



HAL
open science

Etude et optimisation de la méthode LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) pour l'identification de matériaux organiques appliquée au recyclage des plastiques et à la conservation du patrimoine

Sylvain Gregoire

► **To cite this version:**

Sylvain Gregoire. Etude et optimisation de la méthode LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) pour l'identification de matériaux organiques appliquée au recyclage des plastiques et à la conservation du patrimoine. Polymères. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT: 2013STRAE001 . tel-01062281

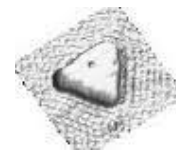
HAL Id: tel-01062281

<https://theses.hal.science/tel-01062281>

Submitted on 9 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE

UPR22

THÈSE présentée par :

Sylvain GREGOIRE

soutenue le : 28 Janvier 2013

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique et Chimie Physique

**ETUDE ET OPTIMISATION DE LA METHODE
LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN
SPECTROSCOPY) POUR L'IDENTIFICATION
DE MATERIAUX ORGANIQUES APPLIQUEE
AU RECYCLAGE DES PLASTIQUES ET A LA
CONSERVATION DU PATRIMOINE**

THÈSE dirigée par :

M. HOLL Yves

Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. ANGLOS Demetrios

Professeur, IESL-FORTH

M. BOUSQUET Bruno

Assistant Professeur, Université Bordeaux 1

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. BASCHNAGEL Jorg

Professeur, université de Strasbourg

M. MENU Michel

Ingénieur de recherche, Ministère de la culture

M. MAUCHIEN Patrick

Ingénieur de recherche, CEA Saclay

M. MOTTO-Ros Vincent

Maitre de conférence, Université Claude Bernard Lyon 1

M. DETALLE Vincent

Ingénieur de recherche, Ministère de la culture

M. PELASCINI Frédéric

Responsable R&D, CRITT Matériaux Alsace

Remerciements

Ce travail de thèse été possible grâce à la collaboration étroite du CRITT Matériaux Alsace, de l'Institut Charles Sadron et du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

Je tiens donc à remercier tout particulièrement les directeurs de ces organismes ; Mr Claude RICHARD (CRITT), Mr Jean-François LEGRAND puis Monsieur Jean-Michel GUNET (ICS) et Madame Isabelle PALLOT-FROSSARD (LRMH), pour leur accueil et leur disponibilité. J'adresse aussi mes plus sincères remerciements à mes encadrants dans chacun de ces organismes, à savoir Monsieur Frédéric PELASCINI et Monsieur Fabrice SURMA du CRITT, Monsieur Yves HOLL à l'ICS ainsi que Monsieur Vincent DETALLE. Leur implication ainsi que leurs conseils avisés m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse et, bien que parfois houleuses, je garderai de bons souvenirs de nos discussions qui m'ont permis de m'améliorer non seulement d'un point de vue scientifique mais aussi personnel. Merci aussi à Monsieur Jean-François LUTZ pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe de Chimie Macromoléculaire de Précision à l'ICS.

Dans le cadre des travaux sur l'imagerie de plasma, nous avons été accueillis au Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire (LASIM) à Lyon. Je voudrais donc remercier Messieurs Jin YU et Vincent MOTTO-ROS pour leur accueil, leur gentillesse et les nombreuses discussions scientifiques et stratégiques que nous avons pu avoir.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui sont intervenues ponctuellement au cours de la thèse. Merci donc particulièrement à Mesdames Stéphanie DUCHÊNE et Dominique MARTOS-LEVIF pour leur aide sur les matériaux du patrimoine, Madame Françoise GUYONNET, Monsieur Josselyn MAYINGI et Monsieur Pascal MARIE pour leur apport sur la partie polymère. Mes pensées vont aussi à tous les membres des personnels du CRITT, de l'ICS et du LRMH, que je ne peux pas tous citer ici mais qui par leur aide, leur bonne humeur et leur disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements aux membres du jury de thèse qui ont accepté de lire le présent rapport et d'assister à la soutenance, avec une mention spéciale à Messieurs Demetrios ANGLOS et Bruno BOUSQUET pour le temps qu'ils m'ont consacré pour rédiger leurs rapports.

Je remercie tout particulièrement mes colocataires de bureau, à savoir Madame Marjorie BOUDINET et Monsieur Pierre KUHN pour ces moments partagés et nos discussions

constructives.

Merci aussi à tous les étudiants stagiaires ou thésards qu'il m'a été donné de côtoyer durant ces 3 années de thèse, que ce soit au CRITT, à l'ICS, au LRMH ou au LASIM avec une mention particulière à messieurs Qianli MA et Wenqi LEI du LASIM pour les discussions sur l'imagerie de plasma. Je tiens aussi à adresser ma profonde amitié aux rugbymen du mardi midi. Je ne les citerai pas de peur d'en oublier et de froisser les susceptibilités.

Mes derniers remerciements vont à mes proches. Ma famille bien sûr, ma mère Arantza, ma sœur Maryline et mon frère Cédric, ainsi qu'à ma formidable épouse Léonor qui a su avoir la patience de me supporter pendant ces 3 années. Je ne pourrai jamais assez la remercier pour ses attentions, son amour et sa présence auprès de moi dans les moments difficiles. Mes pensées vont aussi à mon fils, Robin, qui aura 2 ans à la fin de cette thèse. T'aider à grandir m'aura aussi permis d'avancer tant personnellement que professionnellement.

Enfin, je tenais à dédier ce travail à mon père Jean-Marie, décédé tragiquement dans un accident de voiture le 4 Mai 1999.

Résumé

La LIBS est une technique d'analyse élémentaire dont la rapidité d'exécution et la portabilité en font une technique idéale pour l'analyse des matériaux sur site. Elle a déjà largement fait ses preuves dans le cadre de l'analyse de matériaux inorganiques. La problématique de l'identification des matériaux organiques reste cependant largement débattue, particulièrement dans des domaines d'application tels que le tri des plastiques ou la conservation des peintures murales. Les molécules organiques usuelles présentent en effet des compositions atomiques similaires (C, O, H, N), rendant leur identification en LIBS difficile. L'utilisation de traitements de données tels que les rapports de raies ou la chimiométrie est donc inéluctable pour séparer efficacement plusieurs types de molécules organiques en LIBS.

Malgré le caractère élémentaire de cette technique, les spectres obtenus lors de l'analyse de matériaux organiques montrent la signature spectrale de molécules diatomiques C_2 et CN . Longtemps considéré comme des recombinaisons aléatoires des atomes présents dans le plasma, le signal de ces molécules s'avère dépendant de la nature des liaisons moléculaires de la molécule d'origine.

Ce travail de thèse s'oriente autour de trois grands axes d'études

- L'utilisation de traitements de données tels que la chimiométrie pour établir un protocole de traitements optimal visant à la discrimination des polymères dans le cadre du tri des plastiques. Un protocole optimisé a pu être avancé en UV et en IR.

- L'identification des matières organiques utilisées en peinture murale (liants, adhésifs et consolidants) a pu être réalisée sur des échantillons de peinture de référence. Les traitements de données utilisés précédemment ont pu être appliqués sur ces échantillons présentant une matrice majoritairement inorganique.

- La compréhension des procédés de formation des molécules diatomiques dans le plasma pour améliorer leur utilisation et ainsi optimiser la discrimination des matériaux organiques sur la base du signal moléculaire en LIBS. Le développement d'un système d'imagerie a permis de suivre le comportement spatio-temporel des espèces atomiques et moléculaires dans le plasma sous régimes UV et IR. Une hypothèse de formation des molécules sous ablation UV et IR a pu être établie.

Mots-clés : LIBS, matériaux organiques, peintures murales, plastiques, signaux moléculaires

Abstract

LIBS is an analytical technique usable on-site because of its speed and its transportability. It has already been used many times for the characterization of inorganic materials. The problematic of organic materials identification is still a subject of many researches, particularly concerning the plastic sorting and the conservation of artworks. Usual organic molecules indeed present similar atomic compositions (C, O, H, N) that make difficult their discrimination by LIBS. The use of data treatments like line ratios or chemometric tools is clearly primordial to separate effectively several organic molecules.

Over the elementary nature of LIBS analysis, spectra obtained with this technique from organic materials present molecular signals belonging to diatomic molecules like C_2 or CN. Those molecules have been considered as being the result of random recombinations of atoms present in the plasma. But their signals appear to be dependent of the molecular nature of the analyzed organic materials.

