DÉTECTION DE GRAPHÈNE DANS LES VACCINS CONTRE LA COVID19 PAR SPECTROSCOPIE

MICRO-RAMAN



RAPPORT TECHNIQUE

Almeria, Espagne, 2 novembre 2021

Prof. Dr. Pablo Campra Madrid PROFESSEUR D'UNIVERSITÉ Doctorat en chimie Licence en sciences biologiques

RÉSUMÉ

L'objectif des travaux suivants a été de réaliser un échantillonnage de signaux spectraux de vibrations RAMAN qui, associés à des images de microscopie optique combinées aux spectres, permettent de déterminer la présence de dérivés du graphène dans des échantillons de vaccins COVID19 commercialisés sous quatre marques différentes.

Plus de 110 objets visibles au microscope optique ayant un aspect compatible avec des structures de graphène ont été analysés, dont 28 objets au total ont été sélectionnés pour ce rapport en raison de leur compatibilité avec la présence de graphène ou de ses dérivés dans les échantillons, en tenant compte de la correspondance entre leurs images et signaux spectraux avec ceux d'un échantillon standard référencé, et de la littérature scientifique.

Sur ces 28 objets, pour 8 d'entre eux, **l'identité du matériau avec de l'oxyde de graphène** est concluante en raison de la forte corrélation spectrale avec le standard de référence.

Les 20 objets restants ont une très grande compatibilité avec des **structures de graphène**, en tenant compte à la fois de leur spectre et de leur image optique.

Ces travaux de recherche restent ouverts et sont mis à la disposition de la communauté scientifique pour discussion, réplication et optimisation.

DÉCHARGE DE RESPONSABILITÉ

Ce travail de recherche a été réalisé exclusivement par le Dr. Pablo Campra, sans aucun type de rémunération par aucune entité privée ou publique, ni implication ou conformité à ses résultats et conclusions par l'institution à laquelle il est affilié.

La caractérisation des objets relationnés correspond exclusivement aux échantillons analysés. Il n'est pas possible, sans échantillonnage significatif, de savoir si ces résultats sont généralisables à d'autres échantillons de marques similaires.

Dr. Pablo Campra n'est responsable que des déclarations écrites dans ce dossier signé électroniquement, n'étant pas responsable des opinions ou conclusions qui peuvent en être tirées lors de sa diffusion dans les médias et les réseaux sociaux et non exprimées dans ce document, et dont la version originale authentifiée et signée électroniquement peut être consultée sur la plateforme *Researchgate:*

https://www.researchgate.net/publication/355684360 Deteccion de grafeno en va cunas COVID19 por espectroscopia Micro-RAMAN

1. MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE

1.1. Fondement de la technique micro-Raman

En raison des caractéristiques de cet échantillonnage et en particulier de la dispersion d'objets à aspect de graphène de taille micrométrique dans une matrice complexe de composition indéterminée, l'application directe de méthodes spectroscopiques ne permet pas de caractériser les objets problématiques sans une localisation ou un fractionnement préalable de l'échantillon original. Par conséquent, la microscopie combinée à la spectroscopie RAMAN (micro-RAMAN) a été sélectionnée comme technique efficace pour une prospection exhaustive d'objets micrométriques visibles au microscope optique.

La spectroscopie infrarouge RAMAN est une technique rapide et non destructive qui permet de vérifier la structure du matériau en identifiant les modes de vibration et les phonons générés après excitation avec un laser monochromatique, générant une dispersion inélastique qui se manifeste par des pics d'émission infrarouge caractéristiques de la structure réticulaire du graphène et de ses dérivés. La microscopie optique combinée permet de focaliser le laser d'excitation sur des objets spécifiques et des points localisés dans les objets, et de renforcer le degré de fiabilité dans l'identification de la nature du matériau, fournissant en outre des informations complémentaires sur l'épaisseur, les défauts, la conductivité thermique et la géométrie des bords des mailles cristallines du graphène.

Modes vibrationnels RAMAN des groupes fonctionnels fréquents

O-P-O 813 cm⁻¹

C-C 800 (600-1300) cm⁻¹

C-O-C 800-970 cm⁻¹ Raman moyen

C-(NO2) 1340-1380 cm⁻¹ Raman fort ; 1530-1590 cm⁻¹ (asymétrique) Raman moyen

C=C vibrations en cycles aromatiques (par ex. graphène, graphite) (Otto, 1984)

1580-1600 cm⁻¹ : Signal Raman fort

1450, 1500 cm⁻¹ : Signal Raman moyen

-CH2- 1465 cm⁻¹ dédoublement à plat H-C-H (*scissoring*)

C=N 1610-1680 cm⁻¹ (bases nitrogénées)

C=0 carbonyle 1640, 1680-1820 cm⁻¹

C-H 3000 cm⁻¹

O-H 3100-3650 cm⁻¹

1.2. Équipement pour la spectroscopie micro-Raman



SPECTROMÈTRE LASER RAMAN JASCO NRS-5100

Microscope Raman confocal avec spectrographe ; comprend:

-variété de grossissement et de distances de travail de x5 à x100

-jusqu'à 8 lasers allant de l'UV au NIR

-SRI (image de résolution spatiale) pour visualiser simultanément l'image de l'échantillon et le point laser.

-DSF (Dual Spatial Filtration) qui optimise la mise au point confocale de l'image produite par la lentille de l'objectif afin de réduire l'aberration, améliorer la résolution spatiale et diminuer les effets de la fluorescence matricielle.

Les spectres ont été analysés avec le logiciel SPECTRA MANAGER, version 2. JASCO Corporation.

Auparavant, l'équipement était calibré avec un standard de référence de silicium à 520 cm-1.

