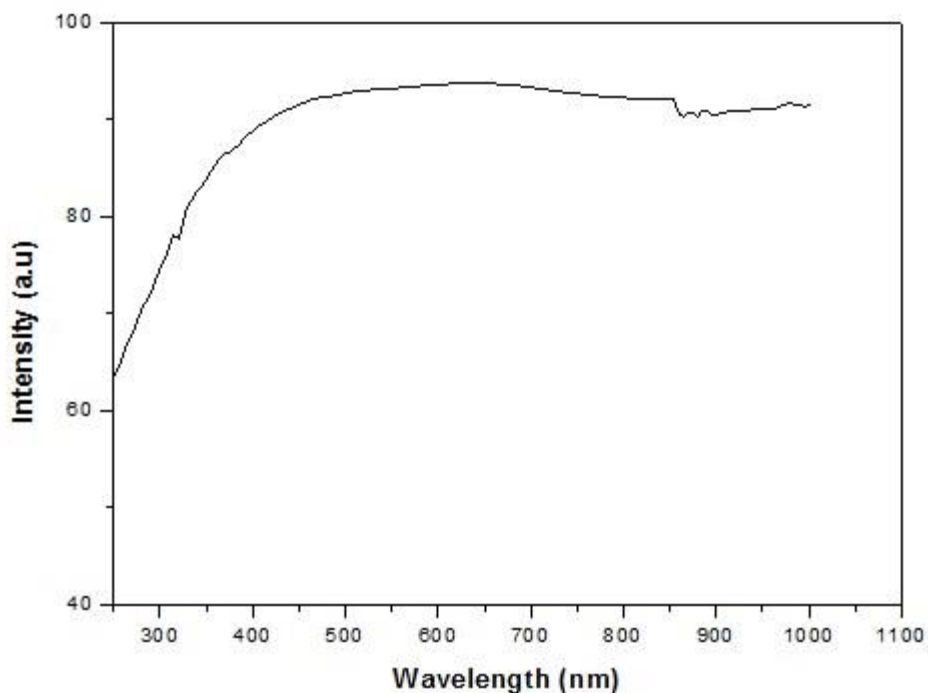


Figure 5 : Absorbance spectrum of ilmenite

In the ultraviolet region ($\lambda < 400$ nm), an increase in absorbance was observed. The absorbance coefficient varies from 64% to 90%.

In the visible region ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$), the absorbance spectrum is almost constant and the absorbance coefficient is about 92%.

In the infrared IR region ($\lambda > 800 \text{ nm}$), a small decrease in the absorbance spectrum was observed but it is almost constant. The reflection coefficient is about 88%.

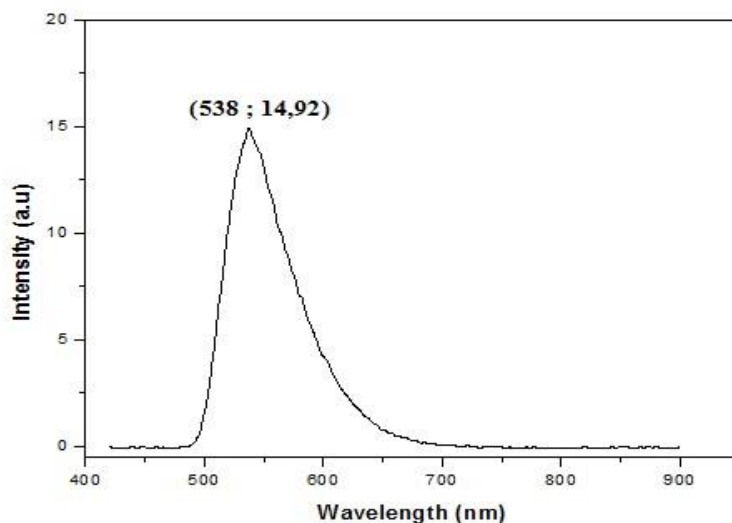
4.5- Photoluminescence

Figure 6 shows the photoluminescence spectrum of ilmenite

In the region $\lambda < 500 \text{ nm}$ and $\lambda > 650 \text{ nm}$, the photoluminescence is zero.

Between 500 nm and 650 nm, a broadband of the spectrum with an asymmetric shape is observed.

The PL photoluminescence curve is maximal at the point (538; 14,92).



. Figure 6: PL spectra of ilmenite

Conclusion

In summary, the microscopic aspect of ilmenite from Madagascar has been studied. It includes characteristics, structures, mineral compositions. The aim of this work is to increase the potential economic value of ilmenite from Madagascar as the export of ilmenite has an important role in the economy of Madagascar.

XRF analysis showed that iron and titanium are the major elements. XRD and Raman analysis showed that rutile phase and anatase are dominant in ilmenite.

UV-visible spectroscopy showed that ilmenite reacts to the reflectance and absorbance phenomenon

Acknowledgments

The author thanks to:

the AFRIDI project of Africa Union for the financial support of this work.

the Photovoltaic Laboratory (LPV) in the Center of Research and Technology of Energy (CRTE) in Borj Cedria Tunisia, for the DRX analysis.

the Laboratory of Nanomaterials, Nanotechnology and Energy (L2NE) in the Department of Physics, Faculty Sciences of Tunis at the University of Tunis El Manar in Tunisia for the Raman analysis.

the Laboratory of Physics of Condensed Matter (LPMC) in the Department of Physics, Faculty Sciences of Tunis at the University of Tunis El Manar in Tunisia for the optical analysis.

Reference:

Bruno Sarrasin , The mining industry and the regulatory framework in Madagascar : Some developmental and environmental issues, Journal of Cleaner Production, 2006.

Walter Purcell , Manish Kumar Sinha, Amanda Qinisile Vilakazi , Motlalepula Nete, Selective precipitation study for the separation of iron and titanium from ilmenite, Journal of hydrometallurgy, 2019.

Quanyuan Song, Shirley C.Tsai , Flotation of ilmenite using benzyl arsonic acid and acidified sodium silicate, Journal of Mineral Processing, 1989.

Rabea A.M. Ali, Mohamed Mobarak, Aliaa M. Badawy, Eder C. Lima, Moaaz K. Seliem, H.S. Ramadan, New insights into the surface oxidation role in enhancing Congo red dye uptake by Egyptian ilmenite ore: Experiments and physicochemical interpretations, Journal of Surfaces and Interfaces, 2021.

C. Sasikumar, D.S. Rao, S. Srikanth, B. Ravikumar, N.K. Mukhopadhyay, S.P.

Mehrotra, Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India, Journal of Hydrometallurgy, 2004.

Aminur Rahman, James Tardio, Suresh K. Bhargava, Mohammed Nazim Zaman, A.S.M. Mehedi Hasan, Aaron Torpy, and Mark I. Pownceby, Comparison of the chemistry and mineralogy of ilmenite concentrates sourced from fluvial (Brahmaputra River) and beach placer

(Cox's Bazar) deposits, Bangladesh, Journal of Ore Geology Reviews, 2019.

Sony Sukmara, Suyanti, Wisnu Ari Adi, Azwar Manaf, Mineral analysis and its extraction process of ilmenite rocks in titanium-rich cumulates from Pandeglang Banten Indonesia, Journal of Materials Research and Technology, 2021.

Oleksandr Myslyvchenko , Roman Litvyn , Larisa Krushynska , Ostap Zgalat-Lozynskyy, Phase transformations of ilmenite ore during microwave treatment at a frequency of 2.45 GHz under the influence of sucrose, Journal of Materialia, 2022.

M. Mozammel, S. K. Sadrnezhaad, A. Khoshnevisan, H. Youzbashizadeh, Kinetics and reaction mechanism of isothermal oxidation of Iranian ilmenite concentrate powder, Journal of Therm Anal Calorim, 2012.

[10] N. El-Hazek , T.A. Lasheen, R. El-Sheikh, Salah A. Zaki, Hydrometallurgical criteria for

TiO₂ leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid, Journal of Hydrometallurgy, 2007.

[11] Ying-yi Zhang, Wei Lü, Xue-wei Lü, Sheng-ping Li, Chen-guang Bai, Bing Song, and Kexi Han, Isothermal reduction kinetics of Panzhihua ilmenite concentrate under 30vol% Co-70% N₂ atmosphere, Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2016.

C. Sasikumar , D.S. Rao , S. Srikanth, B. Ravikumar, N.K. Mukhopadhyay, S.P. Mehrotra, Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India, Journal of Hydrometallurgy, 2004.

R. H. Nafziger and G. W. Eiger, Preparation of titanium feedstock from Minnesota ilmenite by smelting and sulfation-leaching, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 9065.

T. Chernet, Applied mineralogical studies on Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behavior in the sulfate process. Journal of Minerals Engineering, 1999. [15] Bin Liang, Chun Li, Chenggang Zhang, Yongkui Zhang, Leaching kinetics of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. Journal of Hydrometallurgy 2004.

[16] Steven H. Emerman, Malach Consulting, Évaluation d'une zone tampon dans une mine d'ilménite exploitée par Rio Tinto sur les rives des lacs Besaroy et Ambavarano, Madagascar, Journal of Andrew Lees Trust, 2018.

Rio Tinto QMM Madagascar , Colloque International du SIFÉE en Evaluation Environnementale : Madagascar 26-28 octobre 2016.

Maria Vesna Nikolic, Zorka Z. Vasiljevic, Miloljub D. Lukovic, Vera P. Pavlovic, Jelena

Vujancevic, Milan Radovanovic, Jugoslav B. Krstic, Branislav Vlahovic, Vladimir B. Pavlovic,

Humidity sensing properties of nanocrystalline pseudobrookite (Fe_2TiO_5) based thick films, Journal of Sensors and Actuators B , 2018.

Zhiwei Zhao, Beng Kang Tay, and Guoqing Yu ,Room-temperature deposition of amorphous titanium dioxide thin film with high refractive index by a filtered cathodic vacuum arc technique, Journal of Applied Optics , 2004.

V. Tamilselvan, D. Yuvaraj, R. Rakesh Kumar, K. Narasimha Rao, Growth of rutile TiO_2 nanorods on TiO_2 seed layer deposited by electron beam evaporation, Journal of Applied Surface Science, 2012.

Aleksandra Wypych, Izabela Bobowska, Milena Tracz, Agnieszka Opasinska, Slawomir

Kadlubowski, Alicja Krzywania-Kaliszewska, Jaroslaw Grobelny, and Piotr Wojciechowski, Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods, Journal of Nanomaterials, 2014.

IV.2.2. Greffage de nanoparticules de TiO₂ anatase à la surface des argiles Malagasy par le procédé sol-gel

¹ANDRIANAINARIVELO Mahandrimanana (Maître de Conférences HDR) ;
Université d'Antananarivo- Domaine Sciences et Technologies- Mention Procédés et Ecologie Industrielle

²RAJERISON William (Professeur Titulaire) ;
Université d'Antananarivo- Domaine Sciences et Technologies- Mention Procédés et Ecologie Industrielle

²ALAUZUN Johan (Maître de Conférences HDR);
Université de Montpellier- Institut Charles Gerhardt

RESUME

Cette étude montre la modification de la surface des argiles par le greffage de TiO₂ nanométrique. La synthèse des matériaux composites a été réalisée par le procédé sol-gel hydrolytique. La température maximale de 600°C a été choisie pour modifier la surface des argiles en les greffant de TiO₂ afin d'obtenir la structure de type anatase. Les différentes argiles brutes, traitées à 150°C et des argiles modifiées traitées à 600°C ont été analysées par la microscopie à balayage électronique MEB à dispersion d'énergie. Les spectres EDX et les photos prises à l'échelle nanométrique ont mis en évidence la fixation du TiO₂ à la surface des argiles. Le pourcentage atomique de la fixation du TiO₂ varie de 6% à 12 % selon les types d'argiles.

Mots Clés : Argiles, TiO₂ anatase, Procédé Sol-Gel

I. Introduction

Actuellement, il existe deux grands types de procédés sol-gel : le procédé sol-gel Hydrolytique^{1,2,3} et le procédé sol-gel non hydrolytique^{4,5,6,7}. Le procédé sol-gel par la voie de la polymérisation minérale est l'un des aspects chimiques de la polymérisation Sol-Gel (voie Métallo-Organique)⁸. L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : M(OR)_n où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné.

La polymérisation, par la voie hydrolytique, se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.

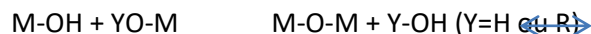


Réaction d'hydrolyse (cas où X=H)



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée **sol**. (2) *Réaction de condensation (cas où $X=M$)*.

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxolation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-).

Dans cette étude, le précurseur de départ est le tetraisopropoxide de Titane ($Ti(OiPr)_4$) ou iPr est le radical isopropyl de formule semi-développée $(CH_3)_2CH-$ et de l'eau deionisée. Les argiles grises et blanches ont été utilisées pour servir de support.

L'étude s'est fixée comme objectif principal de greffer à la surface des argiles du TiO_2 actif^{9,10} et de comparer l'efficacité des différentes argiles à fixer les TiO_2 . Le procédé est identique à la synthèse d'oxydes mixtes.^{11,12,13}

II. Etudes expérimentales

A. Synthèse des différents échantillons de matériaux composites

La synthèse des matériaux composites se fait en deux étapes :

1. La première étape

Les argiles blanches (AC), et les argiles grises (AG) ont été attaquées à l'acide sulfurique (11M) pendant 3h à reflux et sous agitation et à une température de 80°C. On laisse le mélange pendant 24h à température ambiante. On lave le produit pour enlever le reste d'acide qui n'a pas réagi et on traite ensuite l'argile activée à 150°C pendant 2h.

2. La deuxième étape

Les argiles traitées à 150°C ont été utilisées pour synthétiser les argiles pontées au TiO_2 . Le TiO_2 a été synthétisé in situ suivant le procédé sol-gel hydrolytique. L'argile traitée à 150°C est placée dans un schlenk de 100 mL, on verse ensuite de l'isopropanol (iPrOH). Le précurseur de TiO_2 est préparé dans un bécher en versant du $Ti(OiPr)_4$ de ALDRICH et de l'isopropanol. On verse ensuite le mélange dans le schlenk. On laisse sous agitation pendant 10 mn et on ne verse goutte à goutte de l'eau desionisée. On chauffe le mélange à une température de 80°C sous agitation pendant 18h. Le gel est séché à l'étuve à 60°C pendant 2 jours puis est calciné à 600°C sous air pendant 1h

B. Traitements thermiques

Les traitements thermiques à basse température (entre 100°C et 150°C) ont été effectués dans un four de type Memmert.



Photo-1 : Four Memmert programmable (photo labo)



Photo -2 : Four Carbolite pour le traitement à haute température

Les échantillons traités à haute température (600°C)¹⁴ sont réalisés avec un four Carbolite Gero dont la montée en température est de 10°C/mn et la durée de traitement est de 2h

Analyses par Microscopie Électronique à Balayage

Les échantillons bruts et traités à 150°C et à 600°C ont été analysés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Appareillage



Photo 3 : Microscopie Electronique à Balayage (photo labo CMOS)

Résultats

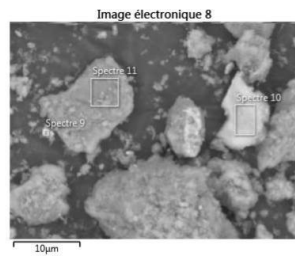
La présentation des résultats est divisée en deux parties : dans la première partie nous allons montrer les spectres des échantillons bruts et des échantillons traités à 150°C des argiles, et dans la deuxième partie, nous allons voir les spectres des matériaux composites argiles-TiO₂.

a. Spectres des différents types d'argiles bruts et des argiles traitées à 150°C

Les photos et les spectres ci-dessous sont représentatifs de l'échantillon :

ARGILE BLANCHE

06/03/2019
AC brut



06/03/2019
AC 150

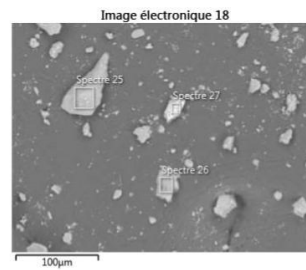
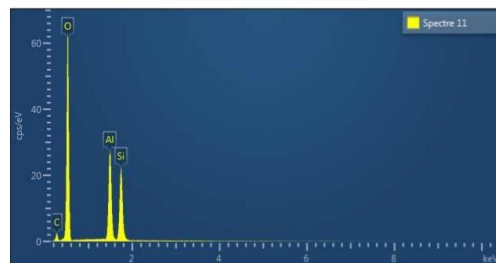


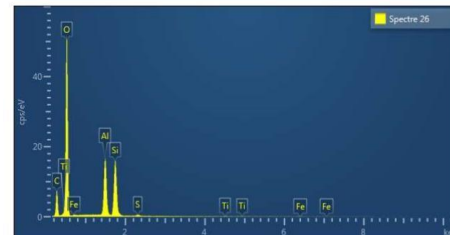
Photo 4 : MEB (Echantillon d'argile blanche brute)

Photo 5 : MEB (Echantillon d'argile blanche traité à 150°C)



Élément	% Masse	% atomique
C	7.10	10.89
O	55.92	64.36
Al	18.76	12.80
Si	18.22	11.95
Total:	100.00	100.00

Figure 1 : Spectre EDX de l'échantillon d'argile blanche brute



Élément	% Masse	% atomique
C	18.85	26.67
O	53.51	56.85
Al	12.03	7.58
Si	13.43	8.13
S	0.42	0.22
Ti	0.16	0.06
Fe	1.60	0.49
Total:	100.00	100.00

Figure 2 : Spectre EDX de l'échantillon d'argile blanche traité à 150°C

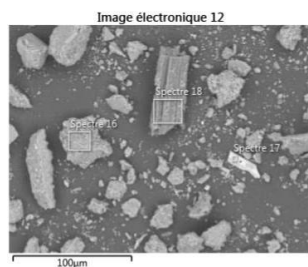
Le rapport Si/Al des deux échantillons est donné dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Si/Al de l'argile blanche

BRUT	EDX	Si/Al	0,94535073
150°C	EDX	Si/Al	1,10503843

- ARGILE GRISE

06/03/2019
AG brut



06/03/2019
AG 150

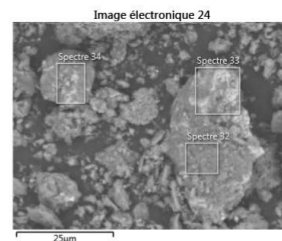


Photo 6 : MEB (Echantillon d'argile grise brute)

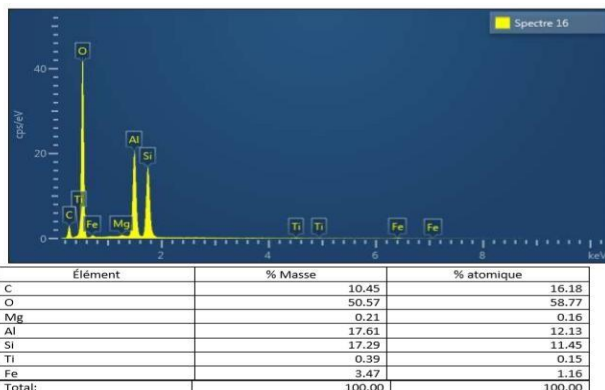


Figure 3 : Spectre EDX de l'échantillon d'argile grise brute

Photo 7: MEB (Echantillon d'argile grise traitée à 150°C brute)

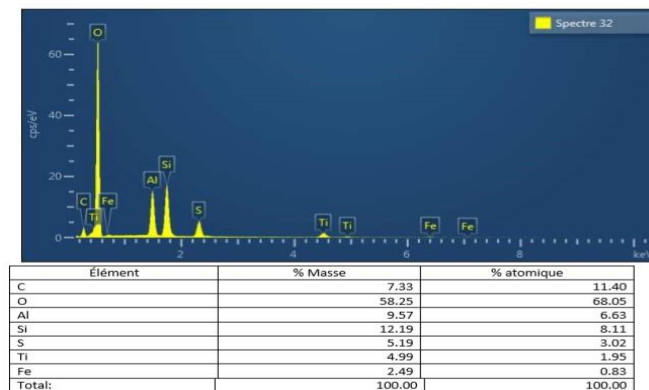


Figure 4 : Spectre EDX de l'échantillon d'argile grise traitée à 150°C

Le rapport Si/Al dans les deux échantillons est donné dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Si/Al de l'argile grise

BRUT	EDX	Si/Al	0,85783133
150°C	EDX	Si/Al	1,27210884

b. Spectres des matériaux composites argiles-TiO₂

Nous avons préparé 02 échantillons de matériaux composites avec les 02 types d'argiles. Les spectres EDX et les analyses élémentaires des échantillons traités à 600°C sont représentés ci-après :

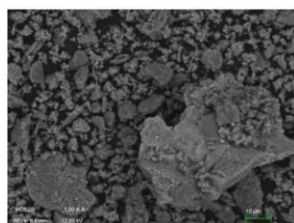


Photo 8 : MEB de l'argile blanche-TiO₂ (10µm)

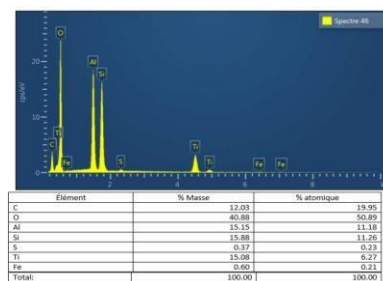


Figure 5 : Spectres du matériau composite argile blanche-TiO₂

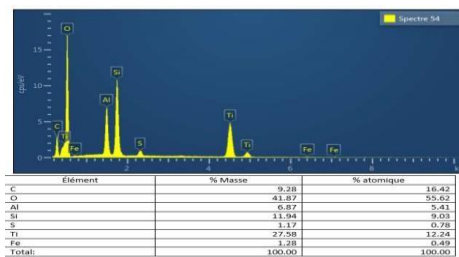
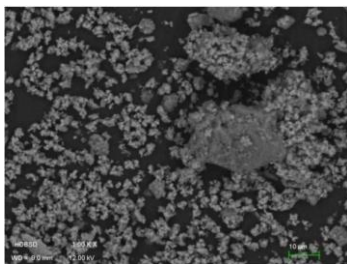


Photo 9 : MEB de l'argile grise-TiO₂ (10µm)

Figure 1 : Spectres du matériau composite
argile grise-TiO₂

Les photos et les spectres du matériau composite mettent en évidence la présence et la fixation du TiO₂ à la surface de l'argile (points blancs). Les taux (% atomique de Ti) de TiO₂ fixés sont respectivement de 6.27 % pour l'argile blanche et 12.24% pour l'argile grise.

Discussion

Le procédé sol-gel hydrolytique est la méthode utilisée pour greffer le TiO₂ à la surface des argiles. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a permis de mettre en évidence d'une part la stabilité du rapport Si/Al lors du traitement à 150°C et d'autre part la fixation des TiO₂ à la surface des argiles. En effet, si on compare les 02 spectres correspondant respectivement aux photos MEB de l'argile blanche (ou grise) brute et la photo MEB de l'argile blanche (ou grise) pontée au TiO₂, on constate que l'argile modifiée contient bien du Ti et la morphologie de la surface des deux échantillons est différente. Les 02 échantillons ont pu être modifiés, le procédé utilisé a donc été efficace.

Les valeurs expérimentales calculées démontrent que la taille des cristallites dans les 02 échantillons est environ de 0.43 nm. Le diagramme de diffractions des rayons X de la figure cidessous montre l'apparition des pics caractéristiques de TiO₂ anatase^{15, 16} comme les pics attribués aux argiles confirmant la stabilité du minéral argileux à l'issue de ce traitement à 600°C^{17,18}.

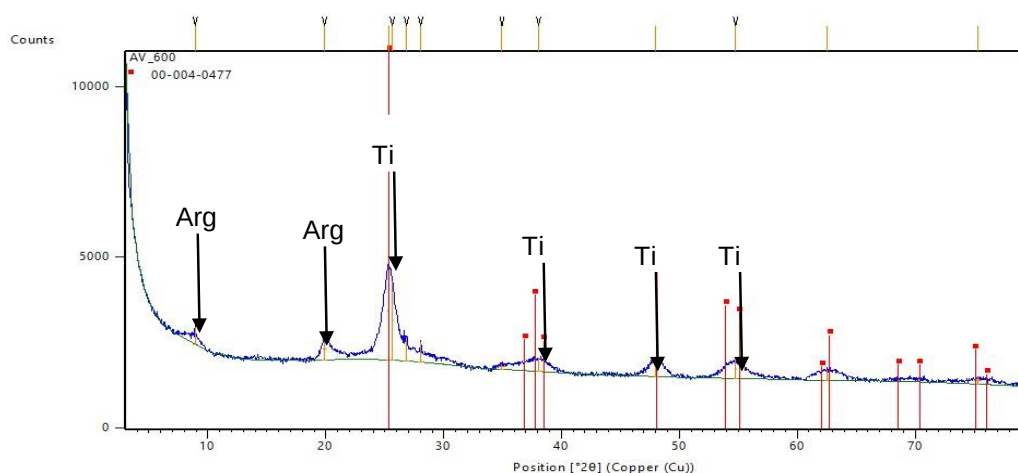


Figure 7 : Diffractions des Rayons X de l'échantillon argile blanche

Conclusion

Il est donc possible grâce au procédé sol-gel de modifier la surface des argiles par greffage de TiO_2 .