This PhD work has been based on three studies ;

- The use of data treatments like chemometric tools in order to establish a treatment protocol for the discrimination of polymers. An optimized protocol was validated for UV and IR impulsions.

- The identification of organic materials used on mural paintings (binders, adhesives and consolidants) was realized on several reference samples. The data treatments used previously were successfully applied on those samples whose nature is mostly inorganic.

- The comprehension of the process of formation of diatomic molecules in order to optimize the discrimination of organic materials based on molecular signals obtained by LIBS. A system was developed for the imagery of laser-induced plasmas to detect the spatio-temporal behavior of atomic and molecular species under UV and IR ablation. A hypothesis about their formation in the plasmas was advanced.

Key-words : LIBS, organic materials, mural paintings, plastics, molecular signals

Abbréviations

ABS : Acrylonitrile Butadiène Styène (copolymère)

ACP : Analyse en Composantes Principales

ATR : Attenuated Total Reflectance

CCD : Charge-Coupled Device

CRITT : Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologies

DEEE : Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques

ETL : Équilibre Thermodynamique Local

FTIR : Spectrométrie Infra-rouge à Transformée de Fourier

ICCD : Intensified Charge-Coupled Device

ICS : Institut Charles Sadron

IR : Infra-Rouge

IRTF : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

LASIM : Laboratoire de Spectrométrie Ionique et moléculaire

LIBS : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

LRMH : Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques

Nd :YAG : Grenat d'Yttrium-Aluminium dopé au Néodyme

PA : Polyamide

PBT : Polybutylène téréphtalate

PC : Polycarbonate

PdMS : Polydiméthyl Siloxane

PE : Polyéthylène

PLS : Partial Least Square regression

PMMA : Polyméthacrylate de Méthyle

POE (ou POEG) : Polyoxyéthylène

POM : Polyoxyméthylène (ou polyformaldéhyde)

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVA : Alcool polyvinylique

PVAc : Polyacétate de Vinyle

PVC : Polychlorure de Vinyle

RoHS : Restriction of the use of certain Hazardous Substances

RSD : Relative Standard Deviation

SIMCA : Soft Independent Modelling Class Analogy

TD : Polymères Thermodurcissables

UV : Ultraviolet

Table des matières

Remerciements	2
Résumé	4
Abstract	5
Abbréviations	6
Introduction générale	12
I État de l’art	14
1 Tri des déchets plastiques et conservation des peintures murales : problématiques générales	15
1.1 Analyse des matériaux plastiques en vue de leur recyclage	15
1.1.1 Tri pour le recyclage	16
1.1.2 Techniques d’analyse de plastiques sur site	20
1.1.3 Conclusion	24
1.2 Analyse sur site pour la conservation et la restauration des peintures murales	25
1.2.1 Conservations et restaurations de peintures murales.	25
1.2.2 Identification sur site des composants d’une peinture	33
1.3 Conclusion	38
Bibliographie	40
2 LIBS et matériaux organiques	47

2.1	Spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS)	47
2.1.1	Historique	47
2.1.2	Applications	48
2.1.3	Principe	48
2.1.4	Appareillage	57
2.2	La LIBS pour le tri des plastiques et la conservation du patrimoine	58
2.2.1	Identification de la matrice minérale	59
2.2.2	Identification de matériaux organiques	60
2.2.3	Conclusion	68
	Bibliographie	70

II Identification des matériaux organiques en LIBS 79

3 LIBS pour le tri des plastiques 80

3.1	Système et échantillon	80
3.1.1	Système	80
3.1.2	Échantillons	81
3.1.3	Protocole d'analyse	84
3.2	Protocole de traitements pour le tri des plastiques en LIBS	87
3.2.1	Présence et/ou absence d'atomes spécifiques	87
3.2.2	Comportements moléculaires	87
3.2.3	Rapports de raies atomiques et bandes moléculaires	89
3.2.4	Chimométrie	92
3.2.5	Protocole d'analyse	95
3.3	Effet de la longueur d'onde laser sur la discrimination des polymères	96
3.3.1	Signal et répétabilité	96
3.3.2	Identification des polymères	99
3.4	Effet des masses molaires et des charges sur la discrimination des polymères	102
3.4.1	Masses molaires	103
3.4.2	Charges minérales	107
3.4.3	Conclusion	109

3.5	Conclusion	109
	Bibliographie	111
4	LIBS pour la conservation du patrimoine	112
4.1	Système et échantillons	112
4.1.1	Système expérimental	112
4.1.2	Échantillons et protocole	113
4.2	Détermination des matériaux organiques du patrimoine en LIBS	117
4.2.1	Liants organiques	117
4.2.2	Produits de restauration purs	121
4.2.3	Polychromies restaurées	123
4.3	Conclusion	131
	Bibliographie	132
III	Étude de la formation des molécules dans le plasma	133
5	Formation des molécules dans le plasma	134
5.1	Contexte bibliographique	134
5.1.1	Processus de formation des molécules dans le plasma	135
5.1.2	Étude spatio-temporelle de plasmas	143
5.2	Système expérimental et échantillons	146
5.2.1	Système expérimental	146
5.2.2	Échantillons	153
5.3	Corrélations entre le comportement spatio-temporel des émissions et la nature des liaisons moléculaires de l'échantillon	155
5.3.1	Corrélations moléculaires	157
5.3.2	Expansion du plasma et formation des molécules : régimes UV (266 nm) et IR (1064 nm)	163
5.3.3	Conclusion	169
	Bibliographie	170
	Conclusion générale et perspectives	174

Introduction générale

Le CRITT Matériaux Alsace (Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologies) investit depuis quelques années dans la technologie LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Cette technologie d'avenir est destinée à être transférée vers les industries, telles que les sociétés de tri et de recyclage des matériaux (métaux, polymères, ...). Le recyclage des matières plastiques est un problème majeur, et la LIBS pourrait permettre un tri plus rapide et fiable des déchets plastiques. Pour cela, il est nécessaire de développer et d'optimiser cette technique pour l'analyse de ce type de matériau. La collaboration entre le CRITT Matériaux Alsace et l'ICS (Institut Charles Sadron) est née de ce souhait commun d'améliorer les techniques de tri actuelles.

Le développement de la méthode LIBS au CRITT est aussi issu de la volonté de détenir une méthode rapide et transportable pour l'analyse des matériaux du patrimoine dans le cadre de ses travaux sur les matériaux pierreux. Si la méthode LIBS est déjà reconnue et utilisée dans la caractérisation des matériaux minéraux tels que les pigments, il n'existe aujourd'hui aucune méthode transportable permettant d'obtenir des informations sur la matière organique du patrimoine, telles que les liants de peinture ou les produits de restauration par exemple. C'est dans cette optique qu'est née la collaboration entre le CRITT Matériaux Alsace et le LRMH (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques). En effet, la détection *in situ* des matières organiques dans les peintures murales est depuis longtemps déjà un sujet de recherche du LRMH.

Ces problématiques ont fait naître le projet de cette thèse intitulée : "Étude de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) pour l'identification des matériaux organiques : applications au tri des plastiques et à la conservation du patrimoine". Ce travail de thèse va s'orienter autour de trois grandes parties, subdivisées en cinq chapitres.

- La première partie de ce manuscrit est consacrée à la compréhension des problématiques inhérentes à ces deux applications. Le chapitre 1 développe les points qui nous ont emmenés à utiliser la technique LIBS pour le tri des plastiques et la conservation des peintures murales. Dans ces applications, aucune technique actuelle ne permet la détection simultanée des matériaux organiques et minéraux. C'est en partie pour cette raison que la LIBS a été choisie ici. Le chapitre 2 vise à comprendre les problématiques de cette technique pour l'identification des matériaux organiques, et plus particulièrement l'utilisation de traitements de données spécifiques tels que la chimométrie.

- La deuxième partie est consacrée à l'identification des molécules organiques par LIBS. Le chapitre 3 traite de la détection des polymères en vue du tri des plastiques. Une attention particulière est donnée à l'effet de la longueur d'onde de l'impulsion laser sur l'identification des polymères et à la proposition d'un système optimal pour cette application. L'effet des charges minérales et des masses molaires est aussi discuté. L'apport des bandes moléculaires pour l'identification des matières organiques est pointé dans cette partie. Le chapitre 4 quant à lui développe l'identification des matériaux organiques dans les peintures murales (liants et produits de conservation). Les liants et les produits de conservation sont d'abord traités séparément, puis la problématique de leur identification simultanée sur des peintures restaurées est discutée.