Paramètres de spectroscopie micro-RAMAN appliqués

Linear data array Data array type Raman Shift [cm - 1] Horizontal axis Vertical axis Int. 1200 cm - 1 Start End 1800 cm - 1 Data interval 1 cm - 1 601 Data points [Measurement Information] NRS -5100 Model Name Exposure 30 sec Accumulation З 1470.59 cm - 1 Center wavenumber 27041.5 μ m Z position

Binning Upper 143 Binning Lower 202 Valid Channel 1 - 1024 CCD DV420_OE Laser wavelength 532.09 nm Monochromator Single 1800 l/mm Grating Slit 100 x 1000 um Aperture d -4000 um Notch filter 532.0 nm Resolution 3.69 cm - 1 , 0.96 cm - 1 /pixel Objective lens MPLFLN 100 x BS/DM BS 30/70 1/2 plate Not fitted Polarization Not fitted 4.0 mW Laser power Attenuator Open -60.0 º C CCD temperature Shift -3.00 cm - 1

1.3. Spectroscopie Micro-Raman du graphite et du graphène

BANDES RAMAN CARACTÉRISTIQUES DU GRAPHITE, DU GRAPHÈNE ET DÉRIVÉS



1. BANDES DE STRUCTURE NANOCRISTALLINE

-Bande G (~1580-1600 cm⁻¹) : Indique une vibration admissible du phonon (vibration élémentaire de la maille) dans le plan du cycle aromatique (hybridation sp²) caractéristique de la structure cristalline du graphite et du graphène. Un décalage vers le rouge ou *red shift* (fréquence plus basse en cm⁻¹) ainsi qu'une plus grande intensité apparaissent avec un plus grand nombre de couches. Dans le graphène dopé, au contraire, l'énergie plus élevée se manifeste par un *blue shift* (fréquence plus élevée en cm⁻¹), le long de la plage 1580-1600 cm⁻¹) (Ferrari et al, 2007). Dans le graphite, les pics G sont plus pointus et plus étroits que dans le graphène.

-Bande 2D (~2690 cm) (ou G') : Indique l'ordre d'empilement. Cela dépend du nombre de couches, et pas du degré de défauts, mais sa fréquence est proche du double de celle du pic D. Sa position oscille en fonction du type de dopage. La présence de graphène monocouche (SLG) a été associée à la présence d'un pic 2D isolé et pointu, qui augmente de largeur selon le nombre de couches (Ni et al., 2008).

- Le rapport de I_{2D}/I_G est proportionnel au nombre de couches de la maille graphitique.
- Pour le graphite, G et 2D sont plus pointus et plus étroits que pour le graphène.

2. BANDES ACTIVÉES PAR DES DÉFAUTS dans la structure graphitique

Elles sont générées par dispersion élastique (même énergie) des transporteurs de charge et par confinement du phonon *(anomalie de Kohn* dans la dispersion des phonons).

Dans les **oxydes de graphène (GO),** le désordre provient de l'insertion de groupes hydroxyle (-OH) et époxyde (-O-).

-Bande D (~1340 cm⁻¹). Manifeste la densité des défauts dans la maille cristalline par fonctionnalisation, dopage ou anomalies structurelles générant des trous ou de nouveaux centres sp³ (C-C). L'intensité de la bande D diminue avec l'alignement des couches dans la structure graphitique.

-Bande D' (~1620 cm⁻¹). Suit un comportement de double résonance dû à des défauts dans le maillage. Parfois, elle fusionne avec la bande G par *blueshift* de celle-ci.

-Bande D+G (~2940 cm⁻¹).

PARAMÈTRES INTRODUISANT LA VARIABILITÉ DE <u>FRÉQUENCE (cm⁻¹), L'INTENSIT</u>É ET LE PROFIL DES BANDES RAMAN

Ces indicateurs de variabilité n'ont pas fait l'objet d'une étude détaillée dans le présent rapport, mais devraient être pris en compte pour l'affectation des bandes aux modes vibrationnels.

- Degré et type de désordre (dopage, cassures, etc.). Le désordre augmente la largeur des pics G, D et 2D, diminuant la durée de vie du phonon (vibration moléculaire)
- La bande G ne montre pas de différences d'intensité dues au désordre, mais le rapport (ID/ IG) varie
- Compression et étirement du maillage par dopage. Il peut y avoir des blueshifts (>cm⁻¹) dans toutes les bandes (jusqu'à 15 cm⁻¹ en G et 25 cm⁻¹ en 2D) et des rétrécissements de bande (jusqu'à 10 cm⁻¹), par exemple des «back gates» par dopage avec des oxydes au moyen de dépôt
- Le pliage de la feuille augmente également la bande 2D, sans changements en G, mais avec des *blueshifts* compris entre 4-12 cm⁻¹
- Niveau d'empilement ou **nombre de couches**
- La fonctionnalisation (introduction de groupes fonctionnels) des maillages génère l'apparition de nouveaux pics Raman : 746 cm-1 (C –S stretching), 524, 1062, 1102, 1130 cm-1 (*skeletal vibrations, CCCC trans* et *gauche*), 1294 (*twisting*), 1440, 1461 (C –H *deformation, scissoring*), 2848 and 2884 cm⁻¹ (C –H *stretching*)
- Dans le même objet, il peut y avoir des variations spectrales en fonction de l'angle d'incidence et des couches affectées. Les bords présenteront plus de désordre que le noyau cristallin (Ni et al, 2008)
- *Blueshifts* dépendants du substrat de croissance du graphène (p. ex. SiC) (Chen et coll., 2008)
- Intensité variable des pics dans le même objet selon le point de **focalisation laser**, due à la variabilité structurelle selon l'angle d'incidence par rapport à la maille cristalline (Barros et al, 2005)

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360</u> Deteccion de grafeno en vacunas COVID19 por espectroscopia Micro-RAMAN Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

1.4. ÉCHANTILLONS ANALYSÉS ET OBJETS CARACTÉRISÉS (VOIR ANNEXES 1 ET 2)

1.5. TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

1. Des échantillons ont été prélevés à partir de flacons scellés des vaccins à ARNm contre la COVID19 décrits à l'annexe 1. Tous les flacons étaient scellés au moment de leur utilisation, à l'exception de MOD et JAN, qui n'avaient pas de sertissage en aluminium.

2. Différentes aliquotes par flacon de 10 ul chacune ont été extraites par micro-seringue et déposées sur des lames de microscopie optique, les laissant sécher dans une hotte à flux laminaire aseptique à température ambiante. Ensuite, elles ont été conservées dans une boite de rangement fermée et réfrigérée jusqu'à l'analyse Raman.

3. Des inspections visuelles approfondies ont été effectuées au microscope optique (OLIMPUS CX43) pour rechercher des objets compatibles avec des structures graphitiques ou du graphène. Grossissement de x100 à x60.