Les résultats des analyses par MEB ont bien montré la différence significative entre les argiles brutes et les argiles modifiées par l'existence des pics caractéristiques des argiles et des TiO_2 . Les photos des grains d'argiles modifiées mettent en évidence cette fixation de TiO_2 . Ces résultats ont été confirmés par les spectres de diffractions des rayons X. L'existence des pics d'argiles et des TiO_2 dans les diffractogrammes démontre la fixation des TiO_2 à la surface des argiles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bideau M., Claudel B. Dubien C., Faure L. Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry, 91,137,1995
- Sabate J. Anderson M., Kikkawa H., Xu Q., Cervera March S., Hills C. G., Journal of catalysis, 134,36 1992
- Toba M. Mizukami F. Niwa S.I. , Sano T., Maeda K., Annala A., Kompa V., J. Mol. Catal., 91,277,1996
- Mahandrimanana Andrianainarivelo, Robert J.P Corriu, Dominique Leclercq, P. Hubert Mutin and André Vioux, J. Mater. Chem, 7(2), 279-284, 1997
- Acosta S., Corriu R.J.P, Leclercq D, Mutin P. H., Vioux A., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 346, 345, 1994
- Acosta S., Arnal P., Corriu R.J.P, Leclercq D, Mutin P. H., Vioux A., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 346, 43, 1994
- Gerrard W. Kilburn K.D J. Chem. Soc ., 1536, 1956
- Mahandrimanana Andrianainarivelo, Robert J.P Corriu, Dominique Leclercq, P. Hubert Mutin and André Vioux, J. of Sol-Gel Science and Technology, 8, 89-93, 1997
- E. Matijevic, M. Ohmori , J. Colloid interface Sci , 160, 288-293, 1993
- Siffert B. Metzger M. Colloids and Surfaces, 53,79, 1991
- Narula, Chatitanaya K., Varshney, Ashima and Umar Riaz. Chem Vap. Deposition, 2,N°1,13-15, 1996
- M. Emili, L. Incoccia, S. Mobilio, G. Fagherazzi, M. Guglielmi, J. Non Cryst. Solids, 74, 129, 1985
- M. Miranda Salvado, J.M Fernandez Navarro, , J. Non Cryst. Solids, 147&148, 256, 1992
- Andrianainarivelo Mahandrimanana, Journal of Materials and Chemistry, 10(1), 1-4, 2020
- Ao, Y., Xu, F.J.D., Shen, X., Yuan, C.,. Low temperature preparation of anatase TiO_2 -coated activated carbon. Colloids Surf., A 312 (2–3), 125–130, 2008
- Binitha, N.N., Sugunan, S.,. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. Microporous Mesoporous Mater. 93, 82–89, 2006
- L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras , Synthesis and characterization of titanium-oillared montmorillonites, Microporous materials, 2, 525-535, 1994

T. Holtzapffel, les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination,
Société Géologique du nord, 12, 15-43, 1985

IV.2.3. Nanopore genomic sequencing for *Mycobacterium tuberculosis* drug susceptibility testing in Madagascar

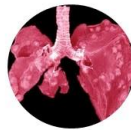
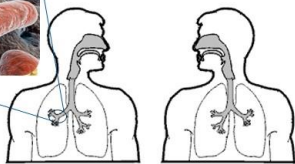
Dr Niaina RAKOTOSAMIMANANA, PhD

Unité des Mycobactéries, Institut Pasteur de Madagascar, Madagascar

Tuberculosis (TB)

- Bacterial Infectious disease: *Mycobacterium tuberculosis*

- Air-transmitted



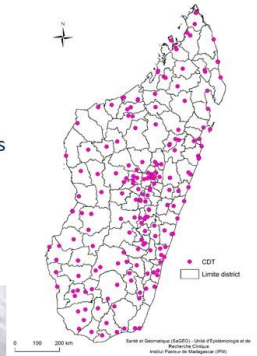
- **Worldwide Public Health Major Concern:**
- 10 Million TB/Year, 1.8 Million Deaths /Year,



TB in Madagascar

- **National TB Program (MoPH)**

- 238 cases /100 000 inhab (2020)
- > 250 TB Diagnostic and Treatment Centers



Detecting TB: searching for the bacteria

- **Directly Observing the bacteria**
 - Microscopy: not very sensitive
 - Bacterial Cultures: Gold standard s
 - takes time (up to 2 months)



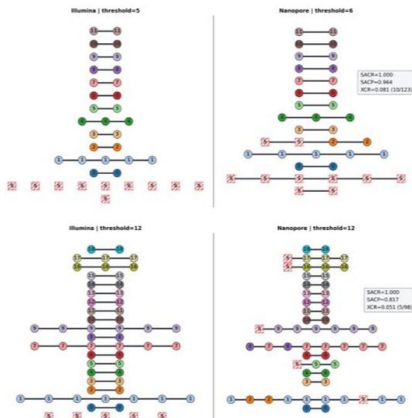
Treating TB



- Four (04) Antibiotics: INH + RIF + ETH + PZA
- Six (06) Months – Directly Observed treatment
- **Genetic Mutation > treatment Resistance !**



Comparing Genetic Clusters from different sequencing platforms:



Hall M., Rabodoarivelo MS, et al. *Lancet Microbe*, in Press



DNA sequencing using a Nanopore

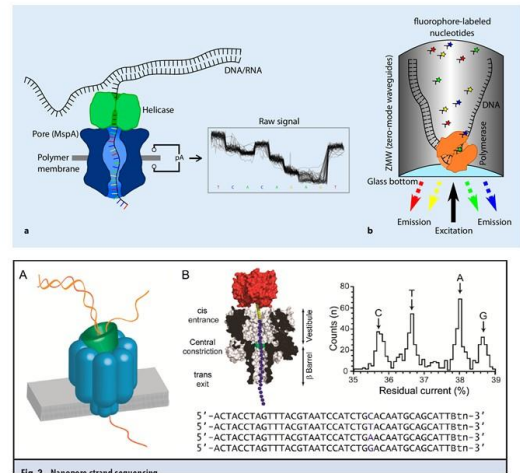
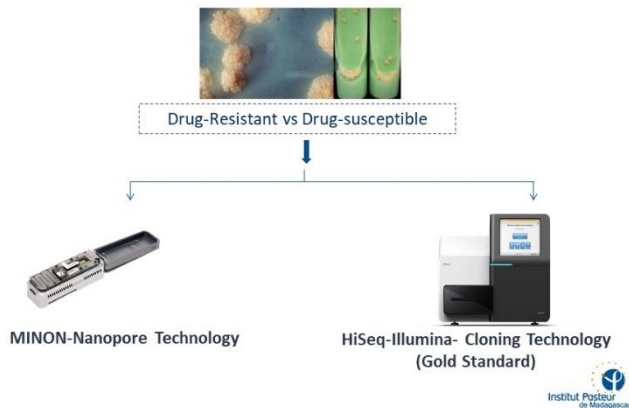


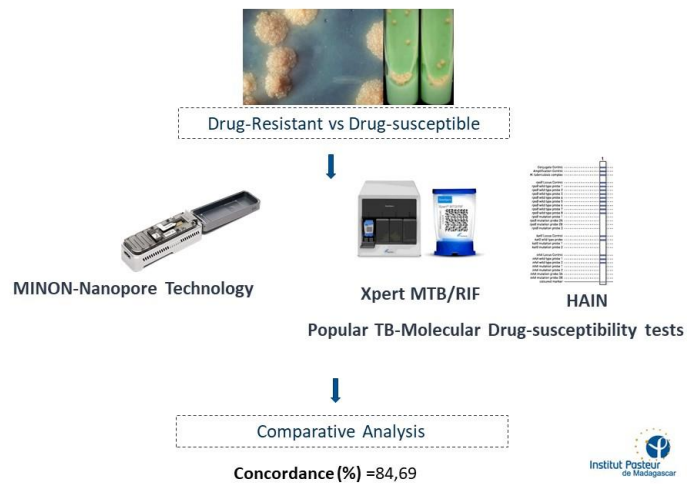
Fig. 9. Nanopore strand sequencing



Validation de la technologie WGS-MINION



Validation du TB-WGS-Minion à Madagascar



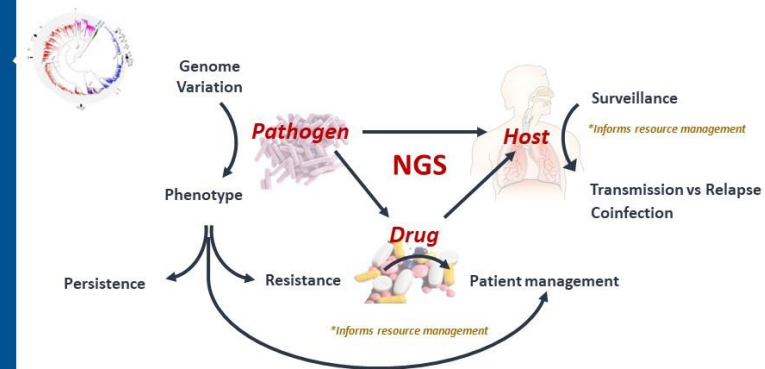
Conclusions

- Feasibility of Nanopore sequencing for TB in Madagascar
- Similar drug-resistant mutations observed compared to existing technologies
- Nanopore data an acceptable substitute or complement for existing tech in *M. tuberculosis* isolate clustering and drug resistance prediction.
- Limits:
 - Pretty high cost for the moment (200-300USD/TB Genome)
 - Necessitates informatic skills



Perspectives:

Power of genomics-based approach in the southeastern of Madagascar



Aknowledgements

CRCHUM
CENTRE DE RECHERCHE
Centre hospitalier
de l'Université de Montréal



EMBL-EBI



Swiss TPH
Swiss Tropical and Public Health Institute
Gesundheitliche Equity und Public Health Institute



HANOPHORE



IV.2.4. Nano-Structured PolyAmic Acid Membranes for Anti-Microbially Enhanced Water Treatment

Naumih Noah^{1*}, Maxwell O², Ibrahim K² Mildred Nawiri²

¹*School of Pharmacy and Health Sciences, United States International University-Africa-Nairobi*

²*Kenyatta University-Nairobi-Kenya*

Introduction

- The water crisis has become a major health crisis.
- Globally, about 1 million people die every year as a result of using contaminated water.
- In developing countries like Kenya, many people especially children below the age of 5 years die every year from waterborne diseases such as diarrhea emanating from the use and drinking of unsafe water.
- One of the best ways to minimize their effects is to provide people with safe drinking water and good sanitation.



Introduction

- Water scarcity and quality challenges facing the world can be alleviated by Point-of-Use filtration devices (POU).
- POU water purification can reduce diarrhea by 42% (Black *et al.*, 2019).
- The use of filtration membranes in POU devices has been limited largely because of membrane fouling which occurs when suspended solids, microbes, and organic materials are deposited on the surface of filtration membranes significantly decreasing the membrane lifespan, thereby increasing operation costs.
- Nanotechnology has the potential to deliver affordable and effective solutions for water sanitation/purification, providing access to safe drinking water to millions of people and hence contributing the achievement of the Sustainable Development Goals.

19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022

2



Introduction

- Polymer membranes filtration has drawn immense interest globally.
- Polyamic acid (PAA) is a conducting electroactive polymer and its properties can be tuned by manipulating the delocalized p electron system for chemical and electrocatalytic applications.
- PAA provides a means of generating nanocomposites containing monodispersed metal particles while retaining its physical and chemical properties and could present a novel material for use as POU filtration membrane useful in the removal of **Microbes and Pesticides**.
- The incorporation of silver and gold nanoparticles during membrane fabrication is expected to improve the antimicrobial, permeability, and mechanical properties of PAA for water purification.

19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022

4

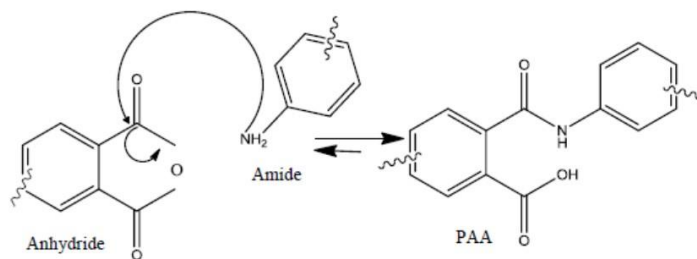
19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022

3



- PAA is Synthesized by copolymerization of **aromatic diamine** with **aromatic dianhydride**.



19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022

5



➤ Fabrication of PAA by incorporating AgNPs and AuNPs is expected to maximize membrane performance in terms of;

- ❖ Permeability
- ❖ Selectivity
- ❖ Strength
- ❖ Hydrophilicity

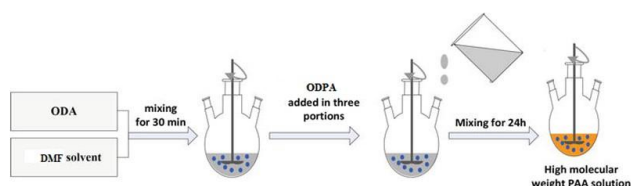
➤ For effective water purification.

➤ The presence of reactive acid (COOH) and the amide (–CO–NH–) functional groups in the backbone of the PAA would enable cross-linking with various silanes and could reduce Ag^+ and Au^{3+} and at the same time stabilize the nanoparticles.

Objective

To synthesize, characterize and fabricate flexible nanostructured PAA membranes able to selectively isolate and remove diverse chemical and pathogenic pollutants in water.

Methodology (Synthesis of PAA)



ODPA: a (dianhydride) 4,4'-oxydiphthalic anhydride
ODA: a (diamine) 4,4'-Oxidianiline

Incorporation of AgNPs and AuNPs

- Various amounts of PAA ranging between 20 - 100 μL were dissolved in DMF and 5 mg of AgNO_3 was added into a flask and stirred under nitrogen gas for 1 hour (Kimotho *et al.*, 2020).
- AuCl_3 was added to the mixture and the formation of AgNPs and AuNPs was monitored by UV-Vis spectroscopy (200nm-900nm) over time (Kimotho *et al.*, 2020).
- Various ratios of APTMOS, TMOS and TMOSPA dissolved in DMF added into the solution and mixture was stirred for 24 hours (Du *et al.*, 2010).
 - APTMOS- 3-aminopropyl-trimethoxysilane
 - TMOS- Tetramethoxysilane
 - TMOSPA- [N-3-trimethoxysilyl-propyl]aniline
- These silanes can modify the surface characteristics of the polymer. It also enhances the wettability, dispersion of nanomaterials, and selective absorption.

Fabrication of the nanostructured PAA membrane

- PAA Fabrication of nanostructured PAA was done via wet phase inversion process as described by (Kim *et al.*, 2013) but with some modification.
- The loaded glass slides were immersed in a coagulation bath of deionized water/acetone (3:1) to allow PAA copolymer to precipitate into a dark, opaque, and flexible stand-alone membrane that easily peeled off from the glass
- Flexible PAA membranes were then flushed with deionized water for 1 minute and stored in a vacuum incubator for 2 days.

Characterization

Nanoparticles and PAA membrane

- AgNPs and AuNPs using UV-vis spectroscopy.
- Membrane morphology using SEM.

Results and Discussion

- The yellow viscous liquid indicated PAA formation (Kimotho *et al.*, 2020).
- After the addition of the AgNO_3 and AuCl_3 , the color changed from clear to pale yellow, deep yellow, light reddish brown, and finally deep brown after 55 minutes at 100°C as shown in Figure 1 below.



19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022

12

Results

- The UV-Vis spectra in the region of 425 nm (Fig. 2 a) and 533 nm (Fig 2 b) confirmed synthesis of AgNPs and AuNPs respectively (Amina *et al.*, 2020).

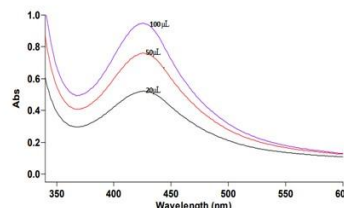


Figure 2a. UV/Vis for AgNPs

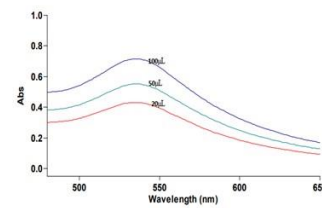


Figure 2b. UV/Vis for AuNPs

19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022

13

Results

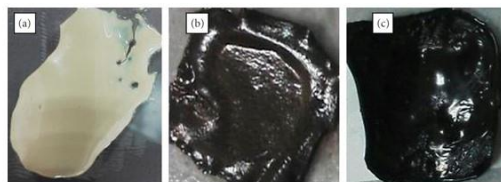
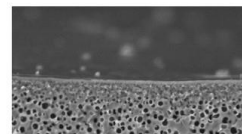
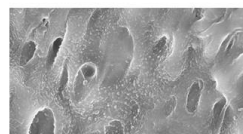


Fig 3: Knife cast wet phase inversion membranes of (a) Poly(amic) acid solution (b) Silver nanoassisted Poly(amic) acid membrane (c) Silver/Gold Nanoassisted Poly(amic) acid membrane. Actual sizes of membranes were 2.5 x 2.5 cm.

Results

- The surface and the cross section morphology of membranes (Fig. 2a) and (Fig. 2b) were smooth and porous Indicating good permeability (Jeong *et al.*, 2007).
- High-Density spherical AgNPs and AuNPs were well dispersed and embedded in and on the membrane in both cases with reduced agglomeration. Indicating the desirable ability Of PAA to form and stabilize NP (Davajaraj *et al.*, 2015).



Conclusion and Future work

- We have been able to prepare flexible nanostructured PAA membranes
- We intend to use pressure to fit the PAA membrane into 15 ml plastic syringes which will serve as disposable nano-filter for point-of-use treatment of water contaminated with microbes and pesticides.

19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022

16

References

1. Amina *et al.*, (2020). Antibacterial and immunomodulatory potentials of biosynthesized Ag, Au, Ag-Au bimetallic alloy nanoparticles using the Asparagus racemosus root extract. *Nanomaterials*, 10(12), 2453.
2. Devaraj *et al.*, (2013). Synthesis and characterization of silver nanoparticles using cannonball leaves and their cytotoxic activity against MCF-7 cell line. *Journal of nanotechnology*.
3. Du, N., Wong, C., Feurstein, M., Sadik, O. A., Umbach, C., & Sammakia, B. (2010). Flexible poly (amic acid) conducting polymers: Effect of chemical composition on structural, electrochemical, and mechanical properties. *Langmuir*, 26(17), 14194-14202.
4. Jeong *et al.*, (2007). Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes. *Journal of membrane science*, 294(1-2), 1-7.
5. Kim, S., Jang, K. S., Choi, H. D., Choi, S. H., Kwon, S. J., Kim, I. D., ... & Hong, J. M. (2013). Porous polyimide membranes prepared by wet phase inversion for use in low dielectric applications. *International journal of molecular sciences*, 14 (5), 8698-8707
6. Kimotho *et al.*, (2020). Fabrication of nanostructured polyamic acid membranes for antimicrobially enhanced water purification. *Advances in Polymer Technology*, 2020.

19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA 2022

17

Acknowledgements



19 October 2022

International Colloquium on Nanotechnology NanoMADA
2022

18 

IV.2.5. Elemental profile of seeds treated with a macronutrient nanofertilizer

Karen J. Cloete, Nandipha Botha, Giday Gebregziabher, Ziga Smit, Kristina Isakovic, Razieh Morad, Mahmood Akbari, Juliet Sackey, Remy Bucher, M. Maaza

Elemental profile of seeds treated with a macronutrient nanofertilizer

Karen J. Cloete, Nandipha Botha, Giday Gebregziabher, Žiga Šmit, Kristina Isaković*, Razieh Morad, Mahmood Akbari, Juliet Sackey, Remy Bucher, M. Maaza*

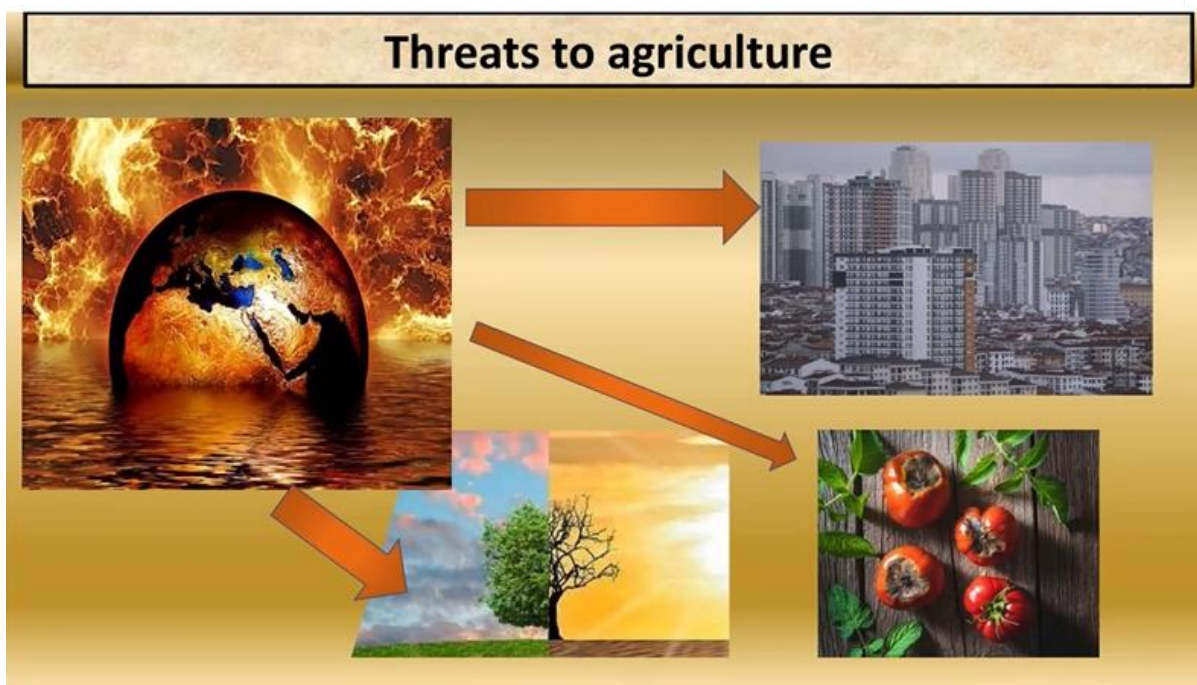
UNESCO-UNISA Africa Chair in Nanosciences & Nanotechnology Laboratories (U2AC2N), College of Graduate Studies, University of South Africa (UNISA), Muckleneuk Ridge, PO Box 392, Pretoria, 0003, South Africa;

Nanosciences African Network (NANOAFNET), iThemba LABS-National Research Foundation, PO Box 722, Somerset West 7129, Western Cape Province, South Africa

*Jožef Stefan Institute, Jamova cesta 39, SI-1001 Ljubljana, Slovenia

Email: kaboutercloete@gmail.com; karencloete@tlabs.ac.za; cloetekj@unisa.ac.za





Threats to agriculture

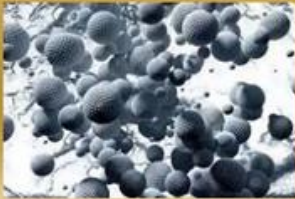


Fertilizers

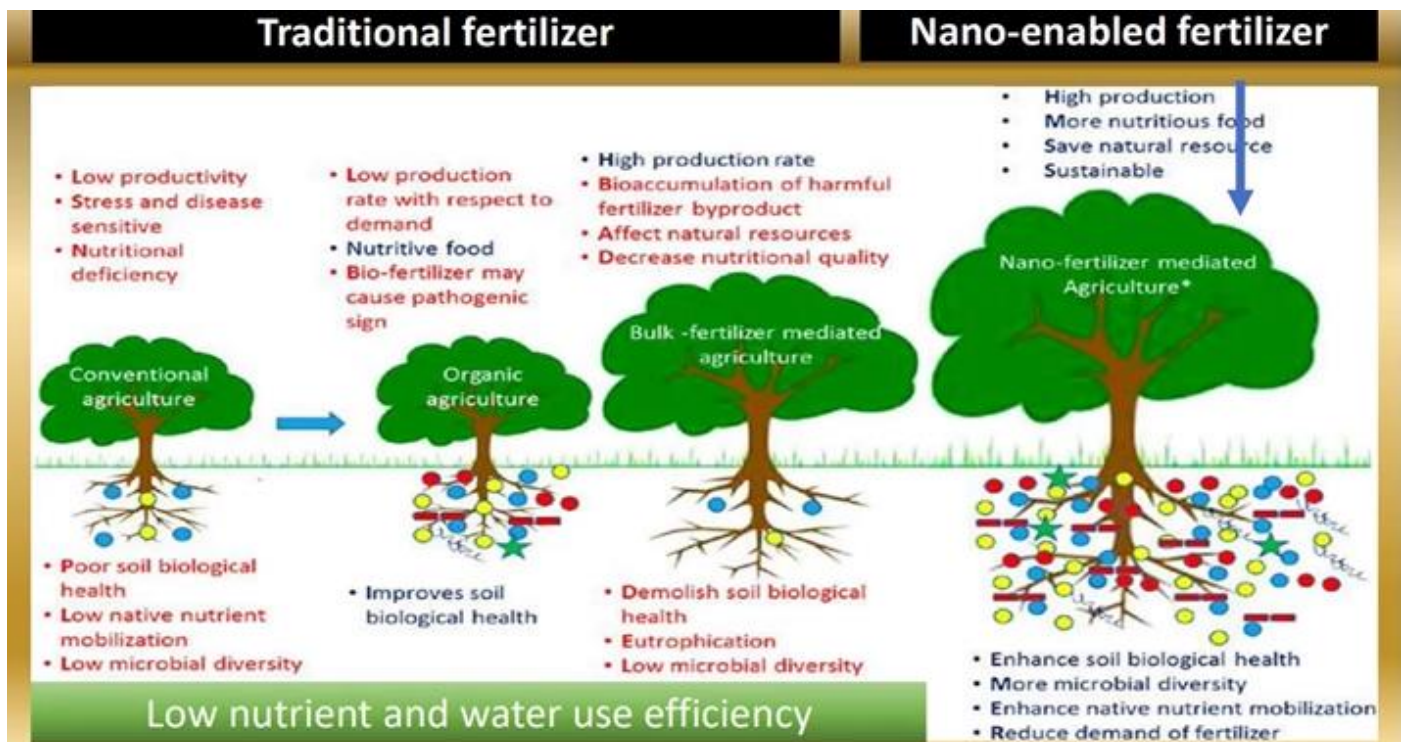




Agro-nanotechnology



- Development of nanomaterials for application as fertilizers for sustainable agriculture
- Nanoparticles can be optimized to have unique physico-chemical properties to improve plant uptake
- Nanofertilizers can be designed for smart nutrient release and increased nutrient use efficiency
- Nanofertilizers can have a beneficial effect on soil microbial communities



Study questions

Nano-enabled agriculture for sustainable agro-production?