- Enfin la dernière partie est tournée vers l'aspect fondamental de la formation des molécules dans le plasma. L'apport des signaux moléculaires sur l'identification des matériaux organiques ayant été démontré, l'intérêt de cette partie est de comprendre les processus de formation des molécules sous impulsion UV et IR afin de pouvoir optimiser ces signaux pour les applications traitées dans cette thèse. Particulièrement, des différences de comportement spatio-temporel des signaux moléculaires en fonction de la nature moléculaire de l'échantillon considéré ont été observées. Cet aspect est discuté en prenant en compte les problèmes de température des plasmas générés.

Finalement, ce travail de thèse s'articule en trois thèmes : deux d'entre eux sont applicatifs et correspondent aux chapitres 3 et 4 : l'identification des matières organiques pour le tri des matériaux plastiques et la conservation des peintures murales. Le troisième est plus fondamental avec la compréhension des processus de formation des molécules dans le plasma. Ce thème est abordé dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

En ce qui concerne l'organisation des travaux, il convient de signaler que la partie sur le tri des plastiques a été majoritairement réalisée au CRITT matériaux Alsace, tandis que celle sur la conservation des peintures murales a été menée au LRMH. Enfin, la partie fondamentale de ces travaux sur la formation des molécules a été réalisée au LASIM (Laboratoire de spectrométrie Ionique et Moléculaire) situé à Lyon.

Première partie

État de l'art

Chapitre 1

Tri des déchets plastiques et conservation des peintures murales : problématiques générales

Ce travail de thèse s'axe autour de l'analyse des matériaux pour le tri des plastiques et la conservation des peintures murales. Ces deux applications, qui paraissent à première vue aux antipodes l'une de l'autre, sont en fait très proches au niveau des matériaux utilisés ; en effet, les plastiques et les peintures murales sont composés de produits organiques et minéraux, à ceci près que la partie organique est majoritaire dans les pièces plastiques et minoritaires dans les peintures murales. Dans la première partie de ce chapitre, nous développerons le contexte scientifique autour de ces deux applications en dressant un bilan des techniques d'analyse déjà utilisées. Tout d'abord, nous ferons un état des lieux de ce qui se fait autour du tri des plastiques. Ensuite, nous développerons la partie sur la conservation des peintures murales.

1.1 Analyse des matériaux plastiques en vue de leur recyclage

Le respect et la préservation de l'environnement sont devenus depuis quelques années des préoccupations prépondérantes de nos vies quotidiennes. De nombreux aspects de l'activité humaine sont ainsi pointés du doigt : la pollution atmosphérique, le gaspillage de l'eau ou encore la préservation de la faune et de la flore. Tous ces thèmes entrent dans une logique d'économie de ressources naturelles, visant à produire suffisamment tout en impactant le moins possible sur l'environnement. Parmi tous ces enjeux, le recyclage des déchets reste une problématique majeure. Transformer les objets défectueux et inutilisables en nouvelles pièces réintroduites dans le marché permet l'économie de ressources naturelles pour la fabrication des produits (tel que le pétrole pour l'industrie pétrochimique). Parmi ces produits,

le recyclage des matières plastiques est toujours un sujet de recherche et de développement fort.

1.1.1 Tri pour le recyclage

Actuellement en France, seulement une partie des déchets de pièces plastiques est recyclée ou subit une valorisation énergétique. Ce procédé vise à brûler le matériau pour en recueillir de l'énergie. La figure 1.1 montre la part des plastiques valorisés dans plusieurs pays d'Europe en 2010. Si les pays nordiques, le Bénélux, l'Allemagne, l'Autriche et la Suisse valorisent plus de 90 % de leur matières plastiques, la mise en décharge est beaucoup plus fréquente dans les autres pays . En particulier, la France valorise à peine moins de 60 % de ses déchets plastiques, développant des décharges souvent décriées, car déformant l'environnement naturel (figure 1.2). Le retard pris par ces pays en matière de valorisation de matières plastiques est considérable, et, pour des raisons environnementales évidentes, il est primordial d'augmenter le taux de pièces recyclées.

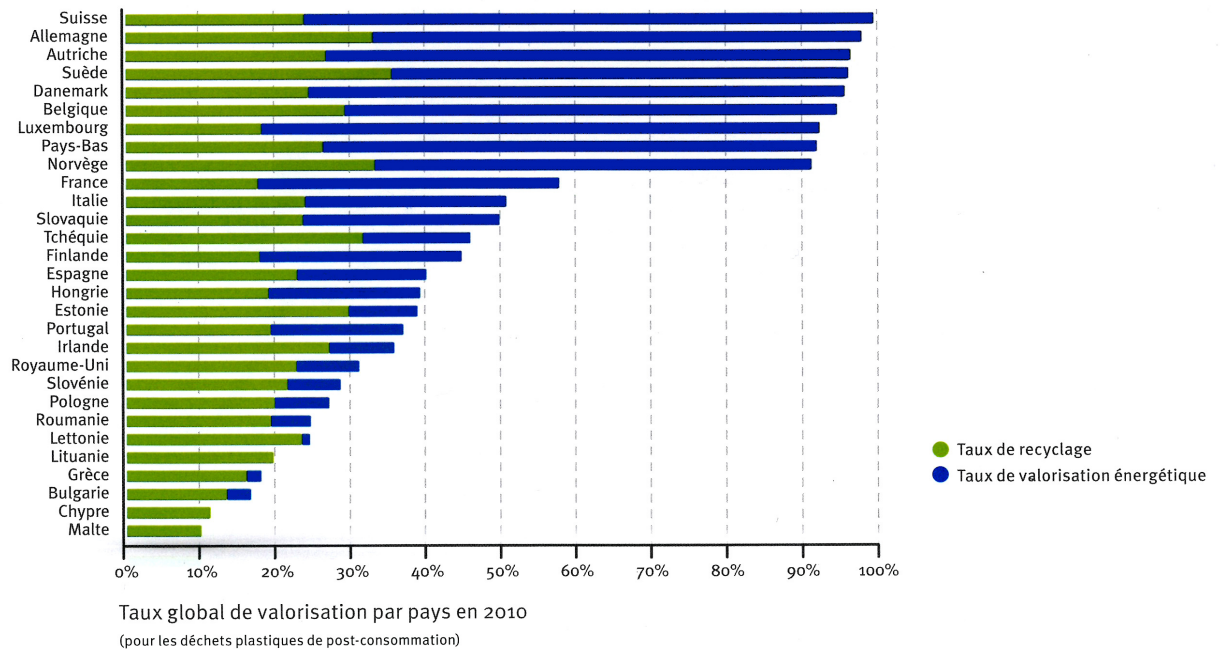


FIGURE 1.1 – Taux de pièces plastiques valorisées en fonction des pays d'Europe. Données issues de [1]

Ce problème a poussé les autorités nationales et européennes à règlementer de façon plus drastique le recyclage des matériaux. À titre d'exemple, le taux de valorisation des matériaux

issus des Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE) devra atteindre en Août 2015 80 % pour certaines catégories de matériel électroménager (directive du parlement 2012/19/UE européen).

Ces considérations environnementales et politiques ont poussé vers l'amélioration des procédés de tri et de recyclage des matériaux plastiques. Avant de pousser plus loin la description de ces procédés, il convient de rappeler la nature d'un tel matériau.