Critères de sélection des objets :

- 1. Localisation dans les résidus de la gouttelette ou dans la zone extérieure de la trace de séchage
- 2. Aspect visuel : objets translucides bidimensionnels ou corps opaques sombres.
- 4. Obtention de spectres RAMAN des objets sélectionnés
- 5. Traitement des données spectrales

La correspondance et les références des objets caractérisés dans le présent rapport figurent à l'annexe 2.

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

(Voir images et spectres des objets sélectionnés dans l'ANNEXE 3 : RÉSULTATS)

La technique micro-Raman appliquée s'est avérée très efficace pour la caractérisation rapide d'un grand nombre d'objets microscopiques dans la détection de microstructures de graphène dispersées dans des échantillons complexes. Par rapport à la spectroscopie macro-Raman directe de dispersions aqueuses, la combinaison avec la microscopie présente l'avantage de pouvoir associer des signaux spectraux à des objets visibles au microscope optique, ce qui permet de focaliser la prospection sur des objets spécifiques à l'aspect de graphène, renforçant ainsi sa caractérisation spectroscopique. Dans le présent travail de recherche, la sélection préliminaire d'objets s'est concentrée sur deux typologies, les feuilles translucides et les objets carbonés opaques, en raison de leur similitude visuelle avec des formes comparables que l'on peut observer dans des échantillons de référence soumis à des ultrasons ou dans des dispersions d'oxyde de graphène (voir l'annexe Résultats). La différence entre les deux typologies n'est pas due à leur composition chimique, dérivée du graphite, mais uniquement au degré d'exfoliation du matériau de départ graphitique et au nombre de couches superposées, 10 couches étant la limite pour considérer un matériau comme étant du graphite (3D). (Ramos-Fernandez, 2017).

Un total de 110 objets présentant une possible apparence graphénique ont été sélectionnés, principalement situés sur le bord des gouttelettes des prélèvements après déshydratation, à l'intérieur ou à l'extérieur de la zone tracée par le séchage à température ambiante de la phase aqueuse d'origine. Parmi tous ces objets, un ensemble de 28 objets a été retenu en raison de leur plus haut degré de compatibilité spectrale avec les matériaux graphéniques rapportés dans la littérature. Les images RAMAN et les spectres de ces objets sont présentés à l'annexe 3 des résultats du présent rapport. Il est intéressant de noter qu'à température ambiante, les échantillons ne sèchent pas complètement, laissant toujours un résidu gélatineux, dont le contour peut être observé sur certaines photographies. La composition de ce résidu est inconnue pour le moment car il n'a pas fait l'objet de la présente étude, tout comme celle d'autres types d'objets de taille micrométrique que l'on pouvait observer de manière récurrente dans les échantillons à faible grossissement (40-600x). Les spectres Raman de certains de ces objets ont été obtenus, mais ne sont pas présentés dans cette étude car ils ne montrent pas de ressemblance visuelle avec le graphène ou le graphite.

L'intensité de la fluorescence émise par de nombreux objets observés a limité l'obtention de profils spectraux définis. Pour un grand nombre de feuilles translucides à l'aspect graphénique, il n'a pas été possible d'obtenir des spectres Raman sans fluorescence, de sorte que la technique n'a pas permis d'obtenir des signaux RAMAN spécifiques avec des pics bien définis. Par conséquent, dans ces objets-là, la présence de structures de graphène ne peut être ni affirmée ni exclue. Une autre limitation de la technique micro-

RAMAN est la faible qualité de l'image optique de l'équipement, ce qui empêche fréquemment la détection de feuilles de type graphène à haute transparence, qui peuvent néanmoins être observées dans les microscopes optiques avec un réglage adéquat du condensateur. Pour ces objets, une alternative serait d'utiliser d'autres techniques complémentaires de microscopie combinée à la spectroscopie, comme la XPS avec une bonne qualité optique ou la diffraction d'électrons par TEM.

En tenant compte de ces critères de sélection, les 28 objets trouvés avec une identité possible de graphène ont été répartis en 2 groupes, selon leur degré de corrélation avec le spectre RAMAN du standard de référence d'oxyde de graphène réduit utilisé (rGO, TMDICSA). Le groupe 1 a inclus 8 objets dont les profils spectraux sont similaires au spectre du standard de référence rGO, et par conséquent la présence d'oxyde de graphène peut être affirmée avec certitude (nº 1-8). Cette correspondance spectrale peut être considérée comme sans équivoque, et se caractérise par 2 pics dominants dans la gamme scannée (entre 1200-1800 cm⁻¹), les pics nommés G (~1584 cm⁻¹) et D (~1344 cm⁻¹), caractéristiques des oxydes de graphène. Cette caractérisation par correspondance spectrale entre les signaux des échantillons étudiés et le standard rGO est renforcée par l'aspect microscopique de ces objets, ayant tous une apparence carbonée opaque similaire à celle des objets de référence, comme on peut le voir sur les photographies de l'annexe Résultats. Par conséquent, nous pouvons affirmer avec un niveau de certitude élevé que l'identification du matériau graphène dans tous les échantillons analysés du groupe 1 EST CONCLUANTE, et avec une forte probabilité qu'il s'agit d'oxydes de graphène. Ces objets du groupe 1 présentaient une taille micrométrique de l'ordre de quelques dizaines de microns (représentés par une ligne bleue sur les photographies de certains d'entre eux).

Dans le deuxième groupe (GROUPE 2, nº 9-28), des signaux RAMAN compatibles avec la présence de graphène ou de structures graphitiques ont été détectés dans 20 objets, au vu de leurs maxima vibrationnelles RAMAN autour de la bande G (1585-1600 cm⁻¹), compatibles avec le pic G de la structure cristalline de la maille cristalline du graphite ou du graphène. Ce mode vibrationnel est généré par la vibration autorisée du phonon sur le plan du cycle aromatique (sp²). Son déplacement vers des fréquences plus élevées dans certains objets, tendant vers 1600 cm⁻¹ (*blue shift*) peut être dû à des modifications très diverses, amplement mentionnées dans la littérature, telles que, par exemple, le nombre de couches de graphène ou le dopage avec des groupes fonctionnels ou des métaux lourds entre autres (Ferrari et al, 2007). Visuellement, les objets du groupe 2 peuvent présenter les deux types d'apparences observées dans la référence standard, soit sous forme d'objets micrométriques opaques à l'aspect carboné (nº 9, 11, 16, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 et 28), soit sous forme de feuilles translucides à l'aspect graphénique (nº 10, 12, 13, 14, 18, 19 et 20).