How can nano-fertilizers be synthesized using safe and green methods?



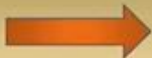
What are their physico-chemical characteristics?



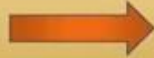
What effect do nanofertilizers have on seeds?

Aims and Objectives

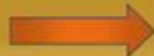
To phytoengineer nanofertilizers (macro-nutrient) with green nanochemistry and test their effect on seed physiological parameters



1) The synthesis of nanoparticle nanofertilizers using agro-waste



2) Characterization of physico-chemical properties



3) Test their multidimensional effect on seed performance of *Phaseolus vulgaris* (bean)

Methods

Methods: Starting material



Phytochemicals in plants = reducing and stabilizing agents: amino acids, proteins, polysaccharides, vitamins, terpenoids, organic acids and polyphenols



Methods: Starting material



- *Vitis vinifera* - one of largest crops in world
- A lot of **organic byproducts** produced
- Grape seed oil in beauty products
- To **limit the effect of agricultural waste on the surrounding environment**, innovative approaches to handling waste products for **sustainable agriculture**
- *V. vinifera* waste products - **limited applications in nanosciences**
- **Green synthesis** compared to biological, physical and chemical methods
- Vine leaves? Environmentally friendly product, inexpensive, non-toxic, easy to obtain and prepare

Methods: Green nanochemistry

1



Collection of vine leaves and preparation of leaf extracts



Solution containing aqueous vine leaf extract

2



Reaction between precursor and reductant (leaf extract)



Solution containing portlandite nanoparticles formed by the interaction between an inorganic Ca-based chemical precursor and vine leaf extract

3



Centrifugation and washing of product

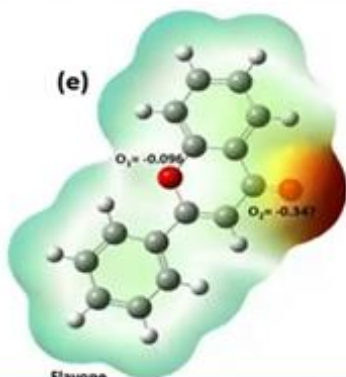
4



Collection and drying of product

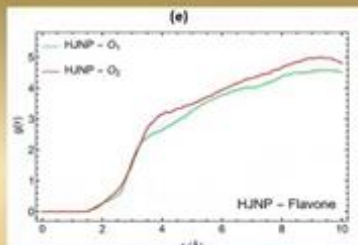
Methods: Interaction between plant compounds and nanoparticles

(e)

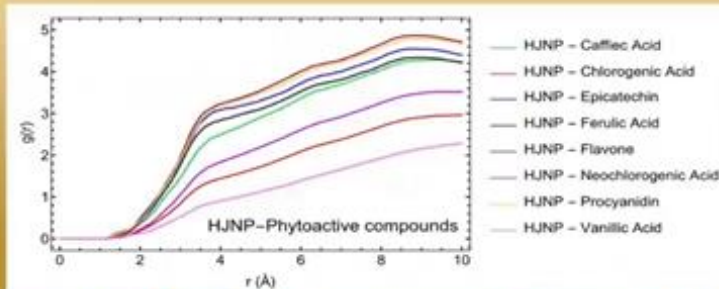


Flavone

Charge distribution (Hirshfeld point charges) of eight phytoactive compounds and their electrostatic potential map for Flavone. The geometry optimization of active compounds was carried out at the B3LYP/6-311++g(d,p) level of theory.

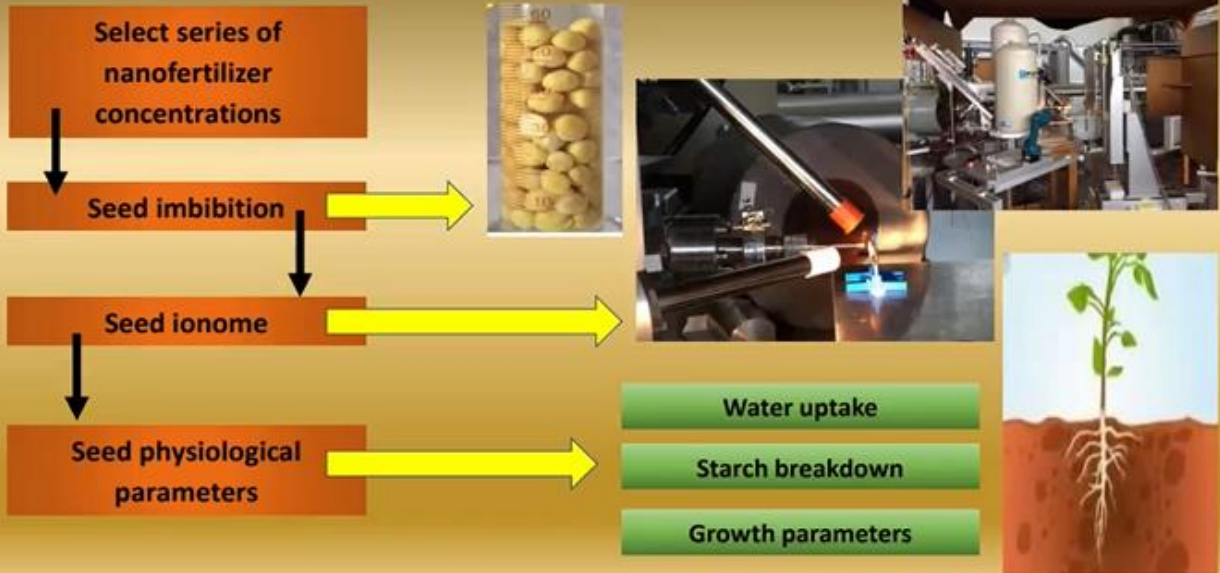


RDF plots for the active sites of Flavone with respect to the surface of the nanoparticles

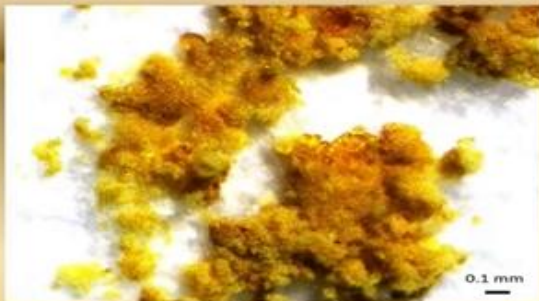


RDF plots of eight phytoactive compounds with respect to the surface of the synthesized nanoparticle

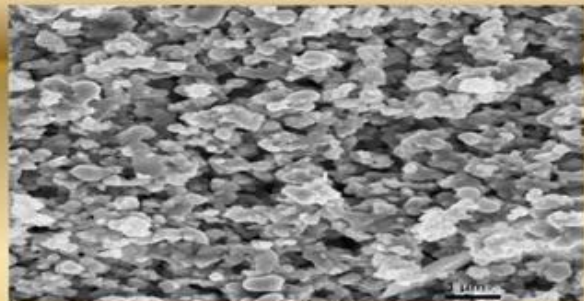
Methods: Seed treatment



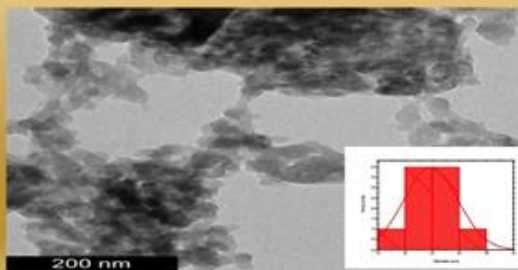
Results & Discussion



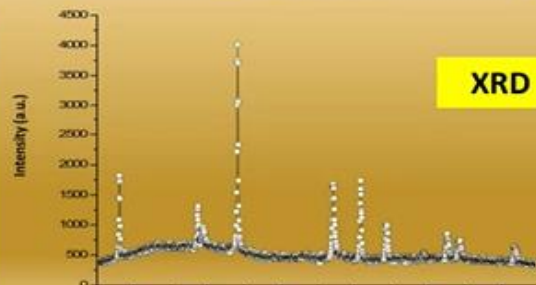
Light microscopy



SEM-EDX



HRTEM



XRD

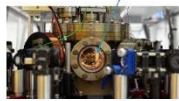
IV.2.6. Corrections To Maxwell-Boltzmann Ideal Gas Model from a Ne Quantum Phase Space Approach

Rivo Herivola Manjakamanana Ravelonjato

Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires - Madagascar



Thermodynamics: classical system



[Johannes Rofsnagel]

Quantum world: quantum heat engine (QHE)

In the last decade, corrections related to quantum effect become important in some interesting cases like in the field of nanoscience and nanotechnology.

Quantum effects may appear generally as soon as $100 \text{ nm} \leq \text{size} \leq 1000 \text{ nm}$

Mesoscopic Physics

Corrections to Maxwell-Boltzmann ideal gas model from a new quantum phase space approach

Classical statistical mechanics

$$\zeta_{\text{cla}} = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{x} d^3\vec{p} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{3/2}$$

For gas composed by N particles

$$Z_{\text{cla}} = \frac{1}{N!} (\zeta_{\text{cla}})^N = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{3N/2}$$

Corrections to the classical equation:

- Corrections introduced by Wigner : representation of a quantum state in a classical phase space.



Positive undefined probability density: this result could be considered as a manifestation of the quantum effects linked to the uncertainty relation

Corrections to the classical equation:

-[Aydin and Sisman:] Corrections deduced as a consequence of the quantization of the energy of a particle in box: it can be deduced from the resolution of the Schrodinger equation that the expression of the energy is

$$\epsilon_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right]$$

$$\zeta = \sum_{n_1=0}^{+\infty} \sum_{n_2=0}^{+\infty} \sum_{n_3=0}^{+\infty} e^{-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right]}$$

Corrections to the classical equation:

Corrections deduced as a consequence of the quantization of the energy of a particle in box: it can be deduced from the resolution of the Schrodinger equation that the expression of the energy is

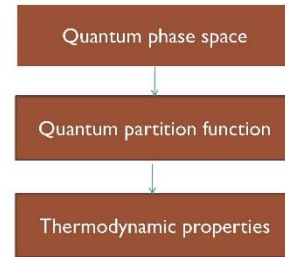
$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right]$$

$$\zeta = \sum_{n_1=0}^{+\infty} \sum_{n_2=0}^{+\infty} \sum_{n_3=0}^{+\infty} e^{-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right]}$$

→ Very difficult to find an analytical expression for the summation

Methods

The new correction to thermodynamics:



Quantum phase space

Uncertainty principle: impossible to have simultaneously exact values of p and x

The state of a particle cannot be represented with a set $\{x, p\}$

Then the concept of phase space as defined from classical mechanics lead to an ambiguity

The state should be represented with a set $\{ \langle x \rangle, \langle p \rangle \}$

Quantum phase space

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \tilde{\psi}(p) e^{i \frac{px}{\hbar}} dp$$

$$\tilde{\psi}(x) = \langle x | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x) e^{-i \frac{px}{\hbar}} dx$$

Mean value

$$\langle \psi | p | \psi \rangle = \langle p \rangle \quad \langle \psi | (p - \langle p \rangle)^2 | \psi \rangle = \mathcal{B}$$

$$\langle \psi | x | \psi \rangle = \langle x \rangle \quad \langle \psi | (x - \langle x \rangle)^2 | \psi \rangle = \mathcal{A}$$

Uncertainty relation

$$\sqrt{\mathcal{A}} \sqrt{\mathcal{B}} \geq \frac{\hbar}{2}$$

Quantum phase space

Hamiltonian operator for a free particle becomes [Ranaivoson et al 2022, J. Phys. Commun 6 095010]

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^3 \left(\frac{p_k^2}{2m} + (2n_k + 1) \frac{\mathcal{B}_{k0}}{m} \right)$$

the eigenvalues of the Hamiltonian operator

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \left[\sum_{k=1}^3 \left(\frac{p_k^2}{2m} + (2n_k + 1) \frac{\mathcal{B}_{k0}}{m} \right) \right]$$

If we suppose that the particle is inside a volume V and move around its center, we may suppose that $\langle p_1 \rangle = \langle p_2 \rangle = \langle p_3 \rangle = 0$ and then the expression of energy becomes

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \left[\sum_{k=1}^3 \left(\frac{p_k^2}{2m} + (2n_k + 1) \frac{\mathcal{B}_{k0}}{m} \right) \right] = (2n_1 + 1) \frac{\mathcal{B}_{10}}{m} + (2n_2 + 1) \frac{\mathcal{B}_{20}}{m} + (2n_3 + 1) \frac{\mathcal{B}_{30}}{m}$$

Partition function

For single particle

$$\zeta = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{-\beta \varepsilon_{n_1, n_2, n_3}} = \int \langle z | e^{-\beta \hat{H}} | z \rangle \frac{d^3 \langle x \rangle d^3 \langle p \rangle}{h^3} = \frac{1}{8\pi h^3 \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \right) \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \right) \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right)}$$

$| \langle Z \rangle \rangle$ Eigenstates of the operator $z = p + \frac{2i}{\hbar} Bx$

For N particles

$$Z = \frac{e^{-N}}{N!}$$

$$Z = \frac{1}{8^N N! \left(s h \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \right) s h \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \right) s h \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right)^N}$$

Thermodynamic properties for gas confined in a Parallelepiped geometri

Internal energy

$$U = \frac{1}{2} NkT \left[\left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \right) \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \right) + \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \right) \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \right) + \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right]$$

Entropy

$$S = -k \left[\ln \left[\theta^3 N! \left[\sinh \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \right) \sinh \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \right) \sinh \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right] \right] - NkT \left[\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \right) + \frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \right) + \frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right] \right]$$

Free energy

$$F = -NkT \left[-\ln \theta - \ln N + 1 - \ln \left[\sinh \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \right) \sinh \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \right) \sinh \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right] \right]$$

Pressure and state equation

$$\begin{aligned} P_{11}V &= NkT \frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{11} \right) \\ P_{22}V &= NkT \frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{22} \right) \\ P_{33}V &= NkT \frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \end{aligned} \quad \mathcal{B}_{11} = \frac{\hbar^2}{2L_1\lambda_g} \quad \mathcal{B}_{22} = \frac{\hbar^2}{2L_2\lambda_g} \quad \mathcal{B}_{33} = \frac{\hbar^2}{2L_3\lambda_g}$$

Thermodynamic properties for gas confined in a cylindrical geometry

Internal energy

$$U = \frac{1}{2} NkT \left[2 \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) + \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right]$$

Entropy

$$S = -k \left[\ln \left[\theta^2 N! \left[\sinh^2 \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \sinh \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right] \right] - NkT \left[\frac{2\beta}{m} \mathcal{B} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) + \frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right] \right]$$

Free energy

$$F = -NkT \left[-\ln \theta - \ln N + 1 - \ln \left[\sinh^2 \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \sinh \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \right] \right]$$

Pressure and state equation

$$\begin{aligned} P_{11}V &= P_{22}V = NkT \frac{\beta}{m} \mathcal{B} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \\ P_{33}V &= NkT \frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B}_{33} \right) \end{aligned} \quad \mathcal{B} = \mathcal{B}_{11} = \mathcal{B}_{22} = \frac{\hbar^2}{2\sqrt{2}R\lambda_g} \quad \mathcal{B}_{33} = \frac{\hbar^2}{2L_z\lambda_g}$$

15

Thermodynamic properties for gas confined in a spherical geometry

Internal energy

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[\left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \right]$$

Entropy

$$S = -k \left[\ln \left[\theta^3 N! \left[\sinh^3 \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \right] \right] - NkT \left[\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \right] \right]$$

Free energy

$$F = -NkT \left[-\ln \theta - \ln N + 1 - \ln \left[\sinh^3 \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \right] \right]$$

Pressure and state equation

$$P_{11}V = P_{22}V = P_{33}V = NkT \frac{\beta}{m} \mathcal{B} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \quad \mathcal{B} = \frac{3\hbar^2}{32\pi R^3\lambda_g^3}$$

Generalization of the corrected state equation

We may generalize the state equation as a matrix equation

$$[P]V = NkT \frac{\beta}{m} [B] \coth \left(\frac{\beta}{m} [B] \right)$$

$$[P] = \begin{bmatrix} P_{11} & 0 & 0 \\ 0 & P_{22} & 0 \\ 0 & 0 & P_{33} \end{bmatrix} \quad [B] = \begin{bmatrix} \mathcal{B}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{B}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{B}_{33} \end{bmatrix}$$

Geometric assymetry causes pressure anisotropy.

17

The confinement parameter are

$$\alpha = \frac{L_c}{L_i} \quad \frac{\beta}{m} \mathcal{B} = \frac{L_c}{L_i \sqrt{\pi}}$$

It indicates the magnitude of confinement in the i-th direction

Heat capacity

The heat capacity at constant volume of the gas in a confined geometry is deduced and represented by the relationship

$$C_v = \frac{3}{2} Nk \left[\left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \coth \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right) \right) - \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\beta}{m} \mathcal{B} \right)} \right) \right]$$

Heat capacity depend on the temperature.

At high temperature or large volume, the heat capacity deviates to the conventional expression in classical thermodynamics.

Specific thermodynamic properties of two systems filled by the same gas at the same temperature and density are different, if their confinement geometries and/or size are different.

19

Summary and Conclusion

- Quantum partition function for N indistinguishable particles Boltzmann particles
- Quantum corrections to thermodynamic properties were obtained in various confined domains.
- Thermodynamic properties in a confined system depend on sizes and shape of the confinement domain.
- Thermodynamic properties deviate from the classical prediction at low temperature (less than 300K) and/or at confined volume. Classical expressions are obtained as a limit for high temperature and large volume.

20

Outlook

- Future work: quantum size and shape effects in Fermi and Bose gases should be under consideration.
- Applicable to thermodynamic cycles operating in quantum heat engine at nanoscale.

21

IV.2.7. TiO₂ Anatase nanoparticles for photocatalysis: application to the degradation of organic pollutants in water.

ANDRIAMIADAMANANA Christian^{1*}, LANTOVOLOLONA Jeanne Eliane¹, RAKOTOARIMANGA Jeannot Victor¹

¹ Faculté des Sciences, Mention PEI, Université d'Antananarivo Ankatso

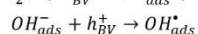
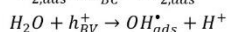
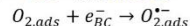
*christat@yahoo.fr

Principles

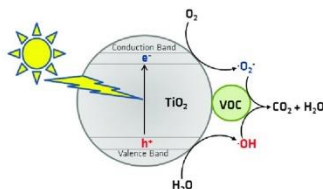
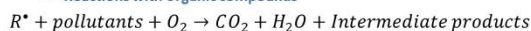
Photocatalysis :

Three steps :

- Electron-hole pairs generation
- $O_{2,ads}^-$ and OH_{ads}^+ formation



- Reactions with organic compounds



- Photocatalysis $\Leftrightarrow$ photon source $\Leftrightarrow$ UV lamp / sunlight
- Photocatalysis $\Leftrightarrow$ electron-hole generation $\Leftrightarrow$ semi-conductor materials
- Photocatalysis $\Leftrightarrow$ Surface reactions $\Leftrightarrow$ **nanomaterials**

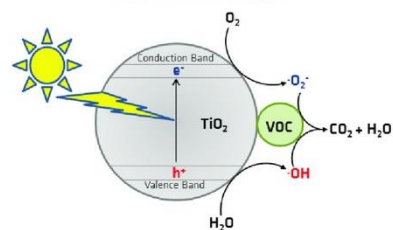
Principles

Photocatalysis :

$\Rightarrow$ Electron/hole pair photo-generated in a Semi-conductor

$\Rightarrow$ Electrochemical reaction

$\Rightarrow$ **Degradation of organics**

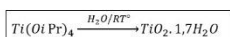


$\Rightarrow$ Complete mineralization $\Rightarrow$ $CO_2 + H_2O$

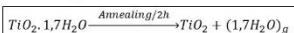
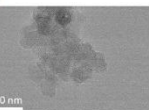
Materials

Synthesis :

Two steps :



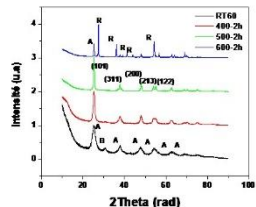
TEM :



XRD :

- Up to 500°C $\Leftrightarrow$ Anatase phase
- At 600°C $\Leftrightarrow$ (Anatase + Rutile) mixed phase
- Nanocrystalline materials

Samples	Crystallization parameter	Crystallite size
RT60	Room temperature (60 days)	4.8 nm
RMR 400	400°C / 2 h	8.5 nm
RMR 500	500°C / 2 h	19.8 nm
RMR 600	600°C / 2 h	44.6 nm



Introduction

Madagascar development:

$\Rightarrow$ Textile Industries

$\Rightarrow$ **Pollution**

$\Rightarrow$ **Water and Soil pollution**

Solutions :

$\Rightarrow$ Water treatment (biological)

$\Rightarrow$ Long time

$\Rightarrow$ Byproducts (Mud)

$\Rightarrow$ **Photocatalysis (physico-chemical)**

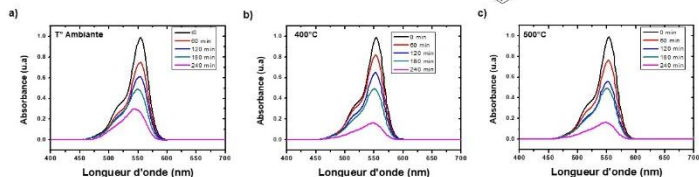
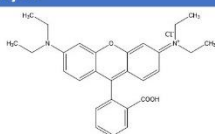
Photocatalysis

Comparison of samples properties :

Dye : Rhodamine B

Excitation source : UV Lamp

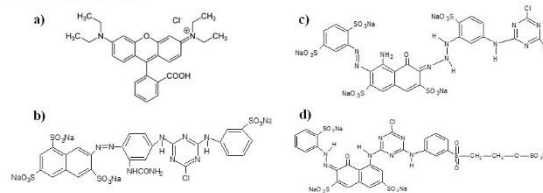
Catalyst concentration : 1g/L



- All samples are efficient in photocatalysis
- 500°C annealed sample $\Leftrightarrow$ 83% degraded after 4h

Photocatalysis

Dyes in textile industry:



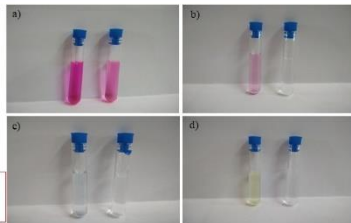
Dyes	Formula	Molar Mass	Molar extinction coefficient (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Absorbed wavelength (nm)
Rhodamine B	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	479,1 g.mol ⁻¹	106000	460 - 610
Red TS-3B	C ₂₇ H ₁₈ O ₁₆ S ₂ Na ₄ N ₇ Cl	983,5 g.mol ⁻¹	72800	605 - 700
Yellow F-4G	C ₂₆ H ₁₆ O ₁₃ S ₄ Na ₄ N ₇ Cl	917,5 g.mol ⁻¹	21000	580 - 595
Blue FN-R	C ₂₅ H ₁₃ O ₁₆ S ₅ Na ₅ N ₁₀ Cl ₂	1055 g.mol ⁻¹	18400	435 - 480