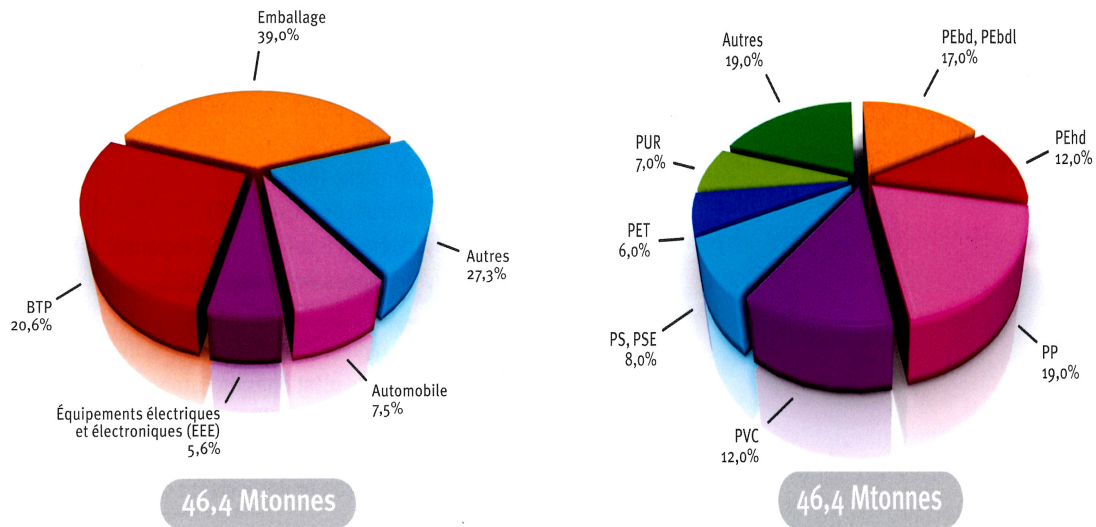


FIGURE 1.2 – Décharge de matières plastiques en milieu naturel

a) Matériaux plastiques ; matrice organique

Un plastique est constitué d'une matrice organique (polymère et additifs) et de charges minérales. Un polymère est une molécule de masse moléculaire élevée et à chaîne généralement carbonée. Parmi les polymères usuels, nous pourrions citer ici les polyoléfinés (polyéthylène (PE) et polypropylène (PP)), les polystyrènes (PS) ou encore le polychlorure de vinyle (PVC). Le polymère utilisé dépend directement des caractéristiques souhaitées de l'objet final. La figure 1.3(a) montre la répartition des matériaux plastiques en fonction des domaines d'applications. Les emballages représentent une grande partie de l'utilisation de matériaux plastiques, mais peu de polymères différents y sont trouvés ; en effet, les polyoléfinés, le Polyéthylène Téréphtalate (PET) et les styréniques (PS/ABS) y sont majoritairement présents [2]. Dans les transports, l'électronique et les Bâtiments Travaux Publics (BTP),

les polymères utilisés sont plus variés : polyoléfines, styréniques, polybutylène téréphtalate (PBT), polycarbonates (PC), PVC, polyuréthanes (PU), acryliques, polyamides... La figure 1.3(b) présente la part des différentes résines polymères demandées par les plasturgistes en 2010. Ces chiffres sont issus de [3] et [4].



Demande des plasturgistes en Europe par secteur d'application en 2010
Source : PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

Demande des plasturgistes par type de résine en Europe en 2010
Source : PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)
* EU27+N/CH incl. « Autres plastiques » (~5.6 Mtonnes)

(a)

(b)

FIGURE 1.3 – Figure 1.3(a) : Part de la production globale de plastiques en fonction des domaines d'applications. Figure 1.3(b) : Demandes des plasturgistes par type de résine en 2010. Données issues de [1], [3] et [4]

Les stratégies de valorisation sont dépendantes du matériau. En effet, la valorisation des déchets plastiques peut se faire par des méthodes mécaniques ou thermiques (broyage, refusion ou compactage). Mais certains polymères tels que les thermodurcissables ne peuvent pas être refondus, et nécessitent donc l'utilisation de techniques de valorisation chimique pour la dépolymérisation du matériau. Là encore, des procédés tels que la pyrolyse ou la solvolysse sont adaptés au retraitement de certains polymères, mais pas à tous. Nous pouvons citer en exemple le PET qui peut être facilement traité par hydrolyse [5], mais plus difficilement par pyrolyse.

En plus du type de polymère en présence, le recyclage des matériaux plastiques est confronté à une autre problématique ; le coût du traitement. En effet, des procédés de dépolymérisation chimiques sont en général plus coûteux que du recyclage mécanique classique [6].

b) Matériaux plastiques ; charges minérales

À la partie polymère peuvent être ajoutés des additifs, organiques ou minéraux, afin de donner au produit fini les caractéristiques physico-chimiques souhaitées. Certains de ces additifs sont maintenant soumis à législation de par leur toxicité ; par exemple les métaux lourds tels que le plomb (Pb) ou le mercure (Hg) et les retardateurs de flamme bromés (les biphényles polybromés (PBB) et les diphényléthers polybromés (PBDE)) dont la teneur dans les pièces recyclées est réglementée par la directive 2011/65/UE RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances (RoHS)).

c) Problématique de tri

Le(s) polymère(s) utilisé(s) pour la pièce à recycler doi(ven)t être parfaitement connu(s) pour appliquer la valorisation adéquate : il s'agit du tri positif. À cela s'ajoute la présence éventuelle d'additifs et charges toxiques. Ils doivent être détectés et quantifiés pour que les pièces en contenant plus que les lois ne l'exigent soient reconnues et détruites : on appelle cela le tri négatif.

Finalement, dans des soucis écologiques et économiques, les déchets plastiques doivent être parfaitement connus au préalable de leur recyclage. Ceci peut être fait au moment du tri des pièces. Les déchets sont observés et analysés afin de les caractériser et ainsi les trier.

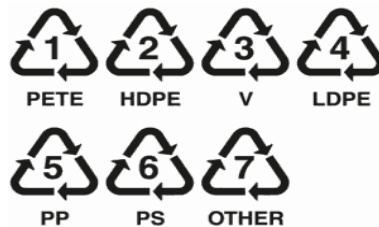


FIGURE 1.4 – Sigles présent sur la plupart des pièces plastiques pour signifier le type de polymère utilisé. Malheureusement, ces sigles ne sont pas toujours respectés, car lors de changement de matières de production, les moules ne sont eux pas forcément changés. Ceci induit de nombreuses erreurs au moment du recyclage.

Cette étape est donc très importante et conditionne la qualité du recyclage final. Outre les observations visuelles qui permettent d'identifier certains types de polymères et d'additifs par la couleur, la rugosité ou encore le sigle réglementaire (voir figure 1.4), plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques sont déjà utilisées sur chaînes de tri. Le paragraphe suivant traitera donc de ces techniques, en les présentant tout en citant leurs avantages et leurs inconvénients.

1.1.2 Techniques d'analyse de plastiques sur site

a) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR¹ est une technique de caractérisation moléculaire déjà largement utilisée dans le cadre de l'analyse des matériaux organiques [9–13]. Il s'agit de la technique de séparation des polymères la plus utilisée sur chaîne de tri [14–20].

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. La longueur d'onde du rayonnement incident est très proche de l'énergie de vibration de la plupart des liaisons de molécules organiques. Ces liaisons vont donc absorber ce rayonnement et se mettre à vibrer et à tourner selon différents modes de vibrations et de rotations (élongation, déformations dans le plan ou dans l'espace, ...). Ces modes de vibrations correspondent à des niveaux d'énergie vibrationnels qui sont excités par l'onde incidente (figure 1.5).

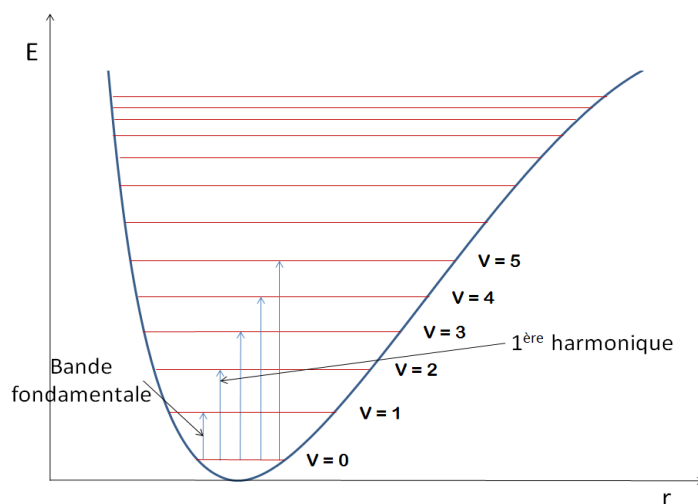


FIGURE 1.5 – Niveaux vibrationnels d'une molécule

L'onde réfléchiée ou transmise est recueillie via un spectromètre (à dispersion ou interféromètres) afin d'identifier les liaisons présentes dans l'échantillon. Le spectre obtenu sera donc caractéristique de l'échantillon étudié. Finalement, la spectroscopie IR permet l'identification du polymère et de certaines charges et additifs.

Les systèmes utilisés sur chaînes de tri travaillent dans le proche IR car ce domaine de radiation permet des analyses de peu de matière (quelques mm d'échantillons suffisent pour effectuer des mesures). La principale limitation de cette technique est qu'elle ne permet pas l'analyse des polymères sombres, tels que ceux additivés au noir de carbone [21].