Dans les spectres de ce groupe 2, les maxima du pic G sont accompagnés d'autres pics dominants à affectation non déterminée dans ce travail. Un sous-groupe (2.1.) est constitué d'objets dont les spectres ont les deux 2 pics dominants situés dans des

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna gammes de bandes qui pourraient être attribuées aux deux modes vibrationnels de l'oxyde de graphène, G (gamme 1569-1599 cm⁻¹) et D (gamme 1342-1376 cm⁻¹) (objets n° 11, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25 et 26). En considérant simultanément les images microscopiques et les signaux RAMAN, on peut attribuer avec un haut niveau de fiabilité les spectres de ce groupe à des structures graphéniques. Toutefois, les modifications structurelles du maillage qui génèrent des signaux spectraux non identiques au standard de référence utilisé (rGO) et provoquent une variabilité de la fréquence et du profil de ces pics par rapport au standard utilisé sont encore à déterminer.

Un deuxième sous-groupe (2.2) d'objets de ce groupe 2 (nº 9, 10, 12, 13, 18, 19, 25, 27, 28) est considéré comme compatible avec la présence de structures graphéniques en raison de la présence de maxima dans la bande G, bien qu'il soit nécessaire d'utiliser des algorithmes d'analyse spectrale plus détaillée, car les pics qui pourraient être attribués au mode vibrationnel D, environ 1344 cm⁻¹ pour le modèle rGO, ne sont pas clairement observés. Ce n'est cependant pas une condition sine qua non pour la présence de structures de graphène, de sorte que ces objets ont été sélectionnés pour le présent rapport car ils montraient des maxima vibrationnels compatibles autour de la bande G (gamme 1569-1600 cm⁻¹). Il y a encore un débat ouvert sur l'interprétation de cette bande D, son emplacement et son profil variable (Ferrari et Robertson, 2004). Comme expliqué dans l'introduction méthodologique, l'intensité du pic D, généralement cité autour de 1355 cm⁻¹, ainsi que le rapport d'intensité avec le pic G (I_D / I_G) est indicatif du degré de désordre dans le maillage du graphène, introduit par différents agents tels que le dopage, l'introduction de groupes fonctionnels très différents ou les ruptures dans la continuité de la maille. Dans les matériaux graphitiques ordonnés, ce pic est absent. Dans certains spectres de ce sous-groupe 2.2., d'autres pics avec des fréquences plus élevées (blueshift) apparaissent qu'il est possible d'attribuer au mode vibrationnel D, bien que cette attribution doit encore être déterminée via traitement avec des algorithmes d'analyse qui dépassent la portée du présent travail. Par conséquent, pour ces spectres, nous ne pouvons actuellement que constater le fait que l'absence ou le déplacement (shift) du pic D par rapport à l'emplacement du standard rGO doit encore faire l'objet d'une interprétation structurelle à l'aide des modèles disponibles. D'après la littérature, les variations dans le shift des pics G et D, ainsi que leur largeur et leur intensité variables et la présence d'autres pics dans ces spectres pourraient être dues aux diverses modifications restant à déterminer qui peuvent être trouvées dans ces matériaux graphéniques, comme le degré de désordre, l'oxydation, le dopage, la fonctionnalisation et les ruptures structurelles. Ces modifications vont au-delà de la portée du présent rapport.

En complément de la gamme 1200-1800 cm⁻¹, le spectre a été étendu à 2800 cm⁻¹ (nº 3, 8 et 11) pour certains objets, permettant de détecter dans certains objets de ce groupe un pic 2D de faible intensité et amplitude de fréquence, absent dans d'autres objets scannés (données non montrées). Cependant, autant dans le standard rGO que dans

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna l'échantillonnage aléatoire d'objets avec des maxima de pics G, l'intensité de ce pic a toujours été très réduite par rapport aux pics G et D des spectres, associés aux vibrations des carbones sp² des cycles aromatiques. Cela peut être dû au fait que, dans les oxydes de graphène, l'intensité relative du pic 2D (~2700 cm⁻¹) par rapport aux pics G et D apparaisse très diminuée. Par conséquent, il a généralement été fait abstraction d'analyser le pic 2D dans ce travail de recherche pour des raisons d'efficacité et d'utilisation des ressources, afin de scanner autant d'objets que possible dans un temps limité. Dans de futurs travaux, il serait intéressant de l'examiner dans tous les objets, estimant ainsi le rapport d'intensités l_{2D}/2_G dans les objets où ce mode vibrationnel arrive à se manifester, permettant ainsi de faire des estimations sur le nombre de couches de la structure.

Les objets exposés dans cette étude représentent une partie minoritaire du total des objets micrométriques visibles à faible grossissement en microscopie optique à champ lumineux (100X). Ces objets ont été scannés, mais ne sont pas présentés dans cette étude car ils ne manifestent pas de spectres compatibles avec le graphène, vu l'absence de pic G. Il est très intéressant de noter que la plupart de ces objets, peut-être en raison d'un chevauchement de signaux avec le milieu hydrogel dans lequel certains d'entre eux sont immergés, présentent des maxima RAMAN dans la bande de 1439-1457 cm⁻¹. De même, parmi les objets du groupe 2.2, l'apparition d'un pic proéminent dans cette bande est fréquente, autour de 1450 cm⁻¹, en combinaison avec les pics G et D (nº 11, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 23, 24, 25, 26 et 28). Nous ne pouvons pas encore nous prononcer sur l'attribution de cette bande autour de 1450 cm-1, car elle ne correspond pas à des pics fréquents du graphène, mais nous considérons qu'elle est d'une grande importance pour déterminer la composition des échantillons en raison de leur apparition fréquente. Comme hypothèse de travail, cette bande est généralement attribuée aux groupes organiques méthylène -CH2- par flexion de la paire d'hydrogènes- (scissoring ou bending). Cependant, elle est également décrite comme une bande d'intensité modérée en lien avec les cycles aromatiques et pourrait donc également être associée au graphène (Ferrari et Robertson, 2004). Il serait également possible d'attribuer cette bande à un mode vibrationnel superposé provenant d'une substance autre que le graphène, à plus forte probabilité, voire même du milieu d'hydrogel résiduel après le séchage. Rappelons que dans tous les échantillons, après déshydratation à température ambiante, il y a toujours un résidu visqueux. Ce résidu pourrait dans de nombreux cas manifester des vibrations RAMAN se chevauchant avec les objets qui y sont intégrés, mais pas avec ceux qui apparaissent à l'extérieur du gel aux limites de la zone de traces de séchage. En ce sens, il est possible que le mode de vibration de ce milieu se chevauche avec les pics G et D du graphène dans les spectres du sous-groupe 2.1. La caractérisation de ce milieu, ainsi que de tous les composants des échantillons, sort du cadre de ce travail. Cependant, il existe certaines substances capables de former cette matrice d'hydrogel dont les signaux RAMAN montrent des modes vibrationnels importants autour de cette bande, comme l'alcool polyvinylique (PVA), le méthylacrylamide ou le polymère PQT-12 (Mik Andersen,