Photocatalysis

Dyes in textile industry:

UV lamp
Initial dye concentration : 25mg/L
Catalyst concentration: 1g/L
Time of treatment : 4h

- Discoloration $\Leftrightarrow$ efficient photocatalysis
- Initial coloration intensity $\Leftrightarrow \epsilon$



Dyes	Formula	Molar Mass	Molar extinction coefficient (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Absorbed wavelength (nm)
Rhodamine B	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	479,1 g.mol ⁻¹	106000	460 - 610
Red TS-3B	C ₁₇ H ₁₆ O ₁₆ S ₂ Na ₄ N ₇ Cl	983,5 g.mol ⁻¹	72800	605 - 700
Yellow F-4G	C ₂₀ H ₁₄ O ₁₂ S ₂ Na ₄ N ₇ Cl	917,5 g.mol ⁻¹	21000	580 - 595
Blue FN-R	C ₂₅ H ₁₃ O ₁₆ S ₂ Na ₅ N ₁₀ C	1055 g.mol ⁻¹	18400	435 - 480

Photocatalysis

Initial dye concentration effect :

UV lamp
Initial dye concentration : 25mg/L, 50mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L
Catalyst concentration: 1g/L
Time of treatment : 4h



- Discoloration $\Leftrightarrow$ efficient photocatalysis
- Higher concentration $\Leftrightarrow$ more time

Conclusions and perspectives

- Nanocrystalline anatase TiO₂ efficient for photocatalysis
- Photocatalysis efficient for all organics studied
- Photocatalysis efficient between 25 and 100mg/L of dyes
- More spectroscopic studies needed

IV.2.8. Water resources characteristics of Ihosy- Ranotsara plain, south of Madagascar in ten years of observation

Falintsoa Fanantenana Asombola RAZAFITSALAMA

Joël RAJAOBELISON

Voahirana RAMAROSON

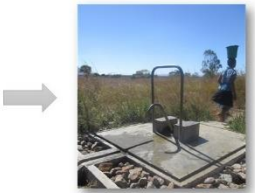
Christian Ulrich RAKOTOMALALA

Harinjara RAZAINOMBANA

Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires

INTRODUCTION

southern Madagascar



Objectives :

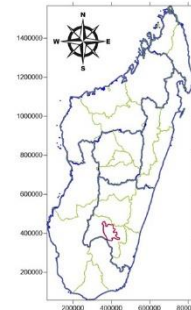
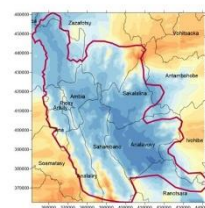


- Identify the main chemical parameters controlling water salinity
- Identify the main process and factors which control their concentration variations

2

I. SITE DESCRIPTION

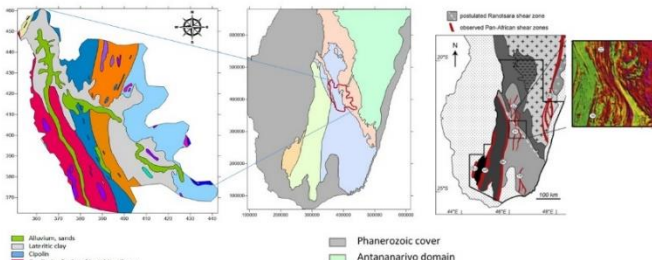
1. Geography and topography



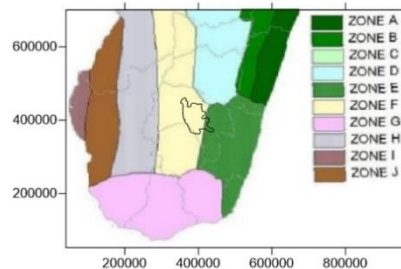
- Ihosy-Ranotsara plain is located in the central southern part of Madagascar, in the southeast of Ihosy, town center of the Ihorombe region.
- A meadow dominates the vegetation. A primitive vegetation has almost disappeared.
- Area : 4 476 km²
- Average altitude : between 600 and 800 m

3

2. Geology of area



3. Climat

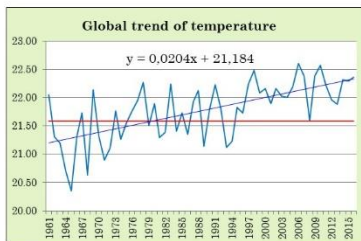


Legend

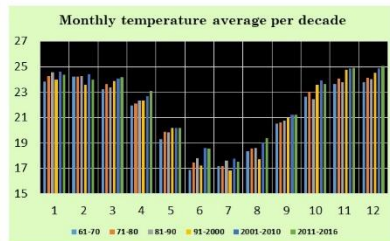
Study area

- ZONE A : very humid all the year
- ZONE B : very humid
- ZONE C : humid and heavy rainfall
- ZONE D : humid
- ZONE E : humid all the year
- ZONE F : humid but low precipitation
- ZONE G : semi-humid and windy
- ZONE H : semi-humid
- ZONE I : semi-humid poor rainfall
- ZONE J : semi-arid

a. Temperature variation



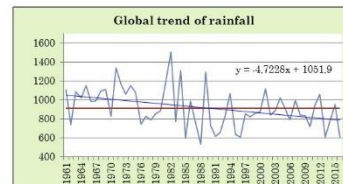
- Global average = 21,7°C
- Global rate of increase : 0,2°C/decade



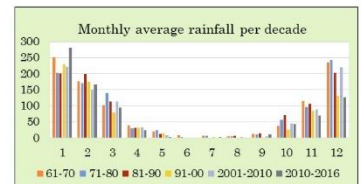
temperature in increase for majority of months

6

b. Rainfall variation



- Global average: 913,58mm
- Global rate of decrease : de 47,2mm/decade.

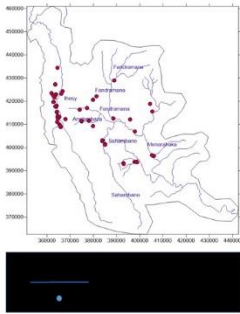


- Rainfall in decrease for all the months
- Strong tendency of drought during the dry season

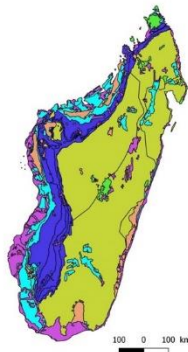
7

Efficace infiltration variation between 1961 and 2016

4. Hydrography and hydrogeology



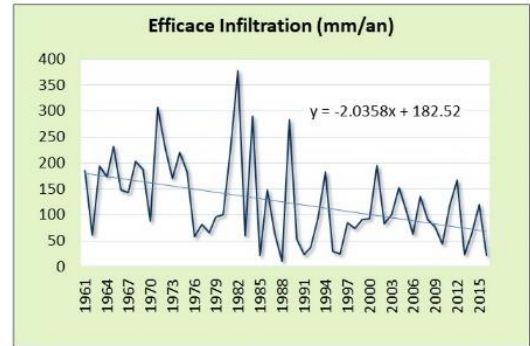
This plain is drained by the Ihosy river and the confluence of the Sakalalina, Sahambano and Fandramana rivers



Légende
Madagascar_HG
B-LUM
CSF-HVH
CSF-LVH
LUM
LMH
n/a
U-LVH

Aquifer types	
U	Unconsolidated sedimentary aquifers with dominantly intergranular flow
CSF	Consolidated sedimentary aquifers with dominantly fracture flow
B	Crystalline basement aquifers with typical weathered/fractured aquifer properties
I	Intrusive igneous aquifers, often granitic

Aquifer Productivity		Approximate range in yield (L/s)
VH	Very high	>20
H	High	5-20
M	Moderate	2-5
LM	Low to Moderate	0.5-2
L	Low	0.1-0.5
VL	Very Low	<0.1



- Global average : 124,12 mm
- Global diminution : 20.3mm/decade

II. GEOCHEMICAL CHARACTERISTIC

1. Sampling periods

2. Physical parameters



- 2008
- 2013
- 2014
- 2017
- 2018

2008	SEC	T°C	pH	TDS
Average	310.22	25.43	6.59	217.64
Min	66.2	23.5	4.9	47
Max	1365	26.7	7.87	665

2017	SEC	T°C	pH	TDS
Average	318.32	24.57	7.04	297.18
Min	83.5	19	6.28	48
Max	1431	28.1	8.36	1560

2013	SEC	T°C	pH	TDS
Average	677.80	24.91	7.25	367.33
Min	44.00	20.40	4.88	112.00
Max	3520.00	26.50	8.07	2487.00

2018	SEC	T°C	pH	TDS
Average	353.11	25.30	7.04	310.14
Min	65	23.4	6.13	83
Max	1152	30.5	7.88	964

2014	SEC	T°C	pH	TDS
Average	509.97	25.74	6.87	287.01
Min	48.4	24.1	6.35	23.2
Max	2710	27.3	7.29	1344

Physical parameters		recommended values (Décret n°2004-635 du 15/06/04)
SEC		< à 3000 µS/cm (20°C)
pH		between 6,5 and 9
TDS		not indicated
T°C		< 25°C

3. Chemical results statistics

2008	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Average (mg/L)	12.51	7.13	32.81	4.67	73.66	36.50	22.89	7.31
Min (mg/L)	1.47	1.84	5.68	2.33	18.68	3.42	2.24	0.54
Max (mg/L)	51.30	34.89	114.01	9.74	171.78	358.46	67.63	68.04

2013	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Average (mg/L)	42.63	17.08	34.16	6.41	104.41	23.60	130.85	8.02
Min (mg/L)	6.65	3.87	9.52	2.58	39.04	2.40	1.05	0.76
Max (mg/L)	418.67	113.81	126.89	15.65	199.35	120.84	1657.56	31.96

2014	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Average (mg/L)	42.28	11.83	35.80	6.26	91.58	31.24	103.87	15.44
Min (mg/L)	3.93	4.00	7.18	2.71	22.57	2.52	1.56	0.47
Max (mg/L)	376.51	42.14	122.67	12.78	197.88	120.61	1202.04	95.35

2017	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Average (mg/L)	29.38	11.81	33.96	13.14	118.53	40.32	15.93	15.44
Min (mg/L)	3.81	2.36	5.13	2.44	14.28	1.78	1.59	0.47
Max (mg/L)	196.00	59.76	106.90	141.60	402.60	300.60	100.80	95.35

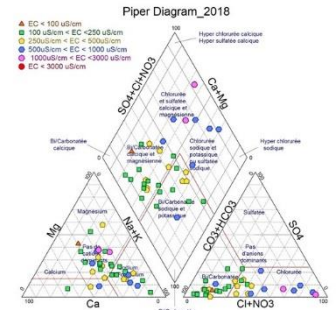
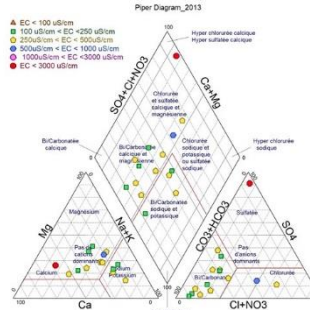
2018	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Average (mg/L)	23.30	11.69	40.47	9.41	133.37	36.23	14.81	40.92
Min (mg/L)	3.67	1.03	5.27	0.34	10.34	4.73	0.80	1.30
Max (mg/L)	83.10	57.97	223.83	40.56	523.91	218.56	60.44	320.12

Limit values	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
(mg/L)	200	50	ni	ni	ni	250	250	50

- Blue cases : values above the potability limit
- Maximum nitrate values increase

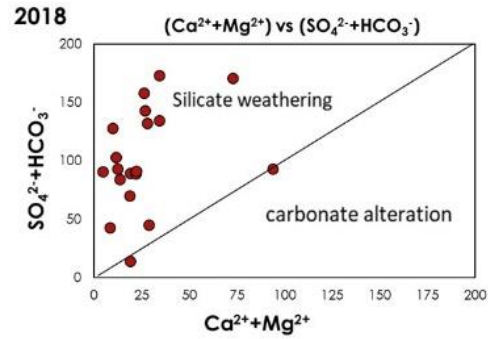
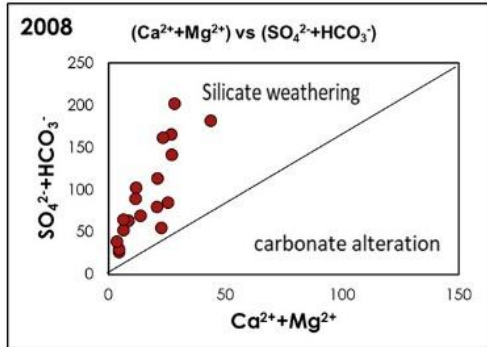
4. Facies and mineralization

a. Piper Diagrams



- High salinization : Ca-SO₄, Ca-Mg-Cl or Na-Cl water type

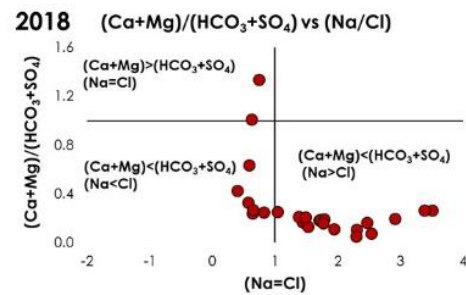
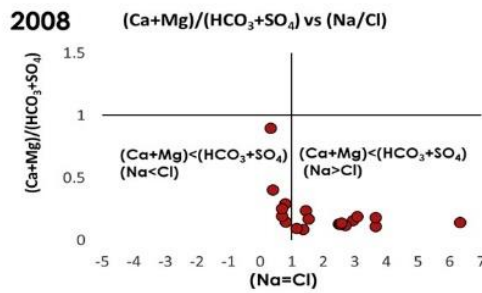
b. Correlation diagram : $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ vs $(SO_4^{2-} + HCO_3^-)$



$(Ca^{2+} + Mg^{2+}) < (SO_4^{2-} + HCO_3^-)$: silicate weathering

16

c. Correlation diagram : $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / (SO_4^{2-} + HCO_3^-)$ vs (Na / Cl)



$$\begin{cases} (Ca^{2+}+Mg^{2+}) < (SO_4^{2-}+HCO_3^-) \\ Na > Cl \end{cases}$$

$$\begin{cases} (Ca^{2+}+Mg^{2+}) < (SO_4^{2-}+HCO_3^-) \\ Na = Cl \end{cases}$$

- 1 : (Ca+Mg) deficiency , bicarbonate ions excess
- 2 : sodium ions excess
- 3 : Na vs Cl positive correlation

17

5. Origin of salinisation

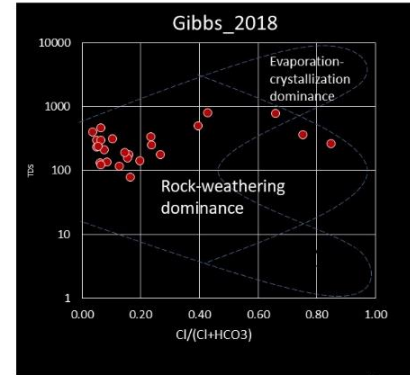
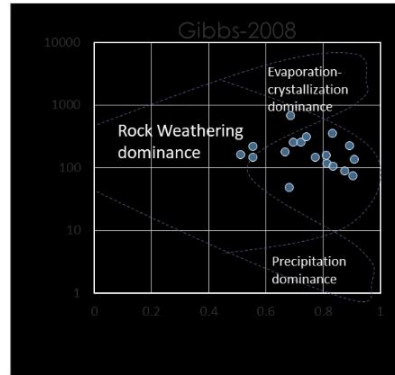
4. Facies and mineralization

b. Water facies

	59.09				
		50.00			
	36.36				
		39.29			
		51.43			

➤ Blue cases : dominant facies

a. Gibbs diagrams

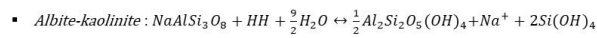


14

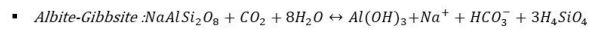
15

d. The main reactions

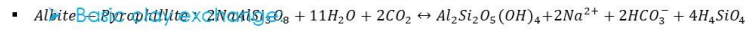
➤ Albite alteration:



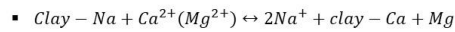
Eq. 1



Eq. 2

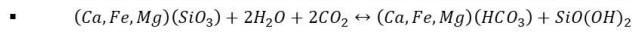


Eq. 3



Eq. 4

➤ Dissolution of silicate minerals (Ca+Mg) in contact with water and CO_2 :



Eq. 5

Pyroxene

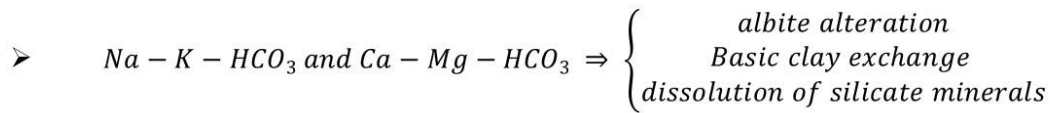
solution

solution

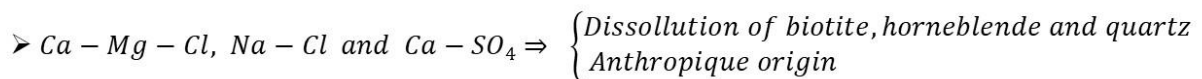
18

CONCLUSION

1. Dominant facies :

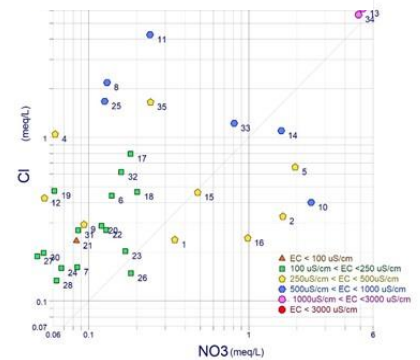
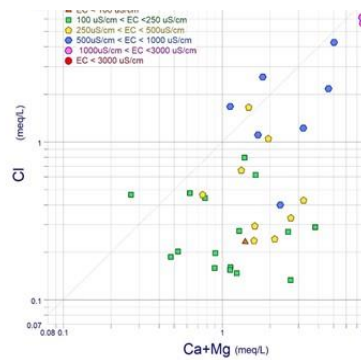
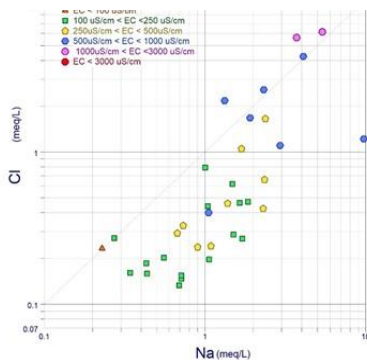


2. Minors facies : high mineralization



PERSPECTIVE

- Periodic control of water ressources quality is suggested
- Avoid any risk of anthropogenic contamination
- avoid the increase of greenhouse gases



High mineralization :

- Cl vs Na : Positive correlation
- Cl vs (Ca+Mg) : positive correlation
- Cl vs NO3 : positive correlation
- ⇒ Cl : anthropique origin, dissolution of biotite

20

19

IV.2.9. Traffic Effects of Iarivo Ring Road on air quality at Micro-Scale Level, for a residential area in Ravitoto, Antananarivo

Manovantsoatsiferana HARINOELY², Njaka Namelantsoa ANDRIAMAHENINA², Herinirina Nomenjanahary RAVOSON², Natolotriniavo Nomena Fitiavana ANDRIANIRINAMANANTSOA², Elise Octavie RASOAZANANY^{1,2}, Lucienne Voahangilalao RAKOTOZAFY², Naivo RABESIRANANA^{1,2}, Joel RAJAOBELISON^{1,2}

1. Sciences and Technologies, University of Antananarivo, Madagascar,

2. Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires – Madagascar

ABSTRACT

Air quality in urban area varies regionally and over the time. It is influenced by several factors, and traffics are one of the major pollution sources which contributes to the presence of airborne contaminants. It is then interesting to obtain data related to several parameters such as car traffics, meteorology and suspended microparticle concentrations over different seasons to allow the determination of the traffic vs meteorology effects on the air quality of an area. In this study, PM_{2.5} and PM₁₀ contained in the aerosols were monitored for a residential area which is about 300 meter away from the newly built Iarivo Ring Road, Antananarivo City, Madagascar. Samplings were performed before and after the Ring Road opening in 25 June 2021. Data related to traffics (number of cars), meteorology (temperature, humidity, atmospheric pressure, wind direction and speed), PM_{2.5} and PM₁₀ considering their heavy metals contents were analyzed together, using multi-variate statistical tools such as principal component analysis and data modeling. Results shown that so far, car traffic on the Iarivo Ring Road does not have a significant effect on the air quality of the studied residential area. This study brought knowledge on the short-term effects of traffic and shows that the residential area of Ravitoto, Antananarivo City, is still safe for local residents regarding air quality.

Keywords: Iarivo Ring Road, air pollution, aerosol, heavy metals

CONTENTS

1. Introduction
2. Materials and methods
3. Results and discussion
 - 3.1 Variation of PM_{2.5}
 - 3.2 Variation of PM₁₀
 - 3.3 Road traffic and Meteorological data
 - 3.4 Statistical analysis
4. Conclusion

1. INTRODUCTION

1.1. Air pollution study

- Currently, environmental preservation, protection and restoration are a global concern. Solution is required in order to reduce environmental pollution especially air pollution. (Polluted air is responsible of million death every year [WHO])
- In Madagascar, previous study showed that ambient air is contaminated in urban area but it's clean if away from the city center. In fact, more and more vehicles is imported, however there is not restriction for old vehicles yet so that traffic became saturated particularly in the city center.
- The new Iarivo ring road was opened for the public on June 2021 with the purposes to decentralize traffic movement from the existing, heavily congested, roads in the city center by providing alternate routes for traffic flows.
- This situation is suspected to generate air pollution in the surrounding neighborhoods, and will result in harmful health impacts for the exposed population. That's why an investigation was performed.

1.2. Objectives of the study

- Determine the baseline condition of a site within the immediate perimeter of the Iarivo Ring Road before and after the official opening date.
- Establish a global baseline taking into account traffic and meteorological factors.

3

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Study area and sampling description

Sampling Site

The sampling point location:

- Ravitoto-Ambolokandrina, Antananarivo, Madagascar (private residence)
- At 1 km to the North-West of By-pass and 325 m South-South-West from Iarivo Ring Road
- Geographic coordinate 18.9133 S and 47.57488 E.

Sampling periods

Period 1: 15 to 21 December 2020

Period 2: 8 to 14 February 2021

Period 3: 31 May to 6 June 2021

Period 4: 14 to 22 June 2021

Period 5: 23 to 29 May 2022



Figure 1. Sampling site in Ravitoto

The Iarivo Ring Road was opened on 25 June 2021

4

2. MATERIALS AND METHODS (continued)

2.2. Air quality data

- Atmospheric particulate matters were collected using GENT air sampler (Figure 2)
- The microbalance Sartorius Quintix65-1S microbalance was used for the determination of $PM_{2.5}$ and PM_{10}
- The metallic pollutants (Pb) are measured by EDXRF spectrometer
- The sampling time is 24 hours per sample
- In total 38 samples were collected during the five periods



Figure 2. GENT air sampler

5

2. MATERIALS AND METHODS (continued)

2.3. Road traffic data

Required traffic parameters:

- Number of Truck in Iarivo Ring Road in 24h
- Number of small car in Iarivo Ring Road in 24h
- Number of Truck in Bypass in 24h
- Number of small car in Bypass in 24h

The daily value (on 24h) was estimated by extrapolation of the count obtained on 1 hour duration

2.4. Meteorological data

Meteorological parameters:

- Wind direction,
- Wind speed,
- Temperature,
- Relative humidity,
- Precipitation,
- Atmospheric pressure

These parameters were collected on the site with the DAVIS Vantage Pro (Figure 3).



Figure 3. Davis Vantage Pro

6

2. MATERIALS AND METHODS (continued)

2.5. Data Analysis

In this study, two statistical methods were used with help of XLSTAT Tools.

- Principal Component Analysis (PCA)
- Regression Multiple

After collection, data were cleaned from aberrant values. Then Principal component analysis was used for the global data overview and for the verification of correlation between $PM_{2.5}/PM_{10}$ and other parameters. At this stage, graphic presentation of the biplot (two factors) and correlation circle were used to interpret relationship between each parameter and between parameters and observations.

To identify the variables which influence the most on the PMs concentration values, regression multiple was used. The modeling is validated by comparing the *p-value* with the significance threshold to 0.05.