Il existe des systèmes portables dans le moyen IR, mais travailler en transmission

1. Pour plus d'informations sur la spectroscopie IR, le lecteur pourra se référer à des ouvrages spécialisés tels que [7] et [8]

engendre des préparations d'échantillons tels qu'un broyage fin et travailler en réflexion nécessite un contact à l'échantillon. De plus, les temps de mesure sont supérieurs à ceux observés dans le proche IR (de l'ordre de 1 à 2 s). Ces caractéristiques empêchent pour le moment l'utilisation de ces systèmes sur chaîne de tri.

b) Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X² est basée sur l'interaction entre les atomes et les rayons X. Les photons X incidents possèdent assez d'énergie pour arracher un électron de cœur. L'ion ainsi formé se situe dans un état excité, car une lacune est présente dans les couches électroniques de cœur. Afin de stabiliser l'ion en énergie, un électron situé sur une couche périphérique va venir combler cette lacune (figure 1.6). Cette transition électronique s'accompagne de l'émission d'un photon X dont l'énergie correspond à celle de la transition mise en jeu. Finalement, lorsque l'on excite un atome en le bombardant de rayons X, celui-ci va réémettre des photons dans le domaine des X caractéristiques de ces transitions. En recueillant le spectre d'émission X du matériau analysé, on peut remonter à l'information élémentaire de ses constituants.

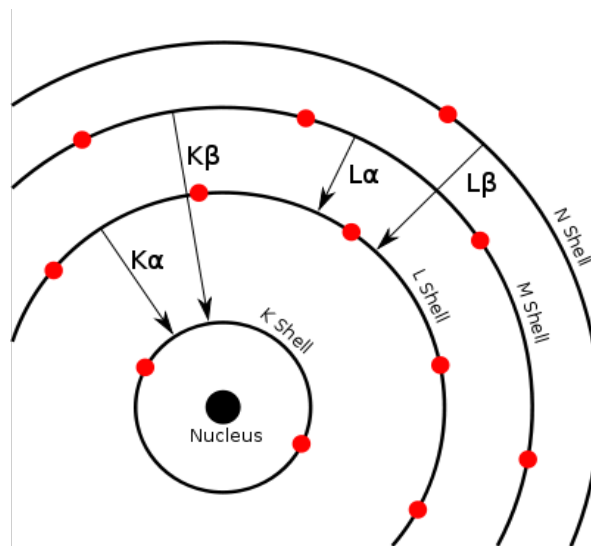


FIGURE 1.6 – Transitions visibles en fluorescence X pour l'atome de calcium.

Cette technique est très utile dans le cadre du tri négatif pour détecter et quantifier des additifs tels que des retardateurs de flamme bromés ou des éléments en trace [23, 24], mais doit être couplée à une autre technique d'analyse pour la détection de la matrice polymère. Cependant, depuis quelques années, des auteurs ont tenté de rajouter aux polymères des traceurs dépendant du type de molécule [25, 26]. Même si les résultats sont encourageants, elle ne donne pas d'information structurale du polymère ; les polymères des déchets plastiques

2. Pour plus d'informations sur la fluorescence X, le lecteur pourra se référer à des ouvrages spécialisés tels que [22]

ne possédant pas de traceurs ne peuvent donc pas être identifiés par cette technique. Une autre limitation importante de ce type de système est l'utilisation de rayons X. Une source X est en effet dangereuse pour la santé des travailleurs, et utiliser ce type de source dans l'industrie induit des contraintes de sécurité élevées [27].

c) Transmission de rayons X

La transmission de rayons X correspond à la radioscopie X. L'échantillon analysé est bombardé de rayons X. En fonction de sa composition, cet échantillon absorbe plus ou moins les longueurs d'onde incidentes. En utilisant une plaque photosensible, il est possible de recueillir l'image transmise et par des traitements adaptés de remonter à la composition du matériau. Cette technique est basée sur des référentiels et est d'autant plus efficace que les éléments présents dans l'échantillon ont des masses atomiques éloignées.

Cette technique présente les mêmes inconvénients que la précédente ; si elle est très utile pour la séparation des métaux ou pour la détection de retardateurs de flammes bromés [28], elle ne permet pas l'identification de la matrice organique. Comme pour la fluorescence X, l'aspect sécurité est important, car cette technique utilise aussi des tubes à rayons X.

d) Thermographie infrarouge

La thermographie IR consiste à éclairer la pièce à identifier à l'aide d'un laser CO₂. Ceci a pour effet de chauffer l'objet. Un système de thermographie IR permet alors de mesurer la diffusion de la température à la surface du matériau considéré.

Les propriétés thermiques sont différentes selon la nature du polymère, mais également selon la présence d'additifs, la densité, la texture de la surface ; or, ces caractéristiques ne sont pas forcément spécifiques d'un unique polymère. Pour ces raisons il existe des limites fondamentales au degré de différenciation des polymères atteignable en utilisant cette technique. L'identification du polymère se fait par comparaison des profils de diffusion de chaleur avec des bases de données [29].

Une autre limite de cette technique est que sa mise en œuvre nécessite une surface propre et non peinte, ce qui n'est pas toujours le cas dans les déchets [28].

e) Tri optique

Le tri optique peut être utilisé pour la séparation des polymères basée sur la couleur ou la transparence. L'analyse de la couleur est basée sur deux techniques : la réflexion et la transmission. Le PET blanc peut être séparé du PET coloré par le simple fait d'analyser les couleurs présentes dans la lumière réfléchie. Pour cela, on peut utiliser des caméras couleur couplées à un prisme pouvant détecter la couleur sur la base du système RGB (Red-Green-Blue) ou des spectrocolorimètres qui permettent l'analyse du spectre de réflexion visible de la

pièce. Les analyses en transmission détectent quant à elles la lumière transmise après passage à travers l'objet. C'est avec cette dernière technique que le PE naturel peut être séparé du PE pigmenté.

Cette technique est valable pour du tri basé sur la couleur du plastique. Malheureusement dans la plupart des cas, la couleur dépend autant des additifs que de la matrice polymère, ce qui ne permet pas l'identification de ces matrices par ce procédé [28].

f) Analyse par ultrasons

La technique d'analyse par ultrasons [28] est basée sur l'utilisation de mesures d'atténuation d'ultrasons, développée à l'origine pour des diagnostics médicaux. Les polymères sont identifiés en fonction de leur coefficient d'atténuation à différentes fréquences sonores. Une bonne indication du pourcentage de PP et HDPE dans une mixture binaire a été obtenue en utilisant cette technique.

De courtes impulsions laser (6-7 ns) à un taux de répétition de 10 Hz sont utilisées pour exciter la surface de l'échantillon plastique. Les signaux acoustiques générés sont utilisés pour calculer la vitesse du son au sein de l'échantillon. La vitesse du son varie avec la composition, la densité, la cristallinité et le degré d'orientation de l'échantillon. Des vitesses sonores sensiblement différentes ont été mesurées pour des échantillons de PP et HDPE, ce qui suggère que la technique mérite d'être exploitée en recherche. La technique n'est pas limitée par la présence d'étiquettes ou de revêtements de surface.

Cette technologie est en développement pour le tri de mélanges de polymères (PET, PEHD, PP, PVC, ABS, ABS/PVC...) et de métaux issus de DEEE broyés (Projet W2 plastics mené par la " Technische Universiteit Delft " .

g) Récapitulatif des techniques

TABLEAU 1.1 – Récapitulatifs des avantages et inconvénients des techniques employées pour le tri des plastiques

Technique	Avantages	Inconvénients
Spectroscopie IR	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Pas de préparation de l'échantillon - Discrimination de copolymères - Identification de certains additifs - Appareils robustes - Cadence (\simeq 1 tonne/heure) - Sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> - Analyses de surface - Précision limitée - Analyse des plastiques noirs
Fluorescence X	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Pas de préparation de l'échantillon - Multi-élémentaire - Facilité de mise en œuvre - Équipements robustes - Spectres facilement interprétables - Sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité (rayons X) - Détection des éléments légers - Coût élevé
Radioscopie X	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> -N'identifie pas les additifs - Sécurité (rayons X)
Thermographie IR	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> -N'identifie pas les additifs - Temps d'analyse important - Surface propre
Tri optique	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Sans contact - Débit important 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas d'information structurale - Taille des pièces similaires
Ultrasons	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive 	<ul style="list-style-type: none"> - En développement

1.1.3 Conclusion

Pour des raisons politiques et environnementales, le recyclage des plastiques est devenu depuis plusieurs années un domaine de développement fort. La principale limitation se situe actuellement dans le tri des déchets. Ce tri est exécuté visuellement et/ou par caractérisation physico-chimique qui se doit d'être rapide pour respecter la cadence des chaînes de tri et ce, bien sûr, à moindre coût. Les techniques déjà existantes, bien que nombreuses, présentent toutes le même inconvénient : elles ne permettent pas de caractériser en même temps la matrice polymère, les additifs et les charges. De ce fait, il est nécessaire de coupler ces techniques ou d'en développer une permettant une analyse globale des déchets plastiques.