<u>https://corona2inspect.blogspot.com/</u> pers. comm). Il est également vrai que certaines de ces substances ont été combinées avec du graphène dans des créations expérimentales qui peuvent être consultées dans la littérature scientifique, par exemple les synapses artificielles pour PQT-12 (Chen et Huang, 2020), les gélatines pour la régénération neuronale combinant le méthylacrylamide avec le graphène (Zhu et al, 2016) ou *les fibres électropunées* de PVA/GO (Tan et al, 2016). **Pour le moment, toutes les hypothèses concernant l'affectation de ce pic autour de 1450 cm⁻¹ restent ouvertes.**

En conclusion, sur un total de 110 objets scannés, **des signaux sans équivoque de la présence d'oxyde de graphène ont été trouvés dans 8 objets, et des signaux compatibles avec la présence de structures graphitiques ou de graphène dans 20 autres objets.** Les objets restants n'ont pas montré de signaux compatibles avec le graphène, leurs spectres étant parfois dominés par un bruit excessif causé par une intensité de fluorescence excessive, si bien que nous ne pouvons donc pas définir leur attribution pour le moment.

Dans la continuité de cette ligne de travail, et bien que notre analyse micro-RAMAN ait montré des signes concluants de la présence d'objets à structure de graphène, afin de consolider la certitude d'identification et d'approfondir la caractérisation structurale, il serait souhaitable d'effectuer des analyses complémentaires en utilisant des techniques combinées de microscopie et de spectroscopie, telles que la spectroscopie XPS, ou diffraction TEM.

Pour la présente recherche, la plupart des échantillons ont été obtenus à partir de flacons scellés. De plus, lors de l'extraction des échantillons et de leur transfert sur des lames pour la microscopie Raman, nous avons travaillé dans des conditions d'asepsie sous hotte à flux laminaire. Cependant, la possibilité de processus de contamination des échantillons pendant la fabrication, la distribution et le traitement, ainsi que la généralisation de ces résultats à des échantillons comparables, devraient être évaluées au travers d'un échantillonnage de routine et plus important sur des lots similaires de ces produits.

Bien que les résultats de cet échantillonnage soient concluants quant à **la présence de structures graphéniques dans les échantillons analysés,** cette recherche est considérée comme ouverte à poursuivre, et elle est mise à la disposition de la communauté scientifique pour réplication et optimisation, estimant même qu'il est nécessaire de la poursuivre avec une étude spectrale plus détaillée et exhaustive, basée sur un échantillonnage statistiquement significatif de flacons similaires, et l'application de techniques complémentaires pour confirmer, infirmer, nuancer ou généraliser les conclusions du présent rapport. Les échantillons analysés sont correctement gardés et disponibles pour de futures collaborations scientifiques.

CONCLUSIONS

Un échantillonnage aléatoire de flacons de vaccins COVID19 a été effectué à l'aide d'une technique combinée micro-RAMAN pour caractériser des objets microscopiques à l'aspect graphénique au moyen des signaux spectroscopiques caractéristiques de la structure moléculaire.

La technique micro-RAMAN permet de renforcer le niveau de fiabilité de l'identification du matériau en combinant des images et des analyses spectrales comme preuves observationnelles devant être considérées ensemble.

Des objets ont été détectés dont les signaux RAMAN, en raison de leur similitude avec le standard, correspondent sans équivoque à de l' OXYDE DE GRAPHENE RÉDUIT.

Un autre groupe d'objets présente des signaux spectraux variables compatibles avec des dérivés de graphène, en raison de la présence majoritaire de signaux RAMAN spécifiques (bande G) attribués à la structure aromatique dudit matériau, en combinaison avec son aspect visuel.

Ce travail de recherche reste ouvert afin d'être poursuivi, contrasté et répliqué. Une analyse plus poussée avec la technique décrite ou d'autres analyses complémentaires basées sur des échantillonnages significatifs permettrait d'évaluer avec une pertinence statistique adéquate le niveau de présence de matériaux graphéniques dans ces médicaments, ainsi que leur caractérisation chimique et structurelle détaillée.

BIBLIOGRAPHIE CONSULTÉE

Alimohammadian, M., Sohrabi, B. Observation of magnetic domains in graphene magnetized by controlling temperature, strain and magnetic field. Sci Rep 10, 21325 (2020).

Bano, I. Hussain, A.M. EL -Naggar, A.A. Albassam. Exploring the fluorescence properties of reduced graphene oxide with tunable device performance. Diamond and Related Materials, Volume 94, Pages 59 -64,2019.

Barros E. B., et al, Raman spectroscopy of graphitic foams. PHYSICAL REVIEW B 71, 165422. 2005.

Biroju, Ravi, Narayanan, Tharangattu, Vineesh, Thazhe Veettil, New advances in 2D electrochemistry — Catalysis and Sensing, 2018.

Bhuyan, Sajibul Alam, Nizam Uddin, Maksudul Islam, Ferdaushi Alam Bipasha, Sayed Shafayat Hossain. Synthesis of graphene. Int Nano Lett (2016) 6:65 –83

Jalil Charmi, Hamed Nosrati, Jafar Mostafavi Amjad, Ramin Mohammadkhani, Hosein Danafar. Polyethylene glycol (PEG) decorated graphene oxide nanosheets for controlled release curcumin delivery. VOLUME 5, ISSUE 4, E01466, APRIL 01, 2019.

Childres, Luis A. Jaureguib,, Wonjun Parkb, Helin Caoa, and Yong P. Chena et al RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS. [www.physics.purdue.edu]. Ultimo acceso 30/10/21.

Choucair, Mohammad, Thordarson, Pall, Stride, John, Gram -scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. Nature nanotechnology, 2009.