7

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Variation of the PM_{2.5}

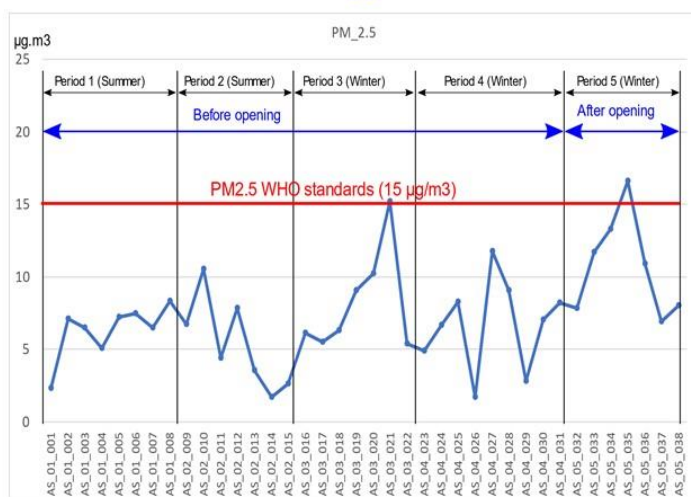


Figure 4. Variation of the PM_{2.5}

- The minimum value of PM_{2.5} is observed in the period 2 which was collected on 13 of February 2021 and the maximum value is observed on the period 5 which is measured on 26 of May 2022.
- Two of the thirty-eight samples exceed the guideline 15µg/m³ recommended by WHO for the PM_{2.5}.
- The average of the concentration of the PM_{2.5} before and after the opening of the larivo Ring Road are 6.65 and 10.75 µg/m³ respectively.

8

3. RESULTS AND DISCUSSION (continued)

3.2 Variation of the PM₁₀

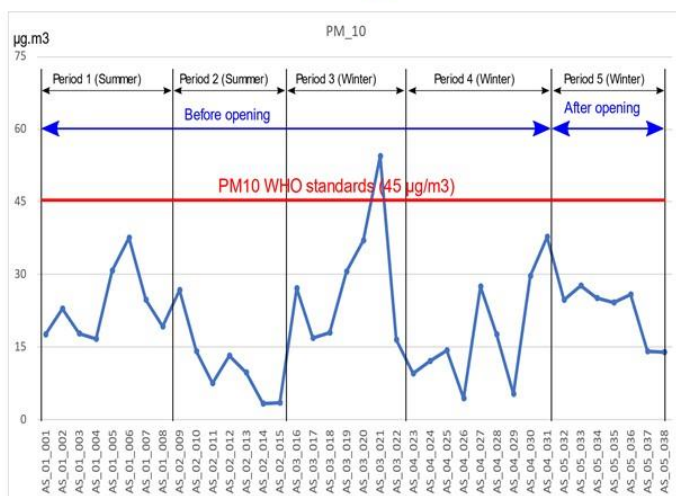


Figure 5. Variation of the PM₁₀

- The minimum and maximum are observed on the period 2 and 3 and their concentration are 7.2 and 54.45 µg/m³ respectively.
- One out of the thirty-eight sample exceeded the WHO standards 45 µg/m³.
- The average of the PM₁₀ before and after the opening of the larivo ring road are 20.17 and 22.25 µg/m³ respectively

9

3. RESULTS AND DISCUSSION (continued)

3.3 Variation of the traffic and meteorological parameters

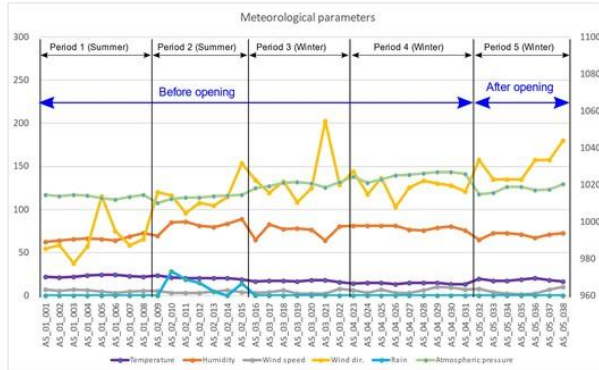


Figure 6. Variation of the meteorological parameters

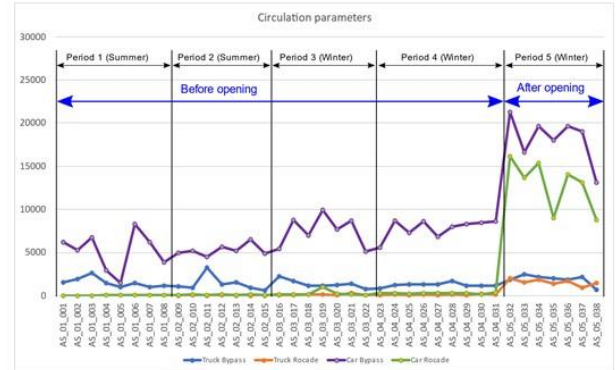


Figure 7. Variation of the traffic parameters

The value of temperature, humidity, wind speed, wind direction and atmospheric pressure are not the same for each period of sampling. Rain is observed only in the period 2 of the sampling. For the traffic parameter, it is observed that the number of car which circulate in Bypass increased **three times** and about **13 000** in the Larivo Ring Road after its opening.

10

3. RESULTS AND DISCUSSION (continued)

3.4 Statistical analysis: Principal Component Analysis

Table 1 : Correlation coefficient table

Variables	PM _{2.5}	PM ₁₀
Temperature	-0,065	0,086
Humidity	-0,290	-0,576
Wind speed	-0,458	-0,286
Wind dir.	0,365	0,152
Atmospheric pressure	0,074	0,005
Rain	-0,060	-0,329
Truck Bypass	0,195	0,057
Truck Rocade	0,506	0,153
Car Bypass	0,486	0,168
Car Rocade	0,439	0,101
Pb (PM _{2.5})	-0,239	-0,044
Pb (PM ₁₀)	-0,032	0,053

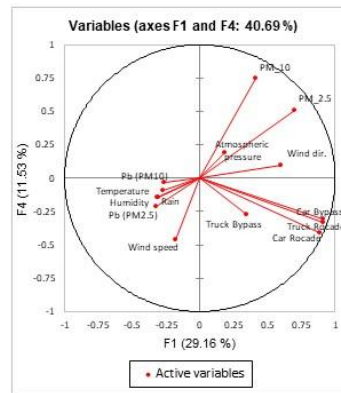


Figure 8: Correlation circle of the variables (F1, F4)

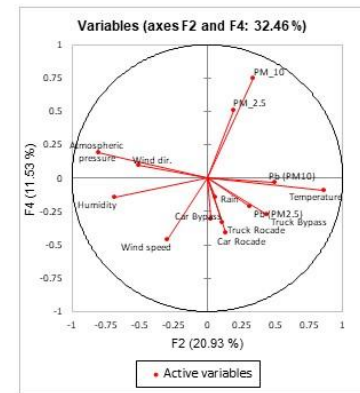


Figure 9: Correlation circle of the variables (F2, F4)

The table 1, figure 8 and 9 shows that the correlation is higher between PM_{2.5} and circulation parameters, and between PM₁₀ and humidity. These mean that the traffic contribute in the concentration of PM_{2.5} and humidity contribute in the concentration of the PM₁₀.

In the next statistical tool, we will see if other parameters contribute in the concentration of PM_{2.5} and PM₁₀

11

3. RESULTS AND DISCUSSION (continued)

3.4 Statistical analysis: Regression Multiple

3.5.1 PM_{2.5}

Table 2: P-value of Analysis of variance (PM_{2.5})

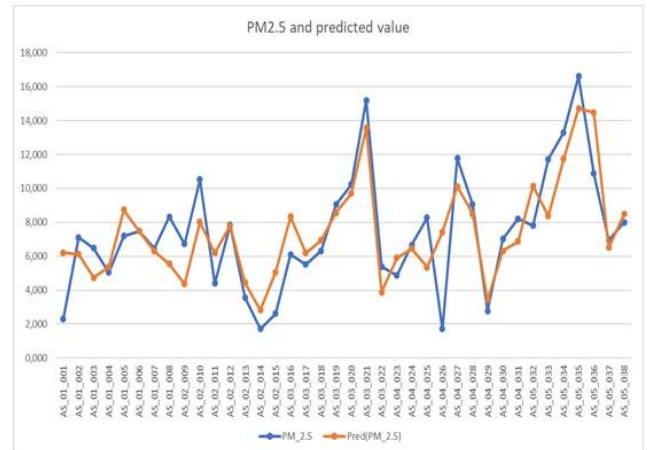
	Traffic	Meteorologic	All parameters
p-value	0.00612	0.00018	0.00136

The p-value in this table was used to validate this modeling by comparing with the significance threshold to 0.05.

The p-value of the traffic, meteorologic and all the parameters are below the significance threshold, this mean that the traffic and meteorologic parameters contribute in the concentration of the PM_{2.5} in the studied area.

The modeling is as follow:

$$PM_{2.5} = -682.801100092696 + 0.74753266560724 * Temperature - 0.175433437378653 * Humidity - 0.655587840740042 * Wind\ speed + 2.10743494174763E-02 * Wind\ dir. + 0.67628997152232 * Atmospheric\ pressure + 0.133009211783912 * Rain + 2.49343883586248E-04 * Truck\ Bypass + 4.90999732067529E-03 * Truck\ Rocate + 7.25474102475655E-05 * Car\ Bypass - 4.102397182831E-04 * Car\ Rocate - 62.8181265748112 * Pb\ (PM_{2.5}) + 32.6861923205892 * Pb\ (PM_{10})$$



Comparison of the PM_{2.5} and predicted value using the modeling

12

3. RESULTS AND DISCUSSION (continued)

3.4 Statistical analysis: Regression Multiple

3.5.1 PM₁₀

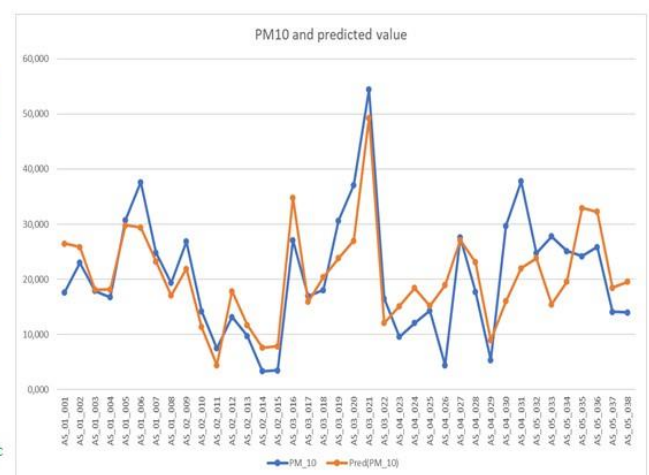
Table 2: P-value of Analysis of variance (PM₁₀)

	Traffic	Meteorologic	All parameters
p-value	0.46360	0.00015	0.00358

The p-value of the traffic is higher than the significance threshold, this mean that the traffic parameters do not contribute in the concentration of the PM₁₀ in the case studied.

The modeling is as follow:

$$PM_{10} = -1162.54897123427 + 1.07931881342052 * Temperature - 1.01751002847746 * Humidity - 1.85775964887408 * Wind\ speed + 7.47611554761931E-02 * Wind\ dir. + 1.21726067182468 * Atmospheric\ pressure + 7.20858102335126E-02 * Rain$$



Comparison of the PM₁₀ and predicted value using the modeling

13

4. CONCLUSIONS

- For the **PM_{2.5}**, 95% of the sample collected in the residential area meet with World Health Organization standards ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$), the concentration varies between 1.72 and $16.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- For the **PM₁₀**, 97% of the sample collected in the residential area meet with World Health Organization standards ($45 \mu\text{g}/\text{m}^3$), the concentration varies between 3.31 and $54.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- The concentration of **lead** in the air borne particle **PM_{2.5}** and **PM₁₀** are very small and almost bellow the detection limit.
- The used statistical tools shows that the traffic and the meteorological parameters (temperature, humidity, wind speed, wind direction and atmospheric pressure) contribute in the concentration of the **PM_{2.5}** in the studied area
- The statistical tools shows also that the concentration of the **PM₁₀** in the residential area is not affected by the traffic in the Iarivo Ring Road nor the traffic in Bypass.

14

IV.2.10. Sediment load assessment of Ikopa River, in the plain of Antananarivo: preliminary results

TSARAVOLA Ramanantoanina Silvère¹, RASOLONIRINA Martin¹, SOLONJARA Asivelo Fanantenansoa¹, RANDRIANANTENAINA Fanjanirina Rovatiana¹, RABESIRANANA Naivo^{1,2}, BORDELEAU Geneviève³, HOMAYOUNI Saeid³

¹Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN-Madagascar), Antananarivo, Madagascar,

²Sciences and Technologies, University of Antananarivo, Madagascar,

³Institut National de la Recherche Scientifique, Québec, Canada

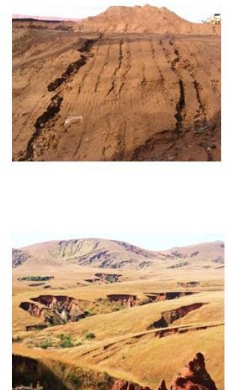
Content

- ➔ Introduction
 - ❑ Environmental degradation factors
 - ❑ Soil erosion and sedimentation
 - ❑ Plain of Antananarivo
- ➔ Material and methods
 - ❑ Study sites
 - ❑ Sampling and laboratory work
 - ❑ Measured parameters
- ➔ Results and discussion
 - ❑ Suspended sediment concentrations
 - ❑ Ikopa River flows and its tributaries
 - ❑ Sediment load magnitude
- ➔ Conclusion

2

Introduction

- Sedimentation : complex process usually caused by soil erosion phenomenon from the upper catchment
- Degradation factors: climate, land cover, geology, pedology, physiography, human activities, etc.
- Transport of sediments: by runoff towards the watercourses, deposited in downstream area according to the velocity of the watercourse, the suspended particle size and their mass
- Constituent soil elements transported: organic matter (humus) and soil minerals (clays, silt, sand, gravel, stones)
- In Madagascar, the sedimentation process affects several hectares of arable land and urban dwellings, in particular the plain of Antananarivo during the rainy season.



3

Material and methods

Study site

Antananarivo

Sampling

- ✓ Sample collection was carried out during 2 seasons: rainy season and inter-season summer-winter of 2021-2022
- ✓ Each field work: 11 series of water samples were collected.
- ✓ Samples were collected by using a container of 15 L.
- ✓ Collected samples were put in jerricans to facilitate transport from the site to INSTN-Madagascar laboratory



Sample collection



Collected sample



Jerrycan

Suspended solid determination

- ✓ Laboratory work: INSTN-Madagascar
- ✓ Extraction method: evaporation by oven-drying method at 95°C during 5 to 7 days



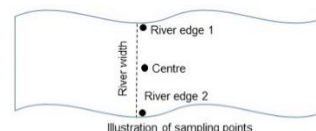
Oven

- ✓ Weighing: by using a precision electronic scale ($\pm 0.1\%$)



Scale

- ✓ Variability of suspended solids concentrations: samples collected in the centre and both river sides



7

6

Stream velocity measurement

- ✓ Measured by electromagnetic current meter, equipped with probe and screen
- ✓ Profile measurement: Measurement interval depending on water depth



Electromagnetic current meter

River flow calculation

- ✓ By stream model: River width L divided into equal subsections
- ✓ Each subsection has a corresponding flow (D_i)
- ✓ River flow D ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) is therefore the sum of all subsections, given by the formula:

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n$$

Results and discussion

Suspended sediment concentration

Site	Concentration ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	Rainy season	Inter-season summer - winter
<i>Ikopa river</i>		
Antelomita	$0,06 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
Manazary	$0,15 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$
Upstream of Mandrozeza dam	$0,25 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$
Downstream of Mandrozeza dam	$0,19 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,03$
Ambohitrimanjaka	$0,10 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,02$
Vahilava	-	$0,11 \pm 0,03$
Anosipary	$0,52 \pm 0,06$	$0,15 \pm 0,04$
<i>Tributary of Ikopa</i>		
Amoronkely	-	$0,07 \pm 0,02$
Mamba	$0,19 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,05$
Sisaony	$0,52 \pm 0,06$	$0,16 \pm 0,04$
Andromba	$4,49 \pm 0,52$	$0,30 \pm 0,08$

- Concentrations extremely high during the rainy season, up to 14 times higher than in the summer-winter inter-season $\Rightarrow$ High soil erosion rate in the upper Ikopa catchment
- Antelomita – Mandrozeza, increase of concentration: re-suspension of sediments due to extraction activities of river sands and soil textures
- Mandrozeza – Ambohitrimanjaka: decrease of concentrations: existence of the laminar flow and the Tanjombato dam
- Ambohitrimanjaka – Anosipary, increase of concentrations because of the sedimentary contributions of the Ikopa tributaries (Sisaony, Mamba, Andriantany and Andromba)

11

10

□ Water velocity

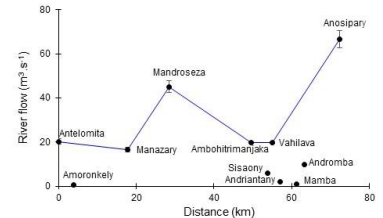
Site	River width (m)	Water velocity (m.s ⁻¹)
<i>Ikopa river</i>		
Antelomita	44	0,21 [0,09 – 0,38]
Manazary	34	0,19 [0,08 – 0,30]
Upstream of Mandroseza dam	35	0,26 [0,11 – 0,47]
Ambohitrimanjaka	60	0,17 [0,05 – 0,28]
Vahilava	40	0,28 [0,13 – 0,38]
Anosipary	73	0,36 [0,12 – 0,67]
<i>Tributary of Ikopa</i>		
Amoronkely	12	0,34 [0,09 – 0,48]
Mamba	22	0,08 [0,06 – 0,09]
Sisaony	17	0,28 [0,06 – 0,50]
Andromba	35	0,31 [0,18 – 0,44]

- Minimum water velocity: Ambohitrimanjaka site
- Maximum water velocity: Anosipary (Farahantsana)

□ River flow

Position	Sampling site	River name/type	River flow (m ³ .s ⁻¹)
Entrance to the plain of Antananarivo	Antelomita	Ikopa	20,20 ± 1,21
	Amoronkely	Tributary	0,49 ± 0,01
	Manazary	Ikopa	16,51 ± 0,99
Plain of Antananarivo	Mandroseza	Ikopa	45,00 ± 2,70
	Ambohitrimanjaka	Ikopa	19,75 ± 0,40
	Vahilava	Ikopa	19,78 ± 0,40
	Mamba	Tributary	0,89 ± 0,02
	Andriantany	Tributary	1,88 ± 0,11
	Sisaony	Tributary	6,09 ± 0,37
Outlet	Andromba	Tributary	9,99 ± 0,60
	Anosipary	Ikopa	66,67 ± 4,00

- Manazary – Mandroseza: increase due to exfiltration of the hydrological cycle from “marsh to river”
- Mandroseza – Ambohitrimanjaka: decrease due to infiltration of the hydrological cycle from “river to groundwater”
- Vahilava – Anosipary: due to tributaries Sisaony, Mamba and Andromba



□ Sediment load

Site	Sediment load (g.s ⁻¹)
<i>Ikopa river</i>	
Antelomita	832 ± 230
Manazary	1 531 ± 424
Mandroseza	3 503 ± 969
Ambohitrimanjaka	1 357 ± 367
Vahilava	2 102 ± 560
Anosipary	9 638 ± 2 666
<i>Tributary of Ikopa</i>	
Amoronkely	32 ± 9
Mamba	175 ± 47
Sisaony	950 ± 263
Andromba	3 039 ± 840

- Important sediment deposition in the plain of Antananarivo are highlighted, in particular between Mandroseza - Ambohitrimanjaka
- From January to April: deposited sediment load is estimated more than 20 000 tons
- Nevertheless, sediment deposition depends of suspended solid characteristics such as particle size, density, etc.

Conclusion

- collections of surface water along the Ikopa River and its tributaries allowed to quantify the magnitude of the suspended sediments transported and deposited in the plain of Antananarivo.
- In total, 10 sampling sites were selected in order to carry out this work. Indeed, 10 water samples were collected to determine the quantity of the suspended sediments.
- The variation of measured water flows along Ikopa River is due to the hydrological cycle of “river to groundwater”, or “marsh to river”.
- Sediment loads of Ikopa River are therefore associated with pedologies, seasons, agricultural practices, sand extractions, etc.



Acknowledgement

- This project is carried out, thanks to the financial participation of the Government of Quebec, Canada.
- The local team would also like to thank the different Institutions and entities as follows:
 - International Atomic Energy Agency (IAEA) for technical and scientific contributions through the RAF0056 project, in collaboration between CNESTEN-Morocco and INSTN-Madagascar
 - Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN-Madagascar) for logistical and administrative support
 - Local authorities to facilitate access to study sites

IV.2.11. Synthesis of Silver Nanoparticles by *Artemisia Annua* (Madagascar), characterization and Antibacterial activity

Sambatra RR^{1,2,3,*}, ANDRIANIAINA H³, Hamza EAM², Alain G¹, Maaza M²

¹IMMM-Institut des Molécules et Matériaux du Mans, le Mans Université-UFR Sciences et Techniques AV Olivier Messiaen, 72000 Le Mans Cedex 09, France

²UNESCO-UNISA Africa Chair in Nanoscience-Nanotechnology, College of Graduate Studies, University of South Africa, Muckleneuk ridge, PO Box 392, Pretoria-South Africa

³NSTN Madagascar, BP 3907 Antananarivo 101 Madagascar

Plan

- Introduction
- Materials and Methods
- Experimentation
- Results
- Conclusion

Introduction

- Silver Nanoparticles (AgNps): small size, high activity⁽¹⁾
- Applications: agriculture, food, pharmacology, textile, water treatment, etc.^(2, 3)
- Synthesis of AgNps with chimics methods: expensive, toxic (harmful effects)
- Synthesis by natural method: advantageous, avoids air pollution⁽⁴⁾
- *Artemisia Annua*: Antioxidant, antibacterial, antidiabetic and CAPABLE OF SYNTHESIS OF AgNps^(5, 6)

(1) Nagamj B, Bavegeveda, Akber Idhayadhulla, Yong Rok Lee, Preparation of Au and Ag nanoparticles using *Artemisia annua* and their in vitro antibacterial and tyrosinase inhibitory activities School of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Republic of Korea (2014)

(2) J.E. Hutchison, Greener nanoscience: a proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology, *ACS Nano* 2 (2008) 395–402.

(3) H. Li, J.D. Carter, T.H. LaBean, Nanofabrication by DNA self-assembly, *Mater Today* 12 (2009) 24–32.

(4) S.S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry, Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using *Neem* (*Azadirachta indica*) leaf broth, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 496–502.

(5) D.W. Xuan, S. Chia-Chiang, The chemistry, pharmacology and clinical applications of qinghaosu (artemisinin) and its derivatives, *Med. Res. Rev.* 7 (1987) 29–82.

(6) J. Fabien, M. Veronique, B.M. Jean, D. Michel, V. Josette, Antibacterial and antioxidant activities of *Artemisia annua* essential oil, *Fitoterapia* 73 (2002) 632–635.

Objective of the study

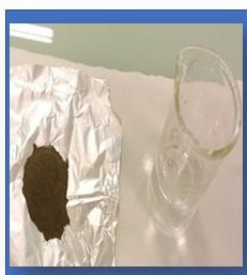
- ❑ Synthesis of AgNps
- ❑ Characterization of synthesized AgNps
- ❑ Antibacterial activity of AgNps

Materials and Methods

Preparation of Artemisia Annua extract



Artemisia annua
https://i.etsystatic.com/15567684/r/il/aaee7f/2950008712/il_1588xN.2950008712_19ri.jpg
Bioactive composition (polyphenols, flavonoides.....)



1g dried leaf powder, 50ml distilled water



Heat at 90°C during 1h



Filter thoroughly with Whatman filter 2.5µm of pore

Figure 2: Preparation of Artemisia Annua extract

Materials and Methods

Characterization



UV-Visible
AGILENT TECHNOLOGY
Carry 60



Dynamic Light
Scattering (DLS)
MALVERN Zetasizer



X-RAY Diffraction (XRD)
PANalytical X'Pert



Fourier Transformation
Infra Red (FTIR)
VERTEX 70V

Figure 1: the technical materials used for the characterization of AgNps

Materials and Methods

- Standard bacterium: Escherichia Coli, Micrococcus Luteus, Bacillus Thuringiensis from the Natural Science Laboratory of the University of Le Mans
- Distilled and filtered water with Milli-Q
- Glassware cleaned with soap and distilled water
- Data analysis by ORIGIN 2018 software and MAUD software

Materials and Methods

- IMMM Laboratory of Le Mans University, UFR Sciences and Techniques Département
- Silver Nitrate (AgNO_3) from Sigma-Aldrich
- Dried leaf of Artemisia Annua from the local market: Homéopharma Madagascar and Ambatolampy farm.

Herbaceous plant, traditional medicine, in Madagascar until 30 years (plantation) ^(7,8)

Composition (molecules): sesquiterpene, flavonoid, phenol, tannins.....⁽⁹⁾

Property: antioxidant⁽¹⁰⁾, antibacterial ⁽¹¹⁾, anti-inflammatory ⁽¹²⁾

(7) World Health Organization. WHO monograph on good agricultural and collection practices (GACP) for Artemisia annua L. 2006.

(8) Alexandre Sammer, L'Artemisinine et ses dérivés. Apports de la médecine traditionnelle chinoise dans la lutte contre le paludisme chimiorésistant et perspectives contemporaines, Université de Lorraine, Faculté de médecine de Nancy, 2008.