La deuxième partie de ce chapitre va maintenant traiter de la problématique autour de la conservation des peintures murales.

1.2 Analyse sur site pour la conservation et la restauration des peintures murales

Il est souvent dit qu'il faut savoir d'où l'on vient pour comprendre où l'on va. La préservation du patrimoine culturel s'inscrit tout à fait dans cette logique. Les œuvres et monuments laissés par les générations précédentes nous permettent d'analyser notre passé pour comprendre notre présent. Parmi tous ces témoignages du passé, les peintures murales prennent une place prépondérante. En effet, de la préhistoire à aujourd'hui, elles sont souvent le reflet des sociétés de leurs époques respectives : croyances, vie de tous les jours... Ces peintures doivent être préservées et parfois restaurées afin de garder ces témoins de nos aînés.

1.2.1 Conservations et restaurations de peintures murales.

La conservation des peintures murales est le sujet de nombreuses recherches. Parmi les plus connues, nous pouvons citer les peintures rupestres qui nécessitent la fermeture au public de nombreuses grottes (Lascaux, Chauvet...) pour des problématiques de conservation. Mais de nombreuses polychromies de toutes les époques risquent de disparaître si rien n'est fait.

Pour mieux comprendre ces problématiques de restauration et de conservation des peintures murales, il est nécessaire de détailler la composition de ces peintures.

La prochaine section vise donc à décrire les caractéristiques des matériaux minéraux et organiques présents en peinture murale. La première partie va tout d'abord décrire succinctement les minéraux utilisés en tant que pigments, puis les procédés de mise en œuvre de différentes techniques picturales en fonction des liants utilisés seront explicités. Nous décrirons plus amplement la nature chimique de ces liants. Dans un deuxième temps, nous expliciterons certains produits utilisés pour la conservation des polychromies en développant par leurs fonctions dans la couche picturale ou le support.

a) Matériaux minéraux en polychromie

Une peinture est constituée de composants minéraux et organiques. La partie minérale est en général constituée de pigments qui donnent à la peinture finale la couleur souhaitée. Certains pigments naturels sont utilisés depuis la préhistoire (ocres rouges et jaunes, oxydes de manganèse, carbonate de calcium), alors que les premiers pigments synthétiques datent de l'Antiquité égyptienne (bleu égyptien) [30]. À chaque époque correspondent des palettes

plus ou moins élargies, et de très nombreux pigments ont pu être utilisés pour les œuvres à restaurer [31].

Le type de dégradations que peut subir un pigment est avant tout chimique et photochimique. Certains pigments tels que le blanc de plomb ou le minium sont en effet photosensibles [32]. Sous l'effet du rayonnement UV, ils ont tendance à noircir. Des études ont été menées pour tester la réversibilité de ce noircissement par impulsion laser [31]. Si ces procédés de dégradations des pigments sont encore étudiés, la problématique de ce manuscrit s'axe autour de la dégradation des matières organiques.

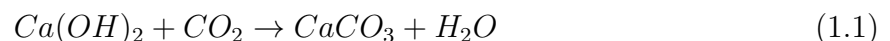
b) Liants organiques et techniques de mise en œuvre

Sauf dans le cas de peinture à la fresque, ces recettes de préparation de couche picturale incluent un ingrédient organique qui va servir de liant pour fixer les pigments et adhérer à l'enduit de préparation. Plusieurs types de matériaux organiques ont été utilisés. Une revue de recettes anciennes a été détaillée en 2004 par Casadio et *al* [33].

Le liant permet de fixer les pigments tout en adhérant au support (enduit utilisé pour soutenir la couche picturale) de la peinture. Pour cela, il doit posséder des propriétés filmogènes, d'adhésion et d'adhésivité suffisantes. Dans le cas de polychromies anciennes, les liants naturels peuvent être classés en fonction de leurs natures chimiques ; il existe en effet des liants lipidiques tels que les huiles ou les cires, des liants glucidiques tels que les gommes, des liants protidiques tels que les colles ou la caséine ou encore des matières résineuses (terpéniques ou non) [34]. Dans cette partie, la technique à fresque sera traitée en premier, puis les liants seront explicités suivant la classification présentée ci-dessus. Un lien sera fait avec les techniques de mise en œuvre étudiées ici.

- Fresque [35] La technique à fresque (figure 1.7) a été fortement utilisée lors de l'Antiquité romaine et par la suite avec plus ou moins de rigueur.

Cette technique consiste en une succession de couches bien précises. Tout d'abord, un mortier est apposé sur la paroi. Ce mortier, appelé *arriccio*, est utilisé pour égaliser la surface de la zone à peindre. Il est placé en général en 3 couches ; la première afin de lisser les plus gros reliefs du mur est en général de composition plus grossière et est plus épaisse que la seconde. La troisième, qui est un mélange de sable et de chaux, est ajoutée afin d'offrir un support stable à l'enduit. Sur l'*arriccio* encore humide est apposé un enduit (l'*intonaco*) en trois couches, de plus en plus fines et lissées par talochage. Les pigments mélangés avec de l'eau sont enfin appliqués sur l'*intonaco* encore humide. Le fixage de ces pigments a lieu par carbonatation de l'*intonaco* selon la réaction suivante ;



La chaux de l'enduit frais réagit donc avec le dioxyde de carbone (CO_2) de l'air pour fixer les pigments par création de carbonate de calcium.

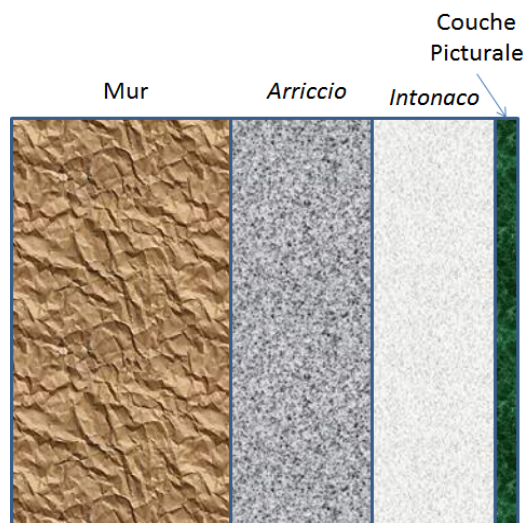


FIGURE 1.7 – Principe de la technique à fresque

Un dessin préparatoire (*sinopia*) est aussi effectué sur l'*arriccio*, entre les couches de l'*intonaco* ou directement sous la couche picturale. Ce dessin effectué soit par gravure soit par tracé au pinceau sert à définir les zones à peindre. En effet, le facteur temps est primordial dans la technique à fresque, car les couches successives doivent être réalisées sur des surfaces humides. Le réalisateur de la fresque doit donc délimiter les surfaces qu'il peut peindre avant le séchage de l'enduit.

- Lipides ou matières grasses Les lipides présentent pour la plupart des longues chaînes carbonées, non ramifiées et de fortes masses molaires que l'on appelle des acides gras. la présence de liaisons doubles $C=C$ permet de faire la différence entre acides gras saturés (sans liaisons $C=C$) et acides gras insaturés (présence d'une ou plusieurs liaisons $C=C$). Si la molécule présente plusieurs liaisons $C=C$, on parle d'acides gras polyinsaturés.

Les lipides sont composés d'acides gras en combinaisons avec un alcool. En fonction de la nature de cet alcool, celle du lipide diffère : on parle de glycéride en présence de glycérol (cas très répandu englobant la plupart des huiles, le beurre, ...), de cériques dans le cas d'alcools de forte masse moléculaire (cas des cires) ou de stériques dans le cas de stérol (cholestérol, ...).