Chung, Hoon & Zelenay, Piotr. (2015). Chung and Zelenay, Chem Commun 2015 (on -line version). A Simple Synthesis of Nitrogen -Doped Carbon Micro - and Nanotubes.

Colom, J. Cañavate, M.J. Lis, G. Sanjuan, y I. Gil . Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO). 2020

Durge, Rakhee & Kshirsagar, R.V. & Tambe, Pankaj. (2014). Effect of Sonication Energy on the Yield of Graphene Nanosheets by Liquid -phase Exfoliation of Graphite. Procedia Engineering. 97. 10.1016/j.proeng.2014.12.429.

Fakhrullin R., Läysän Nigamatzyanova, Gölnur Fakhrullina, Dark field/hyperspectral microscopy for detecting nanoscale particles in environmental nanotoxicology research. Science of The Total Environment. Volume 772,2021.

Fan, Qitang, Martin -Jimenez, Daniel, Ebeling, Daniel, Krug, Claudio K., Brechmann, Lea, Kohlmeyer, Corinna et al. Nanoribbons with Nonalternant Topology from Fusion of Polyazulene: Carbon Allotropes beyond Graphene. Journal of the American Chemical Society. 2019

Ferrari A.C. / Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron – phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Communications 143 (2007)

Ferrari AC and J. Robertson Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys. Rev. B 61, 2000

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna Ferrari Andrea Carlo and Robertson John. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond –like carbon, and nanodiamond. Phil. Trans. R. Soc. A.3622477 –2512. 2004.

Fraga, Tiago José Marques, da Motta Sobrinho, Maurício Alves, Carvalho, Marilda Nascimento, Ghislandi, Marcos Gomes. State of the art: synthesis and characterization of functionalized graphene nanomaterials. Nano Express. 2020. IOP Publishing.

Gao, A.; Chen, S.; Zhao, S.; Zhang, G.; Cui, J.; Yan, Y. (2020). The interaction between N, N - dimethylacrylamide and pristine graphene and its role in fabricating a strong nanocomposite hydrogel. Journal of Materials Science, 55(18).

Gupta A., Gugang Chena, , P. Joshi, , Tadigadapa S., and P.C. Eklund . Raman Scattering from High Frequency Phonons in Supported n -Graphene Layer Films. https://arxiv.org/ftp/cond - mat/papers/0606/0606593.pdf (últmo acceso 310/10/21)

Gusev A, Zakharova O, Muratov DS, Vorobeva NS, Sarker M, Rybkin I, Bratashov D, Kolesnikov E, Lapanje A, Kuznetsov DV, Sinitskii A. Medium -Dependent Antibacterial Properties and Bacterial Filtration Ability of Reduced Graphene Oxide. Nanomaterials (Basel). 2019 Oct 13;9(10):1454. doi: 10.3390/nano9101454. PMID: 31614934; PMCID: PMC6835404.

Hack R, Cláudia Hack, Gumz Correia, Ricardo Antônio de Simone Zanon, Sérgio Henrique Pezzin Matéria (Rio J.) 23 (1) Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method. 2018.

Hu, X., Dandan Lia and Li Mu. Biotransformation of graphene oxide nanosheets in blood plasma affects their interactions with cells. Environ. Sci.: Nano, 2017,4, 1569 -1578.

Alison J. Hobro, Mansour Rouhi, Ewan W. Blanch* and Graeme L. Conn. Raman, and Raman optical activity (ROA) analysis of RNA structural motifs in Domain I of the EMCV IRES. Nucleic Acids Research, 2007, Vol. 35, No. 4 1169–1177

Long -Xian Gai, Wei -Qing Wang, Xia Wu, Xiu -Jun Su, Fu -Cun Yang, NIR absorbing reduced graphene oxide for photothermal radiotherapy for treatment of esophageal cancer, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Volume 194, 2019, Pages 188 - 193.

Khalilia D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. New J. Chem., 2016,40, 2547 -2553

Khare, R., Dhanraj B. Shinde, Sanjeewani Bansode, Mahendra A. More, Mainak Majumder, Vijayamohanan K. Pillai, and Dattatray. Graphene nanoribbons as prospective field emitter. J. Appl. Phys. Lett. 106, 023111 (2015). 2015

Kim S, Lee SM, Yoon JP, Lee N, Chung J, Chung WJ, Shin DS. Robust Magnetized Graphene Oxide Platform for In Situ Peptide Synthesis and FRET -Based Protease Detection. Sensors (Basel). Sep 15;20(18):5275. 2020

Jaemyung Kim, Franklin Kim, Jiaxing Huang, Seeing graphene -based sheets, Materials Today, Volume 13, Issue 3, Pages 28 -38. 2010

Kovaříček et al. Extended characterization methods for covalent functionalization of graphene on copper, Carbon, Volume 118 (2017)

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna Jia -Hui Liu et al. Biocompatibility of graphene oxide intravenously administrated in mice — effects of dose, size and exposure protocols. Toxicol. Res., 2015,4, 83 -91.

Kozawa D, Miyauchi Y, Mouri S, Matsuda K. Exploring the Origin of Blue and Ultraviolet Fluorescence in Graphene Oxide. J Phys Chem Lett. 2013 Jun 20;4(12):2035 -40. 2013.

Liao Y, Zhou X, Fu Y, Xing D. Graphene Oxide as a Bifunctional Material toward Superior RNA Protection and Extraction. ACS Appl Mater Interfaces. 2018 Sep 12;10(36):30227 -30234. 2018.

Lu N, Huang Y, Li HB, Li Z, Yang J. First principles nuclear magnetic resonance signatures of graphene oxide. J Chem Phys. 2010 Jul 21;133(3):034502. doi: 10.1063/1.3455715. PMID: 20649332.

Manoratne C.H., S.R.D.Rosa , and I.R.M. Kottegoda. XRD -HTA, UV Visible, FTIR and SEM Interpretation of Reduced Graphene Oxide Synthesized from High Purity Vein Graphite. Material Science Research India Vol. 14(1), 19 -30 (2017).

Marquina, J.; I Power, Ch.II. y González, J. III. Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. Revista Tumbaga 2010 | 5 | 183 – 194

Martin Gullon, I, Juana M. Pérez, Daniel Domene, Anibal J.A. Salgado -Casanova, Ljubisa R. Radovic, New insights into oxygen surface coverage and the resulting two -component structure of graphene oxide, Carbon, Volume 158, 2020, Pages 406 -417,

Meyer, J., Geim, A., Katsnelson, M. et al. The structure of suspended graphene sheets. Nature 446, 60–63 (2007).