(10) L. Huang, J.F. Liu, L.X. Liu, D.F. Li, Y. Zhang, H.Z. Niu, H.Y. Song, C.Y. Zhang, X.C. Liu, Y.Y. Tu, Antipyretic and anti-inflammatory effects of Artemisia annua L., China J. Chin. Mater. Med. 18 (1993) 44–48.

(11) R.S. Roth, N. Acton, A simple conversion of artemisinic acid into artemisinin, J. Nat. Prod. 52 (1989) 1183–1185.

(12) G. Q. Zheng, Cytotoxic terpenoids and flavonoids from Artemisia annua, Planta Med. 60 (1994) 54–57.

Experiments

AgNps powder manufacturing

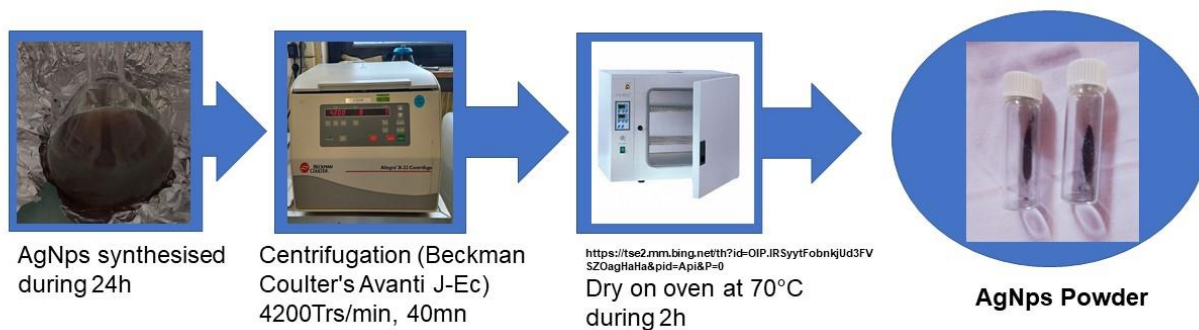


Figure 5: AgNps powder manufacturing

Experiments

AgNps synthesis

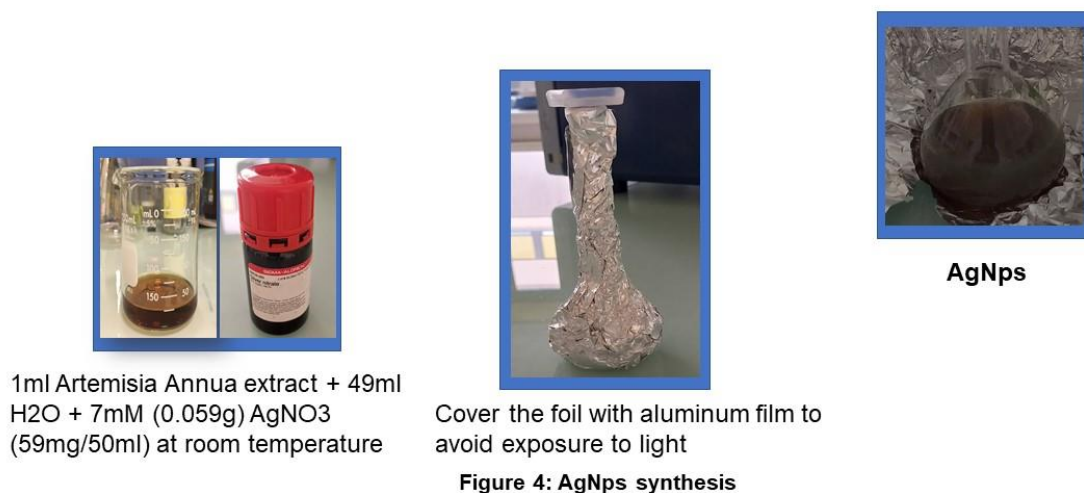


Figure 4: AgNps synthesis

Experiments

AgNps Synthesis: Coloration change of the solution

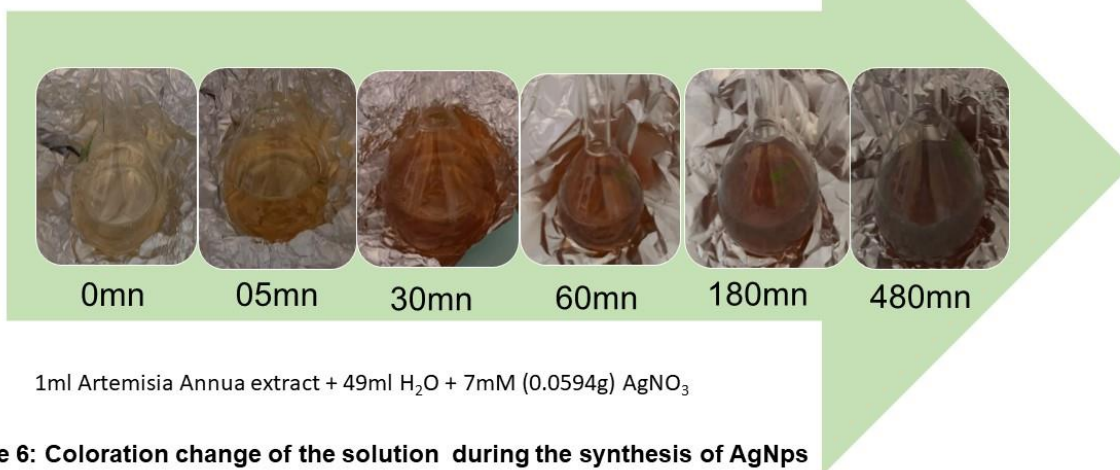
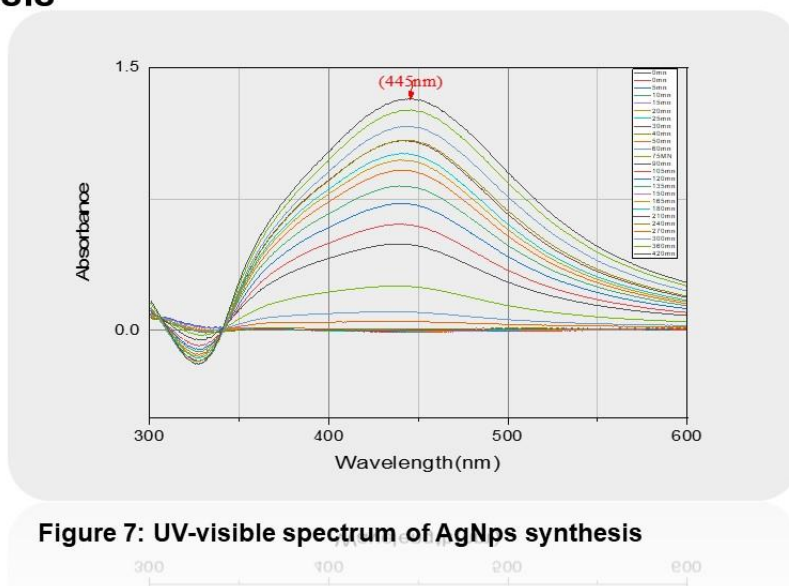


Figure 6: Coloration change of the solution during the synthesis of AgNps

Results

UV-Visible spectrum analysis

0mn: No appearance of surface plasmon resonance band (SPR)
75mn: Appearance of the SPR band
Peak absorption of AgNps at 445nm



Results

Evolution of plasmonic band intensity withing time

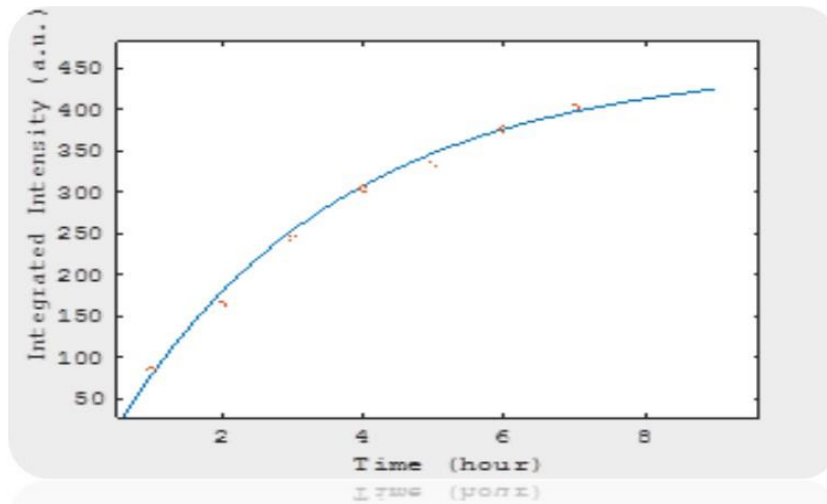


Figure 8: Evolution of SPR intensity withing time

Results

Dynamic Light Scattering (DLS)

Size average of AgNps
78nm diameter

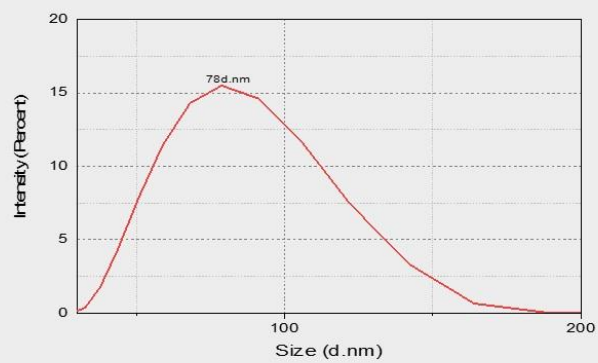
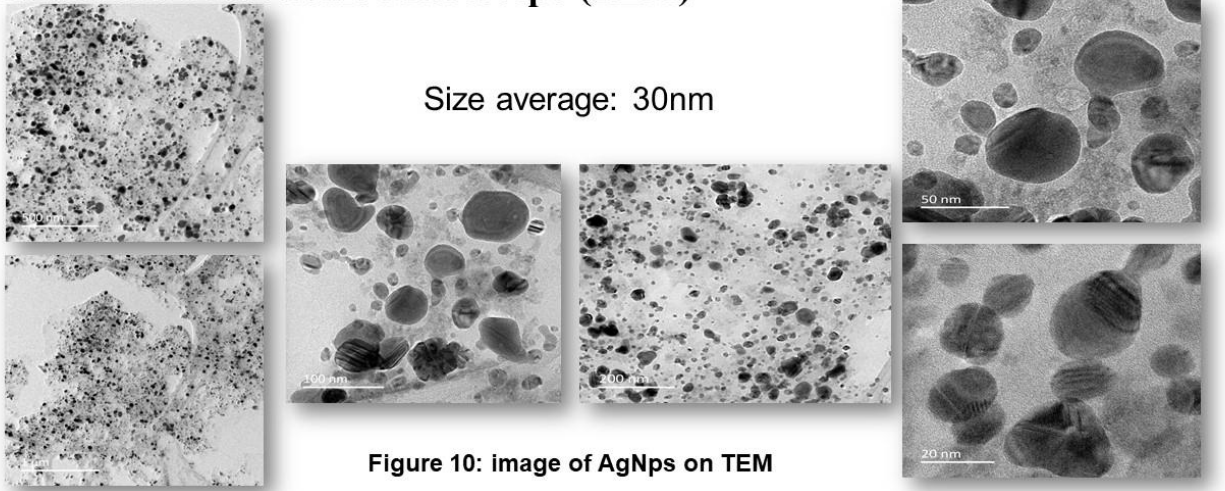


Figure 9: DLS Spectrum of AgNps

Results

Transmission Electronic Microscope (TEM)



Résultats

Energy Dispersive Rayon X (EDX)

Strong Silver Atom Signal
Absorption peak on **3Kev**

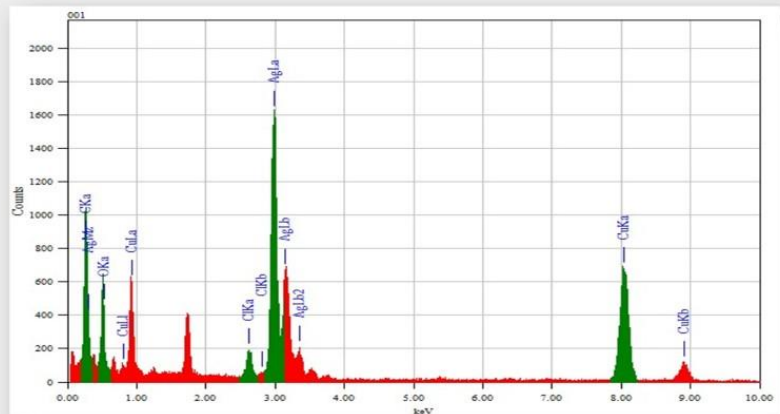


Figure 11: AgNps atom composition on EDX

Results

X-RAY Diffraction of AgNps powder

$a = 4.0800 \text{ \AA}$
 (111), (200), (220) and (310):
 structures of cubic face of
 silver.
 AgNps powder: Crystalline

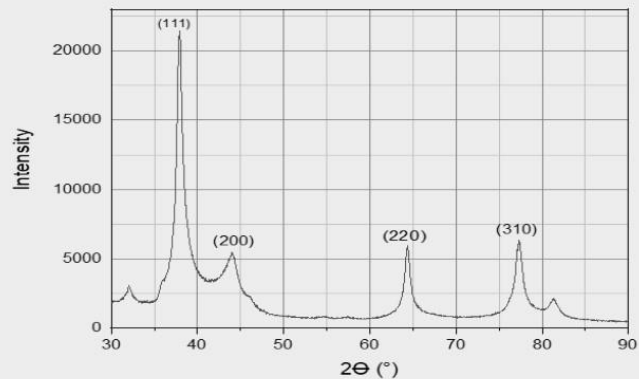


Figure 12: X-ray diffraction model of AgNps

Results

Fourrier Transformation Infra Red(FTIR) Spectroscopy

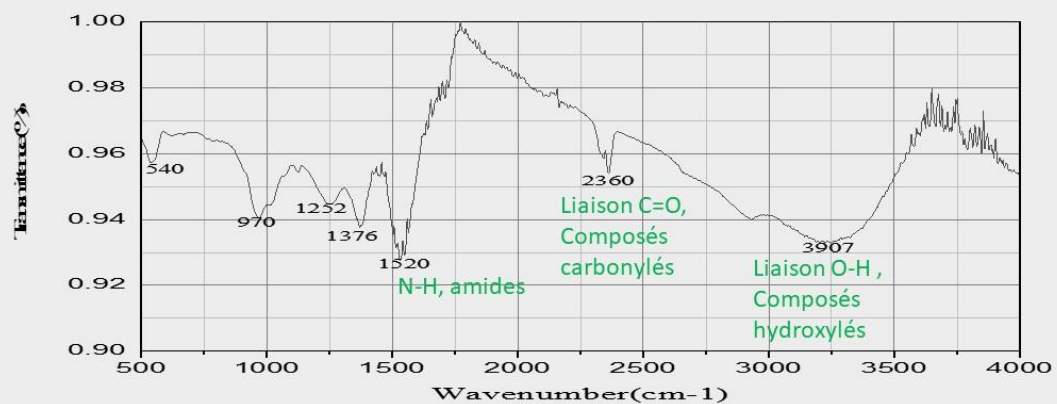


Figure 11: Composition of AgNps on FTIR

Conclusion

- Artemisia Annua from Madagascar: medical used, AgNps reducing agent
- Characterizations of AgNps: Spherical, triangular and irregular, average size on 78nm in diameter and crystalline nature. Composition of Artemisia Annua extract responsible of the reduction and synthesised of AgNps
- Antibacterial activity of AgNps confirmed

Recognition

- The European Commission's Erasmus plus mobility program
- and the ADESFA Project.
- Le Mans University (IMMM Laboratory)



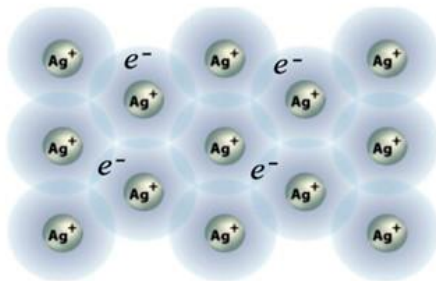
IV.2.12. Localized Surface Plasmon Resonance and the determination of silver nanoparticles sizes from UV-Visible Spectroscopy

Ravo T. Ranaivoson , Nirina G. Rasolofoson, Hanitriarivo Rakotoson, Sambatra R. Ranaivoson, Herivola Ravelonjato

PLAN

- Plasmons : Bulk Plasmon, SPP and LSP
- Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)
- LSPR, UV-visible spectroscopy and nanoparticles sizes

Metallic bonding and Bulk (volume) Plasmon



The metallic bonding in silver
www.xtal.iqfr.csic.es

Metallic bonding occurs when a set of metallic atoms share a cloud of valence electrons which are then also called conduction electrons or free electrons. These electrons can move between the ions while ensuring the cohesion of the metal. They can also be considered as belonging to an electron gas or an electron sea inside the metal. This electron gas dictates most of the electromagnetic and optical properties of the metal.

a bulk plasma oscillation in metal is a coherent oscillation of the electron gas. All the electrons oscillate with the same angular frequency. The natural frequency ω_p of this oscillation is called the plasma frequency. It is an intrinsic property of the metal

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_0 e^2}{m \epsilon_0}} \cong 2,1 \cdot 10^{15} \text{rd.s}^{-1} \cong \frac{8,9 \text{ eV}}{\hbar} \cong \frac{2\pi c}{139,3 \text{ nm}} \text{ for silver } [\text{Yang et al, Phys. Rev. B } \mathbf{91}, 2015]$$

From the point of view of quantum physics, the energy associated to the plasma oscillation is quantized and the associated quantum, equal to $\hbar\omega$, is called a plasmon. Plasmons are the quasiparticles associated to the collective oscillations of the electron gaz. Earliest “Experimental evidence (of plasmon) came from electron energy loss spectroscopy (EELS) of thin metal foils, which shows not only the existence of bulk plasmons but also the quantization in units of $\hbar\omega$ ” [Fitzgerald et al, IEEE Vol. 104, No. 12, 2016]

4

Application of the Maxwell theory in plasmonics

Many of the main optical and electromagnetic properties of a metal is determined by the behavior of its electron gas when it interact with electromagnetic waves. Although plasmons should be rigorously described with a quantum theory (Quantum Plasmonics), most of the usual plasmonic phenomena which occur around the room temperature with high electron density can be described with acceptable approximations by the well known Maxwell classical theory of electrodynamics

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{ext} & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\ \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}_{ext} \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} : \text{electric induction} \\ \vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} : \text{magnetic induction} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} : \text{electric polarization} \\ \vec{M} = \vec{B} - \mu_0 \vec{H} = (\mu - 1) \mu_0 \vec{H} = \chi_m \epsilon_0 \vec{H} : \text{magnetization} \end{cases}$$

For monochromatic plane wave with angular frequency ω and wave vector $\vec{k}$ inside non magnetic material medium ($\chi_m = \mu - 1 = 0$) like silver

$$\begin{cases} i\epsilon \epsilon_0 \vec{k} \cdot \vec{E} = \rho_{ext} & \vec{k} \cdot \vec{H} = 0 \\ \vec{k} \wedge \vec{E} = \mu_0 \omega \vec{H} & i\vec{k} \wedge \vec{H} = -i\epsilon \epsilon_0 \omega \vec{E} + \vec{J}_{ext} \end{cases} \quad \begin{aligned} & \text{If } \rho_{ext} = 0 \text{ and } \vec{J}_{ext} = \vec{0} \\ & (\vec{k} \cdot \vec{E})\vec{k} - \vec{k}^2 \vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \vec{E} \end{aligned}$$

5

Plasmons and optical properties of metal

The propagation of monochromatic plane electromagnetic wave inside a non-magnetic medium satisfy the relation

$$(\vec{k} \cdot \vec{E})\vec{k} - \vec{k}^2 \vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \vec{E}$$

In which $\epsilon = \epsilon(\vec{k}, \omega)$ is the dielectric function of the medium. It can takes complex value and is directly related with the complex refractive index η

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \eta^2 = (n + i\kappa)^2$$

n describes the dispersion of electromagnetic waves by the medium and the imaginary part $\kappa = \epsilon_2/2n$ which is called the extinction coefficient determines their absorption.

For metal the relative electric permittivity $\epsilon = \epsilon(\vec{k}, \omega)$ is approximately equal to the dielectric function of the conduction electron gas. Most of the optical and electromagnetic properties of the metal can then be deduced from this dielectric function and can be considered as the results of the interactions between plasmons and electromagnetic waves.

Bulk metal approximately absorb, reflect or scatter waves with angular frequency ω smaller than ω_p which include infrared, visible and some ultraviolet light waves in the case of silver. But for waves with angular frequency greater than ω_p the propagation inside the metal is possible i.e. it is transparent for these waves.



Silver ingot

<https://www.deviantart.com/>

9

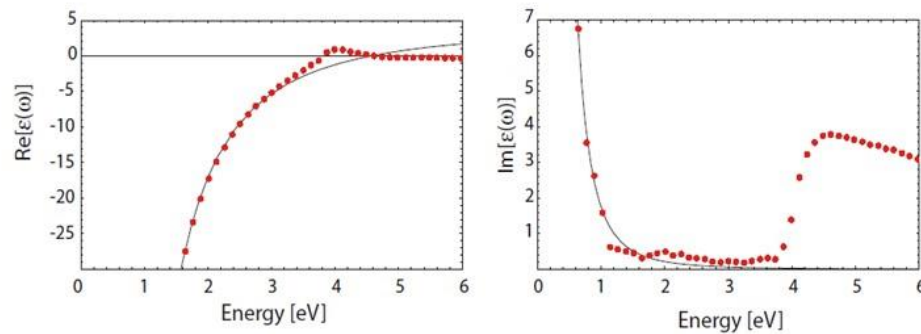
6

Estimation of the Dielectric function : Drude model

An example of well-known simplest model that is often considered to evaluate $\varepsilon(\omega)$ for electron gas in metal is the Drude Model in which electron are approximately considered as classical point charge which move between ions and may collide with them with a relaxation time $\tau = \frac{1}{\gamma_0} \simeq 10^{-14} \text{s}$. The obtained expression for $\varepsilon(\omega)$ within this model is :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma_0 \omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

Drude model is mainly limited by the Fermi-Dirac statistics and interband transitions effects. For silver the applicability of this model ends mainly at about 3,39 eV [Kolwas et al, Nanomaterials (Basel). 2020 Jul 19;10(7):1411]



The real and imaginary part of $\varepsilon(\omega)$ for silver determined by Johnson and Christy [Johnson and Christy, 1972] (red dots) and a Drude model fit to the data [Maier, Springer-Verlag 2007]

Examples of corrections to the Drude model

Taking into account fermionic nature and interband transition
(correction introduced in the constant part)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\Gamma_0)} = 1 + \chi_e^b - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\Gamma_0)}$$

Or more correctly (introducing dependence on ω in the correction)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_e^b(\omega) - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\Gamma_0)}$$

For spherical nanoparticles with radius R [Bakhti, HAL id: tel-01314138, 2014]

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_e^b - \frac{\omega_p^2}{[\omega^2 + i\omega(\Gamma_0 + \frac{A}{R}v_F)]}$$

with v_F the Fermi velocity

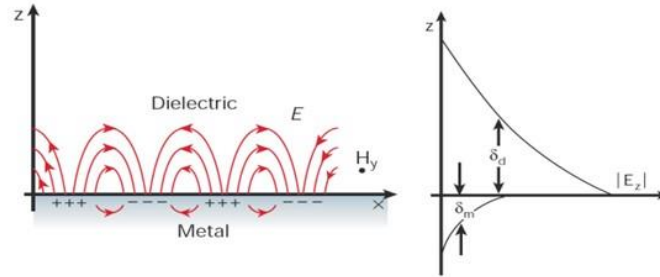
Surface Plasmon Polaritons (SPPs)

Surface Plasmon Polaritons (SPPs) are confined electromagnetic surface excitations which propagate at the interface between a dielectric ($\epsilon_D > 0$) and a metal ($\epsilon_M(\omega)$). They arise from the coupling of electromagnetic fields with the oscillations of the metal's conduction electrons.

As the dielectric function $\epsilon_M(\omega)$ of the metal is complex, the travelling SPPs are damped with an energy attenuation length i.e. propagation length L given by the relation

$$L = \frac{1}{2\text{Im}(\beta)}$$

The value of L is typically between 10 and 100 μm for visible light depending on the dielectric/metal configuration. ($L = 16 \mu\text{m}$ for instance for air/silver interface for $\lambda = 450\text{nm}$)



Left: SPPs at the interface between dielectric and metal.