Les huiles telles que l'huile de lin possèdent une caractéristique très intéressante en peinture ; la siccativité. Une huile est dite siccative si elle forme en un temps raisonnable un film continu solide. Cette caractéristique dépend du taux d'acides gras polyinsaturés, car les doubles liaisons $C=C$ permettent le développement de films par oxygénation ou polymérisation des différents acides gras. Une huile est considérée comme siccative si le taux d'acides gras polyinsaturés est supérieur ou égal à 65 %.

- **Glucides ou matières sucrées** Les glucides sont des molécules contenant des groupes carbonyles et hydroxydes. Dans cette catégorie peuvent être classés les dérivés de la cellulose, les gommes (arabique, d'acacia, ...) ou encore le glucose.

Les dérivés de la cellulose ont été utilisés à partir du 19e siècle et ont pu servir de produits de restauration. Dans ce cadre, ces molécules seront plutôt explicitées dans la partie sur les produits de conservation.

- **Protides ou matières albuminoïdes** Les protides sont constitués de protéines. Elles représentent une part importante des molécules du vivant (Acide Désoxyribonucléique (ADN), Acide Ribonucléique (ARN), ...). Ces molécules sont composées d'associations de 22 acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques. Ces dernières permettent la liaison entre les fonctions acides (COOH) et amines (NH₂) de deux acides aminés via la réaction suivante :

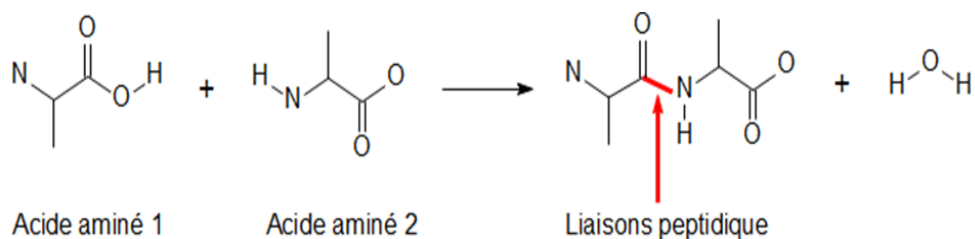


FIGURE 1.8 – Liaison peptidique. Schéma tiré de [36]

Dans ce type de matériaux sont présents les colles végétales et animales, la caséine, le blanc et le jaune d'œuf (qui présentent aussi des lipides).

- **Matières résineuses** Les matières résineuses sont des matériaux très répandus dans le monde végétal. Parmi les plus connues, nous pouvons citer par exemple l'ambre utilisé en joaillerie. Ces matières ont en commun le fait de contenir de l'isoprène. Le durcissement se fait par oxygénation ou polymérisation de composés carbonés, comme dans le cas des huiles.

c) Restauration

Sous l'effet du temps, ces peintures peuvent se dégrader. De nombreux facteurs en sont responsables. L'humidité bien sûr avec le développement de micro-organismes, la pollution ou encore la présence de sels solubles.

Les dégradations de la couche picturale peuvent être multiples [37] :

- La couche picturale peut s'écailler, c'est-à-dire qu'un réseau de craquelures apparaît en surface et certaines écailles peuvent se désolidariser du support.

- Il peut apparaître un feuilletage des couches picturales, c'est-à-dire que les différentes couches se désolidarisent et il en résulte le décollement par feuilles de ces couches entre elles.

- La couche picturale peut aussi se détacher du support et s'enrouler sur elle-même.

- La disparition du liant organique ou la présence de sels de surface peut transformer la couche en poudre. Apparaissent alors des pulvérulences.

- Des dépôts de matières peuvent aussi se retrouver en surface et cacher la polychromie. Ce cas peut apparaître pour des efflorescences de sels insolubles, des dépôts de croûte noire (gypse CaSO_4) par pollution ou encore des produits de chantiers de restaurations précédents qui brunissent ou jaunissent avec le temps.

Un exemple de polychromies dégradées est montré en figure 1.9. Ces peintures ont fait l'objet de restaurations par la société Eschlimann et ont été caractérisées en collaboration entre le CRITT et le LRMH.



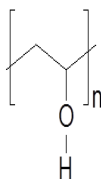
FIGURE 1.9 – Polychromie du couvent des Dominicains (Guebwiller, 67)

Ces dégradations peuvent résulter d'altérations du support, du support ou de la couche picturale. Dans tous les cas, le restaurateur doit établir un diagnostic détaillé des actions à mener. L'utilisation d'un consolidant peut par exemple remplacer le liant dégradé ou celui d'un adhésif peut refixer les différentes couches entre elles [37]. Des dégradations trop importantes peuvent parfois mener à la dépose des peintures ; dans ce cas, l'œuvre est ôtée de son emplacement historique pour être déposée dans un lieu où elle pourra être sauvegardée.

L'une des problématiques majeures du restaurateur est que ses restaurations puissent être réversibles en cas de nouvelles retouches. Ce dernier point est important, car certains produits utilisés par les restaurateurs du XXe siècle deviennent insolubles et sont donc extrêmement difficiles à ôter. La partie suivante va donc présenter de nombreux produits utilisés en restauration de peintures murales au cours du XXe siècle, leurs fonctions, mais aussi leurs inconvénients pour la conservation des peintures.

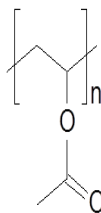
b) Consolidants et fixatifs

- **Alcool polyvinylique (PVA)** La formule développée du PVA est :



Après la première synthèse d'alcool polyvinylique dans les années 20, le PVA est utilisé pour le refixage des peintures murales dans les années 60-70 [38-41]. À partir des années 80, l'utilisation de ces produits est très controversée. En 1997, De Witte publie une étude où il montre que la présence de carbonates et de sulfates rend le PVA complètement insoluble, rendant des restaurations futures extrêmement difficiles [42].

- **Acétate de polyvinyle (PVAc)** La formule développée de l'acétate de polyvinyle est la suivante :

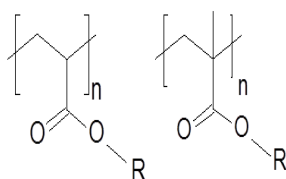


Le PVAc utilisé en restauration se décline en deux types de produits ; les PVAc en solution et en dispersion. Dans le cas des PVAc en solution, ils ont été utilisés dès les années

30 pour la restauration de peintures murales [43]. Ils ont servi de fixatifs, vernis ou pour des déposes dans les années 50 [44]. Ces produits sont peu à peu abandonnés pour la conservation des peintures murales, car avec le temps, les liaisons se cassent, entraînant leur réticulation. De ce fait, leur poids moléculaire diminue, de même que leur Tg (température de transition vitreuse). Le film devient alors collant et a tendance à fixer les poussières [45].

Les PVAc en dispersion sont quant à eux utilisés couramment jusque dans les années 80. Ils servent en général à refixer les peintures ou à fixer la toile pour la dépose [46, 47]. En 1993, H. Valot met en évidence la formation de doubles liaisons dans ces produits [48]. Ces liaisons sont des sites réactionnels qui mènent à un jaunissement du film et, par oxydation, à sa réticulation et à son insolubilisation.

- **Acryliques** Les formules développées des acrylates et des méthacrylates sont respectivement :



Comme pour le PVAc, les polymères acryliques utilisés pour la restauration des peintures murales se déclinent en deux genres : les acryliques en solutions et en dispersion. Parmi les plus utilisées, nous citerons le Paraloid B72 (copolymère de méthacrylate d'éthyle (70 %) et d'acrylate d'éthyle (30 %)) qui, de par sa stabilité, est aujourd'hui le fixatif le plus utilisé [49]. D'autres Paraloid ont été utilisés tels que le B67 (consolidant composé de méthacrylate d'iso-butyle) [44] ou le B82 (fixatif composé d'acrylate d'éthyle et polyméthyl méthacrylate) [49]. Ces derniers sont soumis à des problèmes de réticulation et d'oxydation. D'autres solutions acryliques utilisées sont les résines Elvacite [50], Bedacryl ou Plexisol.

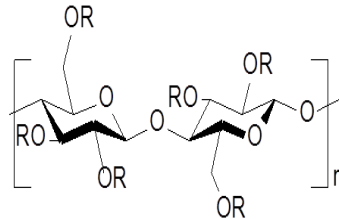
En ce qui concerne les dispersions acryliques, les plus usitées (encore aujourd'hui) sont les Primal (particulièrement l'AC-33) [38, 51]. Ces résines présentent de faibles propriétés mécaniques et donnent un aspect satiné aux zones traitées [38].