Ni, Z., Wang Y, and Shen Z. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, Nano Res (2008) 1: 273 291

Palacio I, Koen Lauwaet, Luis Vázquez, Francisco Javier Palomares a, Héctor González -Herrero, José Ignacio Martínez, Lucía Aballe, Michael Foerster, Mar García -Hernández and José Ángel Martín -Gago. Ultra -thin NaCl films as protective layers for Graphene. Nanoscale, 2019, 11, 16767 -16772

Palmieri V, Perini G, De Spirito M, Papi M. Graphene oxide touches blood: in vivo interactions of bio -coronated 2D materials. Nanoscale Horiz. 2019 Mar 1;4(2):273 -290. doi: 10.1039/c8nh00318a. Epub 2018 Oct 31. PMID: 32254085.

Panchal V, Yang Y, Cheng G, Hu J, Kruskopf M, Liu CI, Rigosi AF, Melios C, Hight Walker AR, Newell DB, Kazakova O, Elmquist RE. Confocal laser scanning microscopy for rapid optical characterization of graphene. Commun Phys. 2018

Paredes JI, Villar -Rodil S, Martínez -Alonso A, Tascón JM. Graphene oxide dispersions in organic solvents. Langmuir. 24(19):10560 -4. 2008

Ramos Fernández Gloria. Efecto de la química superficial del óxido de grafeno en el desarrollo de Aplicaciones. TESIS DOCTORAL. Universidad de Alicante. 2017.

Sadezky, A. H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, Carbon, Volume 43, Issue 8,2005, Pages 1731 -1742

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360</u> Deteccion de grafeno en vacunas COVID19 por espectroscopia Micro-RAMAN Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001</u> DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna Sarkar, S.K., K.K. Raul, S.S. Pradhan, S. Basu, A. Nayak, Magnetic properties of graphite oxide and reduced graphene oxide, Physica E: Low -dimensional Systems and Nanostructures, Volume 64, 2014, Pages 78 -82.

Smetana Jr.K. ; Vacik, J. ; Součková, D. ; Krčová, Z. ; Šulc, J. (1990). The influence of hydrogel functional groups on cell behavior. Journal of biomedical materials research, 24(4), pp. 463 - 470.

Stankovich S, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff, Synthesis of graphene -based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, Carbon, Volume 45, Issue 7, 2007, Pages 1558 - 1565.

Thema F.T., M. J. Moloto, E. D. Dikio, N. N. Nyangiwe, L. Kotsedi, M. Maaza, M. Khenfouch, "Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide", Journal of Chemistry, vol. 2013, Article ID 150536, 6 pages, 2013.

Uran S., A. Alhani, and C. Silva, Study of ultraviolet -visible light absorbance of exfoliated graphite forms, AIP Advances 7, 035323 (2017)

Wang, J.W., Hon, M.H. Preparation and characterization of pH sensitive sugar mediated (polyethylene glycol/chitosan) membrane. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 14, 1079–1088 (2003). Yang, S.H., Lee, T., Seo, E., Ko, E.H., Choi, I.S. and Kim, B. -S. (2012), Interfacing Living Yeast Cells with Graphene Oxide Nanosheaths. Macromol. Biosci., 12: 61-66.

Ye, Y.; Hu, X. (2016). A pH -sensitive injectable nanoparticle composite hydrogel for anticancer drug delivery. Journal of Nanomaterials, 2016.

Wei Zhu, Harris BT, Zhang LG. Gelatin methacrylamide hydrogel with graphene nanoplatelets for neural cell -laden 3D bioprinting. Annu Int Conf IEEE Eng Med Biol Soc. 2016 Aug; 2016:4185 - 4188. doi: 10.1109/EMBC.2016.7591649. PMID: 28269205.

ANNEXE 1

Vaccins à ARNm COVID19 soumis à analyse micro-RAMAN

PFIZER 1 (RD1). Lot n° EY3014. Scellé PFIZER 2 (WBR). Lot n° FD8271. Scellé PFIZER 3 (ROS). Lot n° F69428. Scellé PFIZER 4 (ARM). Lot n° FE4721. Scellé ASTRAZENECA (AZ MIT). Lot n° ABW0411. Scellé MODERNA (MOD). Lot n° 3002183. Non scellé JANSSEN (JAN). Lot n° Non disponible. Non scellé.

STANDARDS DE RÉFÉRENCE DE GRAPHÈNE

Modèle d'oxyde de graphène réduit (rGO) (TMSigma Aldrich. Ref 805424)

Modèle de suspension d'oxyde de graphène (TMThe Graphene Box)

ANNEXE 2

OBJETS CARACTÉRISÉS COMPATIBLES AVEC LES STRUCTURES DE GRAPHÈNE

GROUPE 1

- 1 PFIZER 2 WBR UP GO2
- 2 PFIZER 3 Ros 2hy GO1
- 3 PFIZER 3 Ros 2hy GO1b
- 4 PFIZER 3 Ros 2hy b GO2
- 5 AZ MIT UP CARB1
- 6 AZ MIT UP CARB4
- 7 MIT DOWN CARB2
- 8 MOD amas1

GROUPE 2

9 PFIZER 2 WBR GO1 10 PFIZER 2 WBR GO6a 11 PFIZER 2 WBR 2 GO7 12 PFIZER 2 WBR UP GO1 13 PFIZER 2 WBR UP GO3b 14 PFIZER 2 WBR UP GO4 15 PFIZER 2 WBR DOWN GO2 16 PFIZER 2 WBR DOWN GO3 17 PFIZER 2 WBR DOWN GO5 18 PFIZER 3 ROS OBJ 1 19 PFIZER 3 ROS 2 OBJ 1 20 PFIZER 3 ROS 2 OBJ 2 21 PFIZER 4 Pdown amas1 22 PFIZER 4 Pdown amas2 23 PFIZER 4 Pdown amas3 24 ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB5 25 ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB6 26 JANSSEN JAN GO1 27 JANSSEN JAN GO3 28 JANSSEN JAN GO4