Right: Evanescent fields in the two halfspaces. [From Barnes et al., Nature 424, 824]

$$\vec{E} = \begin{cases} \vec{E}_1 e^{-i(\omega t - \beta x - k_{1z} z)} & \text{for } z > 0 \\ \vec{E}_2 e^{-i(\omega t - \beta x - k_{2z} z)} & \text{for } z < 0 \end{cases} \quad \beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_D \epsilon_M}{\epsilon_D + \epsilon_M}}$$

$$\begin{cases} E_{1x} = E_{2x} = E_x \\ E_{1y} = E_{2y} = 0 \\ k_{1z} E_{1z} + k_{2z} E_{2z} = 0 \\ \epsilon_D E_{1z} + \epsilon_M E_{2z} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} k_{1y} = k_{2y} = 0 \\ (k_{1z})^2 < 0 \\ (k_{2z})^2 < 0 \end{cases}$$

9

Localized Surface Plasmons (LSP)

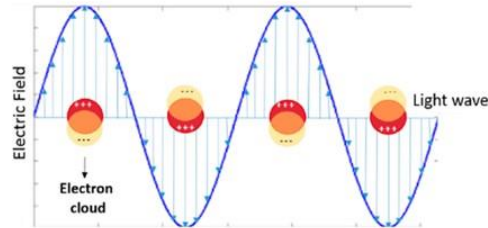
Localized Surface Plasmons are surface plasmons that are localized around the surface of a nanoparticle (NP) when an electromagnetic waves interact with it. The nanoparticle should be of size comparable or smaller than the wavelength λ of the incident waves.

Quasistatic Approximation ($R \ll \lambda$)

$$\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t} \vec{e}_z$$

$$\vec{p}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_D \alpha(\omega) \vec{E}$$

$$\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_D}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_D}$$



Graphical illustration of LSP
[From Kohout et al., Int. J. Mol. Sci. **2018**, 19, 3385]

If one consider a spherical NP of relative electric permittivity $\varepsilon(\omega)$ and radius $R \ll \lambda$ immersed in a dielectric medium of relative permittivity ε_D then it will acquire, following the action of an applied incident electric field $\vec{E}$ an instantaneous dipole moment $\vec{p}$ which is proportional to the applied field and the polarizability α of the particle. The polarisability α itself depend on the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ and on the radius R of the particle.

11

Experimental Demonstration of Surface Plasmon Polaritons Reflection and Transmission Effects

Lei Zheng ^{1,2,*}, Urs Zywietz ³, Andrey Evlyukhin ^{2,4}, Bernhard Roth ^{1,2},
Ludger Overmeyer ^{2,3,5} and Carsten Reinhardt ^{3,6} *Sensors* **2019**, 19, 4633; doi:10.3390/s19214633

10

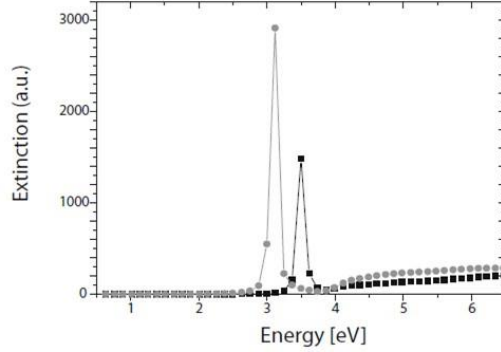
Localized Surface Plasmons Resonance (LSPR)

LSPR in small particle : Quasistatic limit

The polarisability $\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_D}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_D}$ reaches its maximum value for an angular frequency $\omega = \omega_{SPR}$ with $\varepsilon(\omega_{SPR}) = -2\varepsilon_D$. ω_{SPR} is called the LSPR angular frequency resonance.

The interaction of the nanoparticle with electromagnetic wave can also be characterized with the scattering and absorption cross section σ_{sca} and σ_{abs} or by the extinction cross section σ_{ext} which is the sum of σ_{sca} and σ_{abs} . If $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ then [Maier, Springer-Verlag 2007]

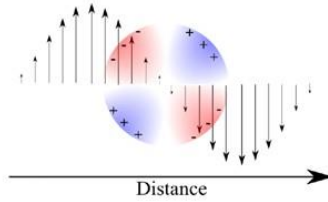
$$\sigma_{ext}(\omega, R) = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} = 12\pi \frac{\omega}{c} (\varepsilon_D)^{3/2} R^3 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_D]^2 + \varepsilon_2(\omega)}$$



The figure on the left, from [Maier, Springer-Verlag 2007], shows the shape of the extinction cross section calculated from the formula for a silver sphere in air (black curve) and silica (gray curve) with the dielectric data taken from [Johnson and Christy, 1972]. The shape of the curves shows the existence of the LSPR

13

LSPR in larger spherical nanoparticle : Mie Model



For nanoparticles with size which is comparable with the wavelength of the incident wave, the quasistatic approximation is no longer acceptable to describe LSPR. In fact it takes only account the dipolar mode contribution while multipolar contribution can become important in the case of large nanoparticle ($R \approx \lambda$)

Quadrupolar mode [Bakhti, HAL id: tel-01314138, 2014]

For spherical particle an analytical solution of the problem which can be applied for any size was established by G. Mie in 1908. The extinction cross section from this theory is of the form

$$\sigma_{ext}(\omega, R) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{+\infty} (2l+1) \text{Re}(a_l + b_l)$$

$$a_l = \frac{m\psi_l(mx)\psi_l'(x) - \psi_l(x)\psi_l'(mx)}{m\psi_l(mx)\xi_l'(x) - \xi_l(x)\psi_l'(mx)} \quad \psi_l, \xi_l : l\text{-th order Riccati-Bessel functions}$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx)\psi_l'(x) - m\psi_l(x)\psi_l'(mx)}{\psi_l(mx)\xi_l'(x) - m\xi_l(x)\psi_l'(mx)} \quad m = \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_D}} \quad x = \frac{kR}{\sqrt{\varepsilon_D}}$$

Mie Model give the Quasi-static approximation results at first order of approximation ¹⁴

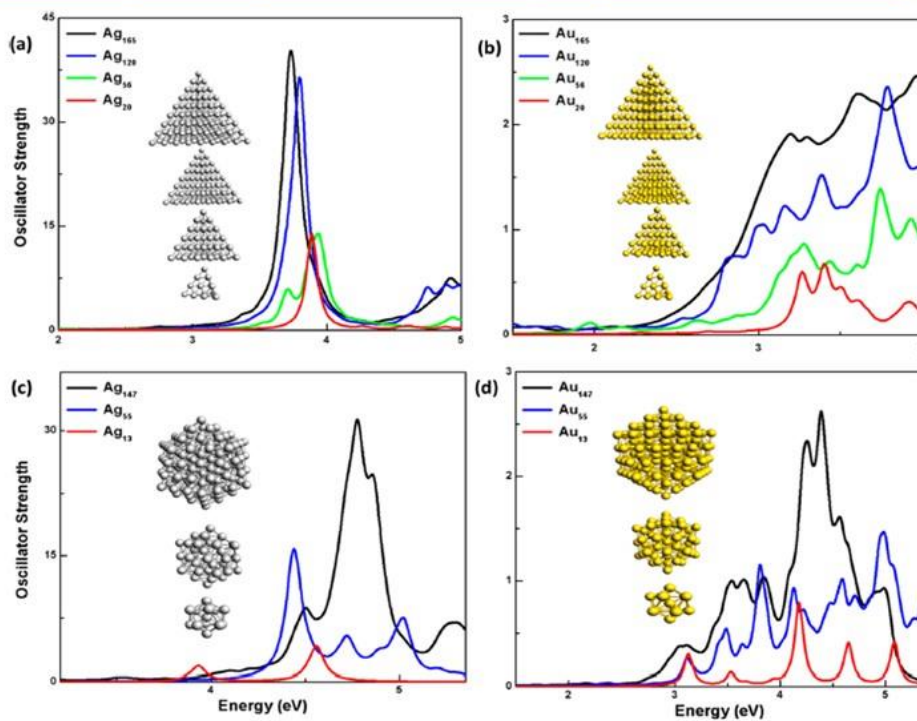


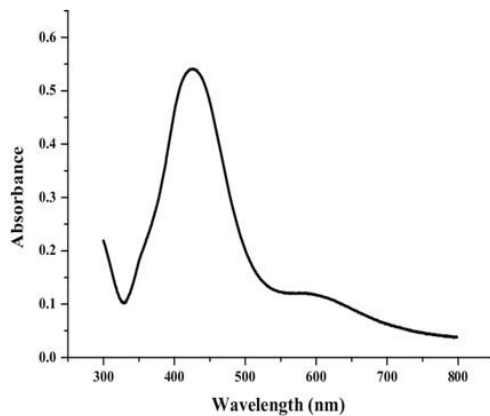
Figure 3. TD-DFT+TB absorption spectra for Ag_n and Au_n ($n = 13, 20, 55, 147$) with (a, b) tetrahedral and (c, d) icosahedral symmetry. Spectra have been broadened with a $\sigma = 0.2$ eV Gaussian.

[Asadi-Aghbolaghi et al, *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 14, 7946–7955]

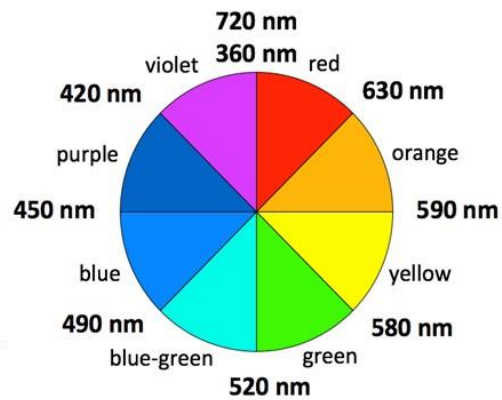
16

LSPR and colors

The color of a sample containing the nanoparticles depends of the value of the LSPR energy or angular frequency ω_{SPR} or the corresponding wavelength λ_{SPR} . This color is approximately the complement of the color associated to light wave which correspond to λ_{SPR} .



Shape of the absorbance spectra of a sample containing spherical silver Nanoparticles (contribution to the color of the sample will be mainly between orange and yellow)



Complementary colors wheel with corresponding wavelength values
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Color_wheel_wavelengths.png

17

LSPR, UV-visible spectroscopy and size of Nanoparticles

Examples of practical manifestation of LSPR

Colors of medium containing metal nanoparticles (NPs) may change according to the kind, shape and sizes of these particle.

Lycurgus cup (Roman empire, 4th century AD), has a green color in reflecting light conditions and shines in red in transmitting light
<https://engineerine.com/lyc-urgus-cup-ancient-roman>

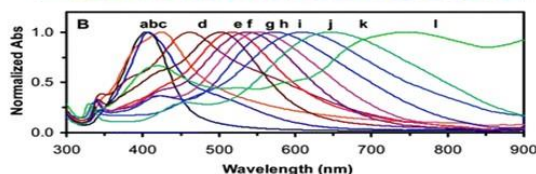


The rose window of Notre-Dame de Paris.



The change of color of colloidal solution depending on the size and shape of silver nanoparticles

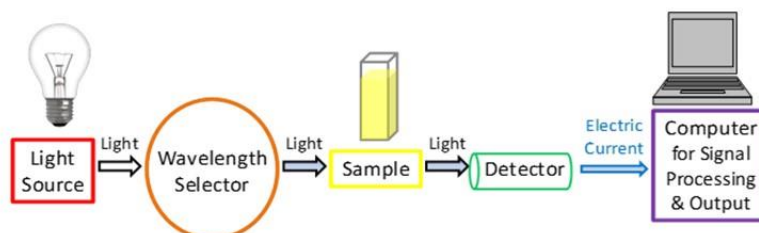
from [Proposito et al, Chemosensors 2020, 8, 26]



LSPR and NPs have also many practical applications in : optoelectronics, photovoltaic, energetics , bio-imaging, biosensing, biochips, sensorics, ...

18

UV-Visible spectroscopy of NPs



A simplified schematic of the main components in a UV-Vis spectrophotometer.
<https://www.technologynetworks.com/>

UV-Visible spectroscopy permits to have the absorbance spectra of a sample containing NPs which may be, for instance, an aqueous solution. Theoretically, the absorbance A is directly related to the extinction cross section of the particles. For NPs, with various size D_j , number density ρ_j and having respectively an extinction cross section $\sigma_j(D_j, \omega)$

$$A(\omega) = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{1}{\ln(10)} \left[\sum_j \rho_j \sigma_j(D_j, \omega) \right] L$$

L is the length of the light waves path through the sample.

An estimation of the size distribution should be introduced : An uniform, normal or lognormal can be for instance considered

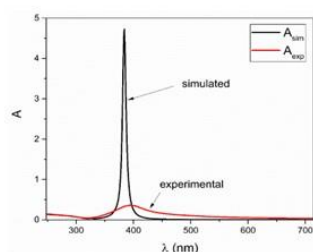
20

Determination of silver NPs sizes from UV-visible spectra

Nanoparticles are used and applied in many areas and determination of their sizes is most of the time very important because many other useful properties depend on it. There are various methods that may be used or combined for the estimation of nanoparticles sizes (DLS, TEM, UV-visible,...). Compared to other methods such as TEM, UV-visible spectroscopy can be considered as one of the least expensive and simplest one from an experimental point of view. However the deduction of the particle sizes from the experimental data is challenging and is the object of active research until now.

[Car, J.; Krstulovic, N. : *Analytical Model for Determination of Size-Distribution of Colloidal Silver Nanoparticles from Surface Plasmon Resonance Wavelength and Dielectric Functions*, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3474. Published : 05 october 2022].

A direct use of the relation between the absorbance, extinction spectra and particle concentration with a lognormal distribution for particle sizes, for instance, failed



Comparison between
experimental and simulated
UV-visible spectra
(lognormal sizes distribution is
assumed)

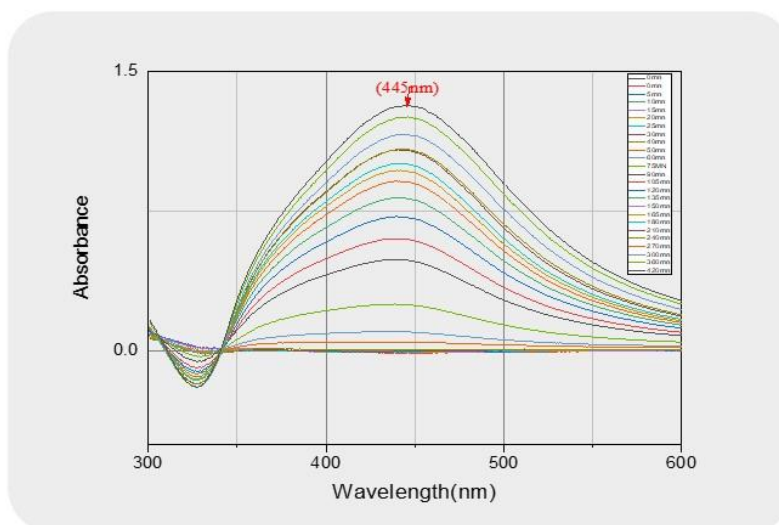
[Car et al, *Nanomaterials* 2022]

Most of the proposed and existing formula for the determination of silver NPs sizes from UV-Visible spectroscopy are semi-empirical.

21

Simple example of biosynthesised silver nanoparticles

Synthesis of silver nanoparticles (NPs) by bioreduction of silver ions (from aqueous solution of silver nitrate) using *Artemisia Annua* extracts was conducted. Then the UV-Visible extinction spectra was recorded during the synthesis at various time. Other characterization method like DLS and TEM analysis was also performed later.



UV-visible spectroscopy data corresponding to the silver NPs that was synthesized for various time [From Sambatra R. Ranaivoson]

22

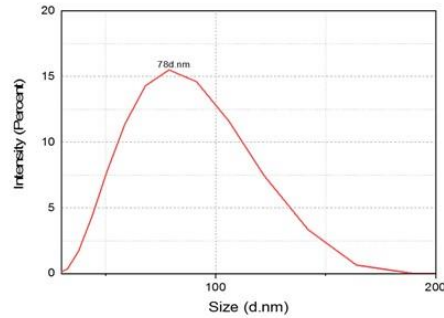
The wavelength λ_{SPR} which correspond to the maxima of extinction (LSPR) was deduced from the UV-Visible extinction spectra

$$\lambda_{SPR} = 445 \text{ nm}$$

and the following semi-empirical formula from [Malynych, J. Nano- Electron. Phys. 2010. T-2 No 4.] (recommended for silver nanoparticles in aqueous solution) was used to calculate the size nanoparticle diameter

$$D = 2R = \sqrt{24,01 + 100(\lambda_{SPR} - 385)} + 4,9$$

The obtained result is $D = 82,51 \text{ nm}$. Data from other method like DLS and TEM suggest results which are relatively close to this value. The maximum hydrodynamic diameter given by DLS is for instance equal to 78 nm



DLS data (Z-average) corresponding to the silver NPs that was synthetized
[From Sambatra R. Ranaivoson]

23

SUMMARY AND CONCLUSION

- ❑ Most of the electromagnetic and optical properties of bulk metal and metal nanoparticles can be explained with the concept of plasmons which correspond to collective oscillations of valence-conduction electrons.
- ❑ The best and rigorous way to study plasmons is in a framework of a quantum theory : Quantum Plasmonics.
- ❑ In many cases, interactions between plasmons and electromagnetic waves can be described with an acceptable approximation by classical electrodynamics theory. A main challenge is the estimation of the dielectric function.
- ❑ Mie Model which is an application of classical electrodynamics in the study of small spherical particle interactions with light waves can be used to describe with a very good approximation the LSPR phenomena for single spherical particle.
- ❑ Other factors like non-spherical shape, influence of other particles and environments and quantum effects, which are not considered in the Mie Model, affect the LSPR phenomena. Numerical and ab initio methods are mainly used to deal with.
- ❑ Based on LSPR phenomena, It is conceivable to perform determination of nanoparticles size from UV-Visible spectroscopy. However the problem is challenging and is a subject of a active research until now. Most of the proposed and existing solutions are semi-empirical. It may means that some physical mechanism related to LSPR for NPs in complex environment are no yet well understood.

24

IV.2.13. Valorisation des matériaux de construction locaux pour la construction des salles d'imagerie à rayons X

Dr RALAIVELO Mbolatiana Anjarasoa Luc

Département Dosimétrie et Radoprotection, INSTN-Madagascar

Dr RAZAFINDRAMIANDRA Hary Andrianarimanana

Département Dosimétrie et Radioprotection, INSTN-Madagascar

Dr. RAZAFINDRIABE Kanto Adrienne

Radiologue, Service Imagerie Médicale, CHU Joseph Raseta Befelatanana

INTRODUCTION

Contexte

- L'utilisation des appareils d'imagerie par rayons X est actuellement vulgariser dans le monde et à Madagascar pour avoir des diagnostics à temps des maladies afin de faciliter les prises en charge médicale des malades
- Des centres d'imageries par rayons X sont alors disponibles dans chaque commune, voire des fokontany dans tout Madagascar
- Madagascar utilise un système réglementation normatif: Aucune prescription n'est donnée par exemple sur les épaisseurs des blindages à utiliser mais que les débits de doses correspondant à chaque poste de travail est limités par une certaine valeur.

3

Problématique

- Aucun guide n'est disponible au niveau national pour les construction des salles d'imageries par rayons X.
- L'accès à des blindages vulgarisés à l'extérieur tel que les feuilles de plomb et les enduits en baryte sont difficilement accessible surtout pour les endroits éloignés de la ville.

4

Objectif

- Recenser les matériaux de constructions facilement accessible dans tout Madagascar, à commencer par Antananarivo
- Etudier les atténuations des rayons X, en fonction de leurs énergies par ces matériaux de constructions
- Proposer une équivalence entre le plomb (référence) et les autres matériaux.

5

Site d'étude

Marque : CORMANO
Type : fixe à fonction graphie
Numéro du tube : 501315
Date de fabrication : 2009
Filtration totale : 1,5 mm Al pour 150 kVp

Performance de l'appareil



	Déviations de l'appareil	Limite de tolérance
Haute tension	2 kVp	± 10 kVp
Reproductibilité de doses	0,1%	5%
Temps d'exposition	1,2%	5%
Réciprocité de la charge (mAs)	1,3%	10%

7

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Site d'étude

- Les mesures ont été fait dans le service d'imagerie médicale de l'hôpital CHU JRB Anosy
- Lest irradiations ont été fait avec l'appareil de radiodiagnostic dudit centre
- Cet appareil a été choisi du fait que les contrôles de qualités antérieures ont montrés que la qualité de l'appareil est acceptable.



8

Matériaux de construction étudiés

- Brique en argile
- Enduit en béton
- Feuille de tôle plane en acier galvanisé



Matériaux	Épaisseur (mm)	densité
Brique en argile	85	1,4
Enduit en béton (sans gravillon)	11	1,6
Feuille en acier	0,9	7,8

9

Appareil utilisé

- Multimètre NOMEX type T11049
- Logiciel NOMEX S030008
- Le système (détecteur + ordinateur) mesure instantanément les grandeurs suivantes:

- Dose
- Débit de dose
- Temps d'exposition
- Haute tension
- Filtration totale



Multimètre NOMEX



Approche utilisée

- Déterminer les intensités des rayons X sans atténuateur, à 100 cm du tube radiogène (faire varier l'énergie mais garder la masse constante)
- Déterminer les intensités des rayons X, à la même position, en interposant des matériaux entre le tube radiogène et le détecteur
- Déterminer les coefficients linéique d'atténuation des matériaux en fonction de l'énergie
- Proposer une équivalence entre les matériaux utilisés et le plomb

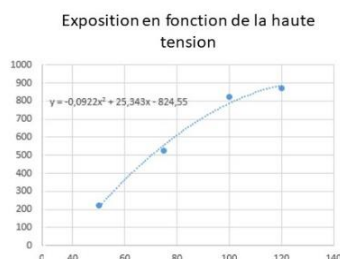
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Résultats et discussions

- Paramètres d'exposition
 - Distance foyer-détecteur: 100 cm
 - Dimension de champ 10 cm x 10 cm
 - Charge: 80 mAs

• Intensité d'irradiation

Haute tension en kVp	Exposition en mGy
50	223,0
75	523,4
100	825,9
120	873,5



11

Résultats et discussions 2

- Paramètres d'exposition
 - Distance foyer-détecteur: 100 cm
 - Dimension de champ 10 cm x 10 cm
 - Charge: 80 mAs
 - Écran entre le tube et le détecteur: brique en argile d'épaisseur 8,5 cm

Haute tension en kVp	Exposition en mGy
50	0,012
75	8,283
100	29,710
120	36,231

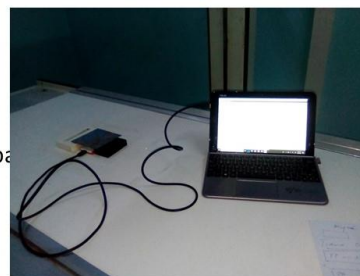


12

Résultats et discussions 3

- Paramètres d'exposition
 - Distance foyer-détecteur: 100 cm
 - Dimension de champ 10 cm x 10 cm
 - Charge: 80 mAs
 - Écran entre le tube et le détecteur: tôle plane d'épaisseur 1 mm

Haute tension en kVp	Exposition en mGy
50	10,61
75	81,88
100	202,7
120	229,7



13

Résultats et discussions 4

- Paramètres d'exposition
 - Distance foyer-détecteur: 100 cm
 - Dimension de champ 10 cm x 10 cm
 - Charge: 80 mAs
 - Écran entre le tube et le détecteur: enduit en béton d'épaisseur 11 mm

Haute tension en kVp	Exposition en mGy
50	25,24
75	115,70
100	263,20
120	345,40



14

Résultats et discussions 6

- Pour diviser par 10 l'intensité de rayon X initiale

Haute tension	Tôle plane (mm)	Brique (mm)	Enduit en béton (mm)	Feuille de plomb (mm)
50 kVp	0,61	20,05	11,08	0,1
125 kVp	2,07	39,32	15,57	0,4

- Pour diviser par 1000 l'intensité de rayon X initiale

Haute tension	Tôle plane (mm)	Brique (mm)	Enduit en béton (mm)	Feuille de plomb (mm)
50 kVp	2.09	60,20	33,30	0,3
125 kVp	6.21	117,98	46,73	0,9

16

CONCLUSIONS

- Le présent étude a permis de donner une équivalence entre l'épaisseur de plomb et les épaisseurs des autres matériaux.
- A défaut de feuille de plomb ou d'enduit en baryte, d'autres matériaux peuvent être utilisés tels que les briques ordinaires en argile, les tôles planes ou encore l'enduit en béton.
- Il faut s'assurer que les caractéristique des matériaux utilisés coïncident avec les caractéristiques des matériaux utilisés pour cette étude

17

Résultat et discussion 5

Variation des coefficients d'atténuation linéique des trois matériaux en fonction des hautes tensions (unité: mm^{-1})

tôle plane
μ pour 50 kVp=3.294799999999995
μ pour 55 kVp=2.9743000000000004
μ pour 60 kVp=2.6788
μ pour 65 kVp=2.408299999999997
μ pour 70 kVp=2.1628000000000007
μ pour 75 kVp=1.9423000000000004
μ pour 80 kVp=1.7468000000000004
μ pour 85 kVp=1.5763000000000007
μ pour 90 kVp=1.4307999999999996
μ pour 95 kVp=1.3102999999999998
μ pour 100 kVp=1.2147999999999994
μ pour 105 kVp=1.1442999999999994
μ pour 110 kVp=1.0988000000000007
μ pour 115 kVp=1.0783000000000005
μ pour 120 kVp=1.0828000000000007
μ pour 125 kVp=1.1123000000000003

brique
μ pour 50 kVp=0.11480000000000001
μ pour 55 kVp=0.10054999999999997
μ pour 60 kVp=0.08779999999999999
μ pour 65 kVp=0.07655
μ pour 70 kVp=0.06680000000000003
μ pour 75 kVp=0.05854999999999999
μ pour 80 kVp=0.05180000000000007
μ pour 85 kVp=0.04654999999999998
μ pour 90 kVp=0.04279999999999995
μ pour 95 kVp=0.040549999999999975
μ pour 100 kVp=0.039800000000000006
μ pour 105 kVp=0.04055000000000003
μ pour 110 kVp=0.042800000000000005
μ pour 115 kVp=0.04654999999999998
μ pour 120 kVp=0.05180000000000007
μ pour 125 kVp=0.058550000000000046

Enduit en béton
μ pour 50 kVp=0.20780000000000004
μ pour 55 kVp=0.19680000000000003
μ pour 60 kVp=0.18680000000000002
μ pour 65 kVp=0.1778
μ pour 70 kVp=0.16980000000000003
μ pour 75 kVp=0.1628
μ pour 80 kVp=0.15680000000000005
μ pour 85 kVp=0.15180000000000005
μ pour 90 kVp=0.14780000000000001
μ pour 95 kVp=0.14480000000000007
μ pour 100 kVp=0.14280000000000004
μ pour 105 kVp=0.14180000000000004
μ pour 110 kVp=0.14180000000000006
μ pour 115 kVp=0.14280000000000004
μ pour 120 kVp=0.14480000000000004
μ pour 125 kVp=0.14780000000000004

18

Perspective

- Définir sur le marché des matériaux facilement accessible mais de caractéristique bien définie (exemple: brique avec une densité bien définie)
- Développer l'étude pour d'autre matériaux
- Recherche de nouveaux matériaux qu'on peut utiliser comme blindage et plus facilement accessible tel que les nanomatériaux

IV.2.14. Artemesia Annua Stems a ne sustainable source for cellulosic materials : Production and characterization of cellulose microfibers and nanocrystals

Dr. Heriarivelo RISITE

Faculté des Sciences de Toliara



FACULTE DES
SCIENCES
DE TOLIARA



ARTEMISIA ANNUA STEMS A NEW SUSTAINABLE SOURCE FOR CELLULOSIC MATERIALS: PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE MICROFIBERS AND NANOCRYSTALS

Présenté par : Dr. Heriarivelo RISITE
Faculté des Sciences de Toliara

NANOMADA 2022, 18-19 octobre 2022, Antananarivo



Présentation générale

- ❖ **Département de Physique, Université de Toliara, Madagascar**
Dr. RISITE Heriarivelo
Oudinot Bricharles, Etudiant en Physique
Joyeux Théophile, Etudiant en Physique
Razafimahatratra Jean Hugues, Doctorant en Chimie organique
- ❖ **Materials Science and Nano Engineering, Université Mohammed VI
Polytechnique Benguerir, Maroc**
Pr. EL ACHABY Mounir et ses co-équipiers
- ❖ **Composites and Nanocomposites Center (CNC), Moroccan Foundation for
Advanced Science, Innovation and Research (MAScIR), Rabat, Morocco**
Abou El Kacem Qaiss et ses co-équipiers

Publié dans : Waste and Biomass Valorization, SPRINGER, 2022 IF: 3,4

- Contexte
- Fabrication des microfibres et des nanocristaux de celluloses à base de résidus de plante **Artémisia Annua**
- Caractérisations des microfibres et des nanocristaux de celluloses obtenues
- Conclusion générale, projets de recherche et perspectives

3

Choix de l'Artémisia Annua

- Résidus ou déchets
- Production en grande quantité
- BIONEXX – Madagascar (www.bionexx.com)
 - ❑ Projet de production en 2019
 - 3700T de feuilles
 - ~3700Tx5 tiges et racines
 - ❑ Sources de celluloses
 - ❑ Celluloses = ressources biologiques
 - ❑ Celluloses = biodegradables
 - ❑ Existence d'infrastructure pour l'élaboration (faisabilité)
- Fabrication de nanocristaux à base d'A.A. : jamais fait



Extraction d'Artémisinine



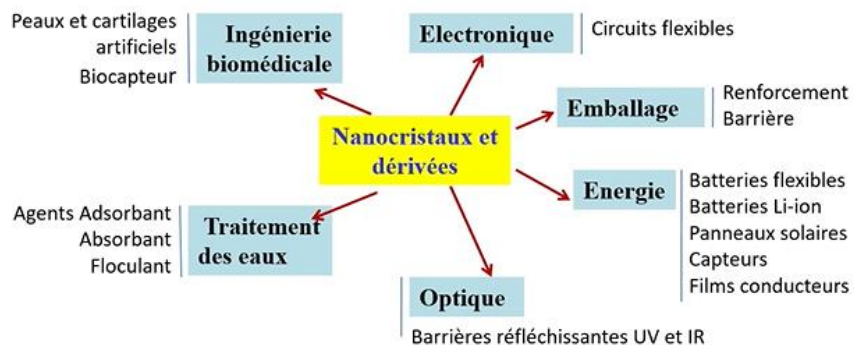
Résidus

4

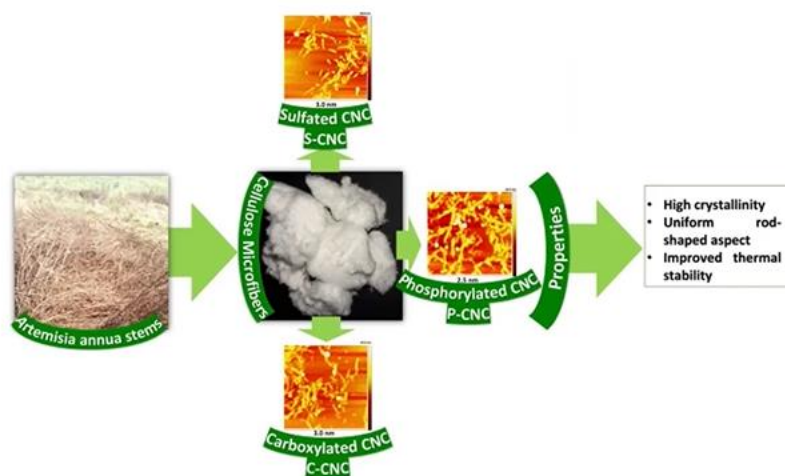
Avantages et utilisations des microfibrilles et des nanocristaux de celluloses

➤ Prix sur le Marché (Par Cellulose Lab Canada)

Microfibrille	1.75 \$/g
Nanocristaux par Hydrolyse acide	5.50 \$/g
Nanocristaux Anionique/Cationique	20 \$/g

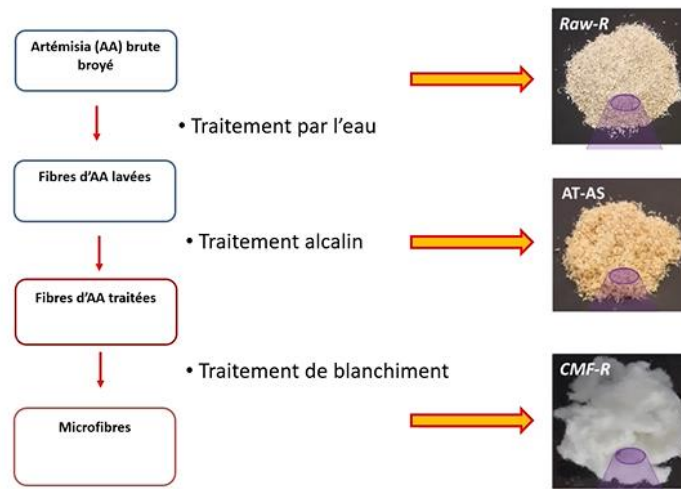


5



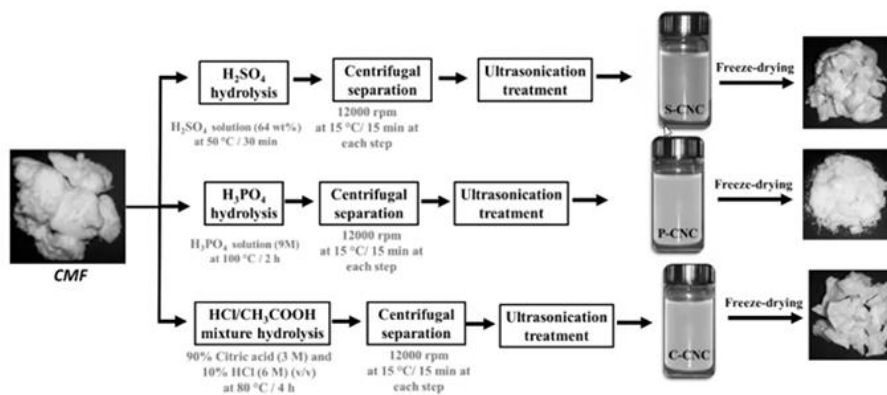
6

Fabrication des microfibrilles de celluloses



7

Fabrication des Nanocristaux de cellulose



8



▲ Morphologie:

- ☐ Microscopie Electronique à Balayage MEB
- ☐ Microscopie à Force Atomique AFM
- ☐ Diffraction des Rayons X DRX

▲ Structure chimique:

- ☐ Infrarouge à Transformé de Fourier IRTF

9

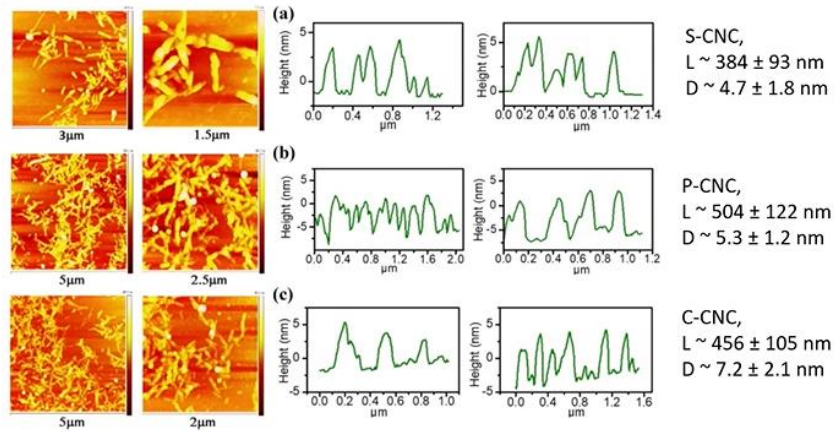


Résultats d'analyses morphologiques par la MEB



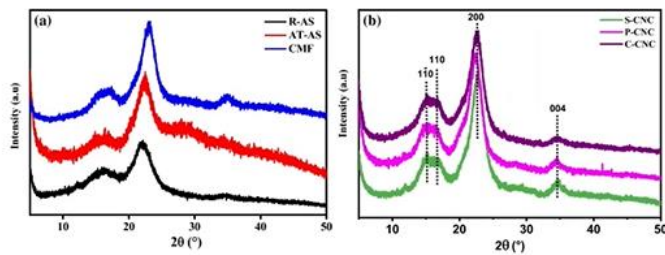
10

Résultats d'analyses morphologiques par AFM des NCC



11

Indice de cristallinité par DRX des microfibrilles et des NCC



Indice de cristallinité

$$CrI = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}}$$

Taille de cristallite

$$CrS = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos 2\theta}$$

Indice de cristallinité

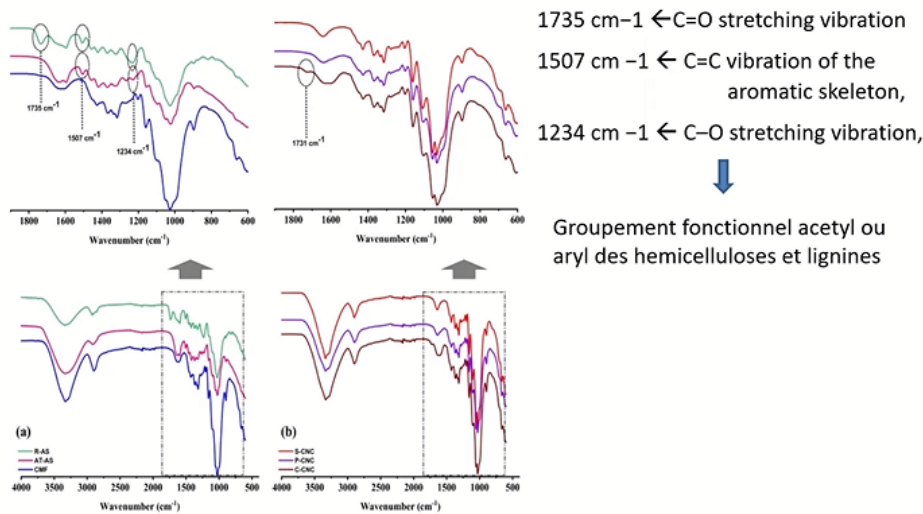
CMF : 57%
S-CNC : 84 %
P-CNC : 79%
C-CNC : 72%

Taille de cristallite

S-CNC : 3.13 nm
P-CNC : 2.44 nm
C-CNC : 2.78 nm

12

Résultats d'analyses structurales par IRTF



13

Conclusion générale

- ❖ La faisabilité de l'isolement de NCC a été réalisée avec succès en exposant les microfibrilles extraites à l'hydrolyse acide utilisant différents types d'acides
- ❖ Les NCC obtenus présentent :
 - ❑ une cristallinité élevée, un aspect uniforme en forme de tige avec une distribution de taille de 4,7 à 7,2 nm de diamètre et de 384 à 504 nm de longueur,
 - ❑ Une indice de cristallinité augmenté de 57 % pour CMF et à 84, 79 et 72 % pour S-CNC, P-CNC et C-CNC,
 - ❑ Ces résultats démontrent une stratégie potentielle pour valoriser les déchets de tiges d'*Artemisia annua* et ont prouvé qu'ils pouvaient être utilisés pour produire des CMF et des CNC, qui peuvent être utilisés dans diverses applications telles que la fabrication de composites renforcés de polymères.

14



15

Projets de recherche en cours

Projet 1: Encadrement de Thèse :

Valorisation des polymères extraits d'algues rouges pour la production de plastiques biodegradables"

- Collaboration avec l'Université de Mons, Belgique et l'Institut Halieutique et des Sciences Marines de Toliara

➤ **Financement: ARES CCD (2020-2025): Projet AlgoPlast**

Projet 2: Encadrement de Thèse :

Elaboration des nanocomposites biodégradables polymères issus d'algues marins et des nanomatériaux à base de celluloses et d'argiles Mica, de hautes performances

- Collaboration avec l'Université du Mans, France

➤ **Financement: Bourse du Gouvernement Français 2022**

Projet 3: Encadrement de Thèse :

Traitement des eaux par des nanocristaux de celluloses extraits de résidus d'artémisia annua

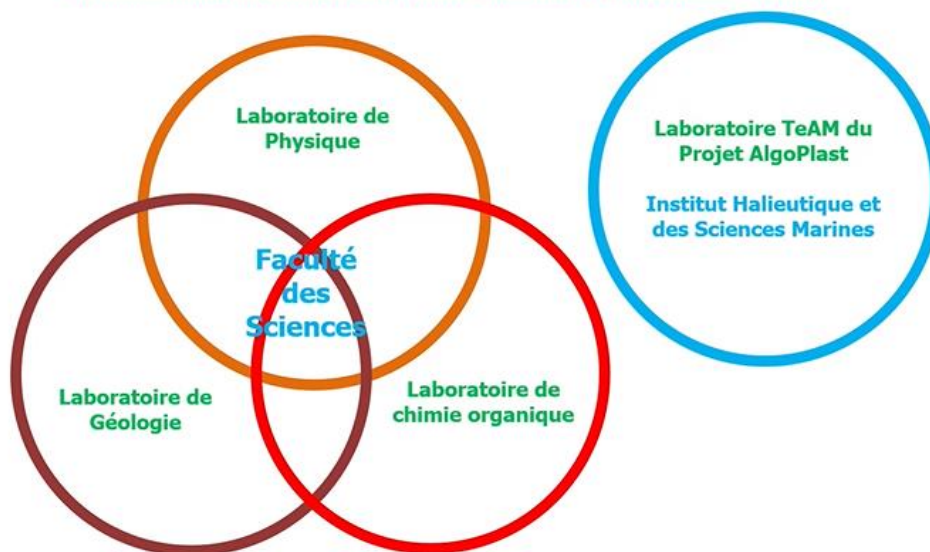
- Collaboration avec l'Université Mohammed VI- Polytechnique, Benguerir Maroc

17



Projets de création de plateformes technologiques

Mutualisation des matériels de pointe au sein de l'Université de Toliara



18



V. PHOTOS ET MEDIAS



NanoMada 2022

"Les nanosciences et nanotechnologies au service du développement durable"



NanoMADA 2022, Académie Malagasy Tsimbazaza



Photo de famille



Présentation en visio-conférence d'un expert

Société

Société

Midi Madagasikara no. 11.855
du vendredi 9 septembre 2022

Nanosciences et nanotechnologies.

Les avancées potentielles apportées par les nanotechnologies dans les domaines de la santé et de l'environnement ont été mises en avant par les chercheurs malgaches lors du colloque à l'Académie Tsimbazaza dans le cadre du 30e anniversaire de l'INSTN.

La deuxième édition du Colloque international sur les nanosciences et nanotechnologies organisé en mode hybride par l'INSTN Madagascar sous l'égide du ministère de l'Enseignement supérieur et de la recherche scientifique a permis aux chercheurs malgaches de mettre en avant les résultats de recherches de haut niveau menées au sein de certaines institutions universitaires et de recherches du pays. Citons entre autres, l'INSTN Madagascar qui a montré l'existence de nanoparticules dans les iléménites et l'Artemisia Annua de Madagascar susceptibles de constituer des nanomatériaux pour améliorer la performance des cellules solaires, la Faculté des

Les chercheurs malgaches à l'honneur



Les représentants des participants malgaches à la deuxième édition de ce colloque international sur les nanosciences et nanotechnologies.

Sciences de Tuléar qui contribue au recyclage et à la valorisation des déchets de l'Artemisia Annua par la production de microfibrilles de cellulose et de nanocristaux, la Faculté des Sciences d'Antananarivo avec la greffe de nanoparticules de dioxyde de titane sur l'argile pour l'amélioration des revêtements ou encore l'Institut Pasteur de Madagascar avec le séquençage génomique nanopore pour le test des médicaments de la tuberculose. D'où est née à l'issue de ce colloque international, l'idée de fédérer les moyens disponibles dans le pays pour aboutir à des résultats encore plus

conséquents.

Recherches internationales.

L'occasion a été également mise à profit pour faire l'état des lieux des dernières technologies mises au point dans le monde, en nanotechnologie, et discuter de la manière d'optimiser ces dernières. Notons en particulier l'avènement de l'ordinateur quantique qui est à l'heure actuelle l'ordinateur le plus puissant du monde, capable de traiter simultanément des milliers de données en 24 heures, ce qui est impossible avec un ordinateur ordinaire. A noter que ce colloque clôt la série de mani-

festations placées dans le cadre du 30e anniversaire de l'INSTN. Il a vu la présence de quelques sommités scientifiques internationales dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies à savoir, le Pr Raelina Andriambololona, président exécutif de la CORANANO, le Dr Amal Chabli du CEA, LITEN (France), le Pr Lucky Sikwulu du MINTEK (Afrique du Sud), le Dr Ishag Ahmad du CSI (Pakistan) et expert de l'A.I.E.A., le Pr Alain Gibaud de l'université Le Mans (France) et le Pr Adel Trabelsi du CNSTN (Tunisie).

Recueillis par
Narindra Rakotobe

Une mini centrale nucléaire modulaire peut produire 100 mégawatts d'énergie électrique selon le Pr Joël Rajaobelison, directeur général de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires. De quoi résoudre les problèmes de délestage.

Les contributions du nucléaire sur la vie socio-économique de Madagascar ont été soulevées durant la cérémonie d'ouverture officielle du trentième anniversaire de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN) organisée à Ankatohier. Notamment, dans la résolution de la problématique liée au délestage et de la crise énergétique que connaît le pays depuis plus d'une dizaine d'années. En effet, dans un contexte où l'électricité se présente comme une denrée rare pour beaucoup de régions de la Grande Ile et que les délestages font la loi, investir dans la mini centrale nucléaire modulaire pourrait être une solution rentable et efficace pour le pays si

La piste intéressante de la mini centrale nucléaire modulaire

l'on s'en tient aux explications du Pr Joël Rajaobelison, directeur général auprès de l'INSTN. « Dans un futur proche, la mini centrale modulaire sera la solution pour les problématiques énergétiques du pays. Nous allons donner plus de détails sur ce qu'il en est demain (ce jour) à l'académie malgache », avance notre source. L'événement de demain sera donc une opportunité pour les scientifiques du nucléaire malgache d'éclaircir l'opinion publique sur le sujet. Ce, dans la mesure où le nucléaire ne jouit pas d'une bonne image au niveau du public du plus haut jusqu'au plus bas niveau de l'Etat. Le Pr Raelina Andriambololona, père fondateur de l'INSTN, a d'ailleurs cité l'exemple de « la peur du nucléaire, l'incompréhension, sinon l'hostilité du public et même des responsables étatiques et des collègues de l'université » durant son discours comme difficultés endurées par son organisme durant ses trente années d'existence.

Volonté étatique. Interrogé sur la possibilité pour le pays d'investir dans la mini centrale nucléaire modulaire, le Pr Joël Rajaobelison de répondre « nous avons déjà les ressources humaines disposant des compétences requises ». Le DG de l'INSTN de renchérir ensuite sur les trois phases de la mise en œuvre de ce projet. « Il faut d'abord qu'il y ait la volonté de l'Etat malgache à vouloir s'investir dans le nucléaire. L'Etat doit décider de le faire ou non », note notre source. La recherche des moyens permettant de monter le projet viendrait en seconde phase si l'on suit les explications du numéro un de l'INSTN. Tandis que « la mise en œuvre proprement dite conduit le processus ».

Défis. La cérémonie d'hier a également permis d'avoir quelques aperçus de difficultés et défis relevés par l'INSTN durant ces trente années d'existence. « Nous avons aussi dû nous battre contre des conditions matérielles peu stimulantes : insuffisance de budget, infrastructure inexistante, salaire non motivant », témoigne le Pr Raelina Andriambololona. Avant de préciser « ces circonstances nous ont permis d'apprécier à sa juste valeur au choix, à la nécessité sinon l'urgence et la rentabilité d'un développement endogène voire autogène ».

« Nous sommes convaincus de la nécessité du nucléaire dans tous les secteurs du développement : eau, énergie, élevage, santé humaine, etc. », conclut le Pr Raelina Andriambololona.

José Belalaby



Recherches scientifiques.

Le développement de la nanoscience à Madagascar sur la bonne voie

Les expériences et les résultats de recherche des scientifiques et des chercheurs sur les nanosciences et les nanotechnologies seront mis en exergue pendant deux jours à l'académie Tsimbazaza.

Les nanosciences et nanotechnologies au service du développement durable. Des scientifiques universitaires, des chercheurs et des sommités scientifiques se réunissent depuis hier à l'académie Malagasy

pour le 2e colloque international hybride sur les nanosciences et nanotechnologies au service du développement durable (NanoMada 2022). L'objectif vise à échanger et partager leurs expériences et leurs résul-

tats de recherches sur tous les aspects de nanosciences et nanotechnologies. Cela est planifié à Madagascar depuis 5 ans grâce aux différents partenariats internationaux comme la Minatéc, l'association La Puya pour leurs appuis techniques et aussi l'université Le Mans en termes de formation en nanotechnologie dont le développement à Madagascar est actuellement sur la bonne voie. Outre les différents échanges et le cadrage de l'éventuelle politique

nationale de la recherche scientifique, ce colloque a été l'occasion pour montrer l'importance de l'application des résultats de recherche dans la vie quotidienne.

Pluridisciplinaires. La nanotechnologie intervient dans des domaines pluridisciplinaires, notamment la médecine, l'énergie, l'agriculture, l'environnement, la recherche, l'industrie etc. Quelques exploits réalisés ont été évoqués lors de

cette première journée. Il y a entre autres les nanomatériaux utilisés dans les cellules solaires qui permettent un gain d'espace car un minimum de panneaux solaires peut fournir la même énergie que des kilomètres carrés de panneaux solaires classiques. De même, les nanotubes carbonés constituent une alternative aux fibres de verre dans la construction de gilets pare-balles. Cette innovation en nano textile offre des gilets plus sou-

ples, résistants et ultra-minces. Ces différentes innovations démontrent le message émis par le Ministre de tutelle, Elia Béatrice Assoumou : « on ne peut pas espérer du développement durable sans la recherche scientifique ». A noter que 27 conférenciers participent à l'événement notamment des scientifiques en France, en Chine, en Inde, au Pakistan, en Afrique du sud, en Tunisie et bien entendu à Madagascar.

Narindra Rakotobe