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

ANNEXE 3. RÉSULTATS

Cette annexe peut être consultée sur le lien :

https://www.researchgate.net/publication/355684360 Deteccion de grafeno en va cunas COVID19 por espectroscopia Micro-RAMAN

©2021 Dr. Pablo Campra

Détection de graphène dans les vaccins contre la COVID19



RAPPORT TECHNIQUE

ANNEXE 3. RÉSULTATS

Prof. Dr. Pablo Campra Madrid PROFESSEUR D'UNIVERSITÉ Doctorat en chimie Licence en sciences biologiques

Almeria, Espagne 2 novembre 2021



FLACONS ANALYSÉS par technique micro-RAMAN

VACCINS À ARNm COVID19

PFIZER 1 (RD1). Lot n° EY3014. Scellé PFIZER 2 (WBR). Lot n° FD8271. Scellé PFIZER 3 (ROS). Lot n° F69428. Scellé PFIZER 4 (ARM). Lot n° FE4721. Scellé ASTRAZENECA (AZ MIT). Lot n° ABW0411. Scellé MODERNA (MOD). Lot n° 3002183. Non scellé JANSSEN (JAN). Lot n° Non disponible. Non scellé.

STANDARDS DE RÉFÉRENCE POUR LE GRAPHÈNE

Standard d'oxyde de graphène réduit (rGO) ([™]Sigma Aldrich. Réf 805424) Standard pour suspension d'OXYDE DE GRAPHÈNE ([™]The Graphene Box)



Spectre RAMAN du standard de référence OXYDE DE GRAPHÈNE réduit (DICSA[™])

- Pour le standard rGO, l'équipement enregistre la présence de 3 pics caractéristiques:

- Bande G à 1584 cm⁻¹
- Bande D à 1344 cm⁻¹
- Bande 2D à 2691 $\rm cm^{-1}$
- Dans les oxydes de graphène, l'intensité de la 2D est normalement faible par rapport à G et D.
- Degré de désordre : $I_D/I_G = 346/309 = 1,12$
- Niveau d'empilement : $I_{2D}/I_{G} = 219/309 = 0,70$
- Auparavant, l'équipement avait été calibré avec un standard de silicium à 520 cm^{-1.}





2.1. GROUPE 1

OBJETS AU SIGNAL RAMAN SIMILAIRE À CELUI DU STANDARD DE RÉFÉRENCE **OXYDE DE GRAPHÈNE RÉDUIT** POUR L'

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en : Espagnol:https://www.researchqate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchqate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna



Page 26 de 75

©2021 Dr. Pablo Campra

OBJETS ANALYSÉS GROUPE 1

PFIZER 3 ROS 2hy GO1b 1. PFIZER 2 WBR UP GO2 5.

PFIZER 3 ROS 2hy b GO2 . .

4. PFIZER 3 ROS2 HY GO1

5. AZ MIT UP CARB 1

6. AZ MIT UP CARB4

7. AZ MIT DOWN CARB2 MOD masse1

∞.

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol: https://www.researchgate.net/publication/355684360 Deteccion de grafeno en vacunas COVID19 por espectroscopia Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001 DETECTION OF GRAPHENE IN COVID19 VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna



1. PFIZER 2 WBR UP GO2





©2021 Dr. Pablo Campra



1. PFIZER 2 WBR UP GO2

 $_{\rm D}/l_{\rm G}$ = 1,18





















Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchqate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchqate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna















1342 cm-1

2007



Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol: https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001 DETECTION OF GRAPHENE IN COVID19 VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna






4. PFIZER 3 Ros 2 hy b GO2







Espagnol:https://www.researchqate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchqate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

5. ASTRAZENECA AZ MIT UPCARB1





Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

6. ASTRAZENECA AZ MIT UPCARB4





Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

7. ASTRAZENECA DER MIT DOWN2





8. MODERNA MUT masse1





2.2. GROUPE 2:

OBJETS AUX SIGNAUX COMPATIBLES Ш AVEC LE GRAPHITE, LE GRAPHÈNE LEURS STRUCTURES DÉRIVÉES

Espagnol:<u>https://www.researchqate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchqate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

OBJETS ANALYSÉS GROUPE 2

- 9 PFIZER 2 WBR GO1
- 10 PFIZER 2 WBR GO6a
- 11 PFIZER 2 WBR 2 GO7
- 12 PFIZER 2 WBR UP GO1
- 13 PFIZER 2 WBR UP GO3b
- 14 PFIZER 2 WBR UP GO4
- 15 PFIZER 2 WBR DOWN GO2
- 16 PFIZER 2 WBR DOWN GO3
- 17 PFIZER 2 WBR DOWN GO5
- 18 PFIZER 3 ROS OBJ 1
- 19 PFIZER 3 ROS 2 OBJ 1
- 20 PFIZER 3 ROS 2 OBJ 2

- 21 PFIZER 4 Pdown amas1
- 22 PFIZER 4 Pdown amas2
- 23 PFIZER 4 Pdown amas3
- 24 ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB5
- 25 ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB6
- 26 JANSSEN JAN GO1
- 27 JANSSEN JAN GO3
- 28 JANSSEN JAN GO4





Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

10. PFIZER 2 WbR GO6a





Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en : Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

Page 50 de 75

11. PFIZER 2 WBR2 GO7





11. PFIZER 2 WBR2 GO 7





 $l_{\rm D}/l_{\rm G} = 0,48$







12. PFIZER 2 WBR UP GO1







Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCIN</u>ESage 56 de 75 L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna



Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna









Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna







Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: <u>https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES</u> L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna



Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:https://www.researchqate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchqate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

21. PFIZER 4: Pdown masse1





21. PFIZER 4: Pdown masse1

22. PFIZER 4 Pdown masse2





Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:https://www.researchgate.net/publication/355684360 Deteccion de grafeno en vacunas COVID19 por espectroscopia Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001 DETECTION OF GRAPHENE IN COVID19 VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

23. PFIZER 4 Pdown masse3







24. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB5





Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

25. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB6





25. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB6

Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en :

Espagnol:https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna
©2021 Dr. Pablo Campra



Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en : Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna





Traduction de courtoisie / Versions originales du rapport signé disponibles en : Espagnol:<u>https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN</u> Anglais: https://www.researchgate.net/publication/355979001_DETECTION_OF_GRAPHENE_IN_COVID19_VACCINES L'équipe de traducteurs de La Quinta Columna

©2021 Dr. Pablo Campra



28. JANSSEN JAN GO4