- **Esters siliciques** Les esters siliciques sont des produits à base de chaînes de silicium. Deux types d'esters siliciques sont utilisés en peinture murale ; les silicates d'éthyle et de méthyle.

Les premières utilisations de silicates d'éthyles semblent remonter aux années 60 en Tchécoslovaquie, puis dans les années 80 en Autriche et en Belgique [44]. Ils ont aussi été utilisés comme consolidants sur des frises sur terre crue au Pérou [52]. Des silicates de méthyle comme le Monumentique ont aussi permis des restaurations de polychromies [53]. Ces derniers semblent peu à peu avoir été abandonnés au profit des silicates d'éthyles, qui

ont cependant tendance à laisser des dépôts insolubles de gel de silice en surface des zones traitées [54].

- **Dérivés cellulosiques** La formule générale des dérivés cellulosiques est la suivante :



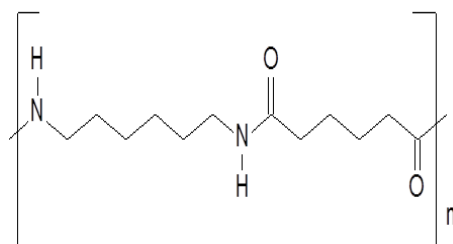
Plusieurs dérivés cellulosiques ont été cités lors de travaux de restauration ; l'hydroxypropylcellulose, méthylcellulose, méthylhydroxyéthylcellulose. Les gammes de ces produits sont Klucel, Thylose ou encore Culminal. Ils sont en général utilisés comme fixatifs. Ces polymères sont sensibles aux UV mais résistent aux micro-organismes [34, 55].

- **Hydroxydes** Deux hydroxydes sont généralement utilisés en conservation : l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de baryum. Leurs formules respectives sont $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

L'hydroxyde de calcium, fortement présent dans l'eau de chaux, est connu depuis l'Antiquité pour la consolidation des peintures murales. La réaction 1.1 (cf page 26) permet en effet par carbonatation de donner un liant calcique à la peinture. Sa faible solubilité dans l'eau fait que des chercheurs du CSGI (Consorzio per lo sviluppo di Sistemi a Grande Interfase) de l'Université de Florence ont développé des solutions d'hydroxyde de calcium dans des alcools à courtes chaînes. Cette même équipe a développé des nanocristaux de chaux pour la consolidation de peintures murales sous des climats arides comme au Mexique [56]. Cette technique est encore utilisée et prend de plus en plus d'ampleur de nos jours.

L'hydroxyde de baryum quant à lui permet la consolidation des peintures murales et est appliqué depuis les années 50 [44]. Il a fortement servi en Italie pour la consolidation de fresques florentines [57, 58]. Si ce procédé est toujours utilisé, sa difficulté de mise en œuvre (application de carbonate d'ammonium, puis d'hydroxyde de baryum après séchage [59]) limite son emploi par les restaurateurs. De plus, ce procédé semble dégrader certains pigments au cuivre tels que l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) [53].

- **Nylons** La formule développée du nylon est :



Seules deux formes de nylons commerciaux sont utilisées en restauration de peintures murales : les Calaton CA et CB. Ils ont été utilisés dans les années 60-70 comme fixatifs [60, 61]. Ces produits sont très décriés ensuite, car ils tendent à fixer les poussières, exercent des forces de pression qui finissent par retirer la couche picturale et deviennent insolubles [62].

- **Silicates alcalins** Deux types de silicates alcalins ont été utilisés en conservation : le silicate de sodium et de potassium [44]. Le silicate de sodium a été testé à plusieurs reprises depuis le début du XX^{ème} siècle pour la consolidation de peintures murales [63, 64].

Ces produits semblent ne consolider qu'en surface et limitent les échanges gazeux avec l'atmosphère, favorisant la formation de sels solubles [65].

1.2.2 Identification sur site des composants d'une peinture

Finalement, beaucoup de ces produits utilisés en premier lieu pour sauvegarder et conserver les œuvres les dégradent à plus ou moins long terme. Les produits dangereux pour la peinture doivent donc être ôtés ; on appelle cela la dérestauration. C'est pour cette raison qu'aujourd'hui les restaurations doivent être identifiables et réversibles. Au cours du XX^e siècle, l'utilisation de ces produits n'a pas été forcément référencée pour toutes les œuvres concernées, et il arrive d'en trouver sur des peintures sans que cela n'ait été noté. Dans ce cas, ces consolidants doivent être identifiés par ailleurs.

Pour établir une stratégie de restauration adéquate et conserver les œuvres le plus longtemps possible, il est nécessaire de caractériser les pigments, les liants et les produits de restauration utilisés lors de restaurations précédentes.

Les produits organiques sont généralement identifiés en passant par des prélèvements de peintures analysés en laboratoire. Plusieurs techniques permettent leur caractérisation. Nous citerons ici les tests microchimiques, permettant d'identifier la famille de liants utilisés (lipidique, protéinique...). Diverses techniques analytiques permettent aussi l'identification plus ou moins poussée de ces produits. Nous citerons ici en exemple la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [9, 66, 67], la spectroscopie Raman [68–71], la microspectrofluorométrie [72, 73], la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) [74–76] ou encore la chromatographie liquide haute performance (HPLC) [67].

Cependant, l'analyse en laboratoire implique des temps de réponse longs (parfois plusieurs mois), ce qui peut retarder le chantier de restaurations. Depuis plusieurs années, plusieurs laboratoires tels que le LRMH ont développé des instrumentations d'analyses *in situ* afin de limiter les délais de réponses et de pouvoir fournir aux restaurateurs des premiers éléments le jour même du chantier d'analyses. L'objet de la prochaine partie est de présenter les techniques adaptables sur site. Hormis pour la spectroscopie Raman, la diffraction de rayons X et la fluorescence induite par laser (LIF), les principes des techniques présentées ici ont déjà été explicités dans la section précédente de ce rapport. Nous allons donc ici pointer les avantages et inconvénients de ces techniques pour l'analyse *in situ* de peintures murales.

a) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman³ est une technique utilisée dans de nombreuses applications [78]. Elle consiste à irradier un matériau avec un faisceau monochromatique (laser) et à recueillir la diffusion résultante par spectroscopie. L'absorption de l'onde incidente par le matériau va exciter les modes de vibration propres de la molécule ou du cristal. Ainsi, les liaisons vont passer de leur état fondamental à un état de plus forte énergie. La longueur d'onde des photons diffusés sera alors dépendante du processus de diffusion mis en jeu. Si le mode de vibration d'arrivée est le même que celui de départ, on parle de diffusion Rayleigh. Si l'énergie du niveau d'arrivée est supérieure à celle du niveau de départ, on parle de diffusion Raman Stokes. Enfin, si l'énergie d'arrivée est inférieure à celle de départ, on parle de diffusion Raman anti-Stokes. Ces différents phénomènes sont illustrés figure 1.10.

En spectroscopie Raman, seule la diffusion Raman Stokes est utilisée, car elle présente une probabilité de transition supérieure à la diffusion anti-Stokes (donc un signal accru). La diffusion Rayleigh, elle, ne permet pas l'identification de la structure moléculaire du matériau analysé, car la fréquence du rayonnement diffus est ici la même que celle du rayonnement incident. Il est aussi à noter que les transitions mises en jeu en spectroscopie Raman passent par des états excités virtuels. Si les transitions impliquent le passage par un niveau électronique supérieur, on a alors un phénomène de fluorescence.

Cette technique a été régulièrement utilisée dans le cadre de l'analyse sur site des matériaux du patrimoine. À titre d'exemple, nous pouvons citer ici l'analyse de pigments par spectroscopie Raman seule [79, 80] ou couplée avec la technique LIBS [81–83], l'analyse de verres anciens tels que les vitraux de la Sainte-Chapelle à Paris [84, 85] ou encore la détection de pigments sur d'anciens manuscrits [86–88].

La spectroscopie Raman présente l'intérêt d'être non destructive et de détecter les matériaux organiques et minéraux. Cependant, certains pigments riches en fer ainsi que beaucoup de matériaux organiques présentent un fort signal de fluorescence, noyant le signal d'intérêt [77]. L'un des inconvénients majeurs de cette technique reste le temps d'analyse. Afin d'obtenir des spectres satisfaisants, il est nécessaire de les accumuler sans mouvement

3. Pour plus d'informations sur la spectroscopie Raman, le lecteur pourra se référer à des ouvrages spécialisés tels que [77]

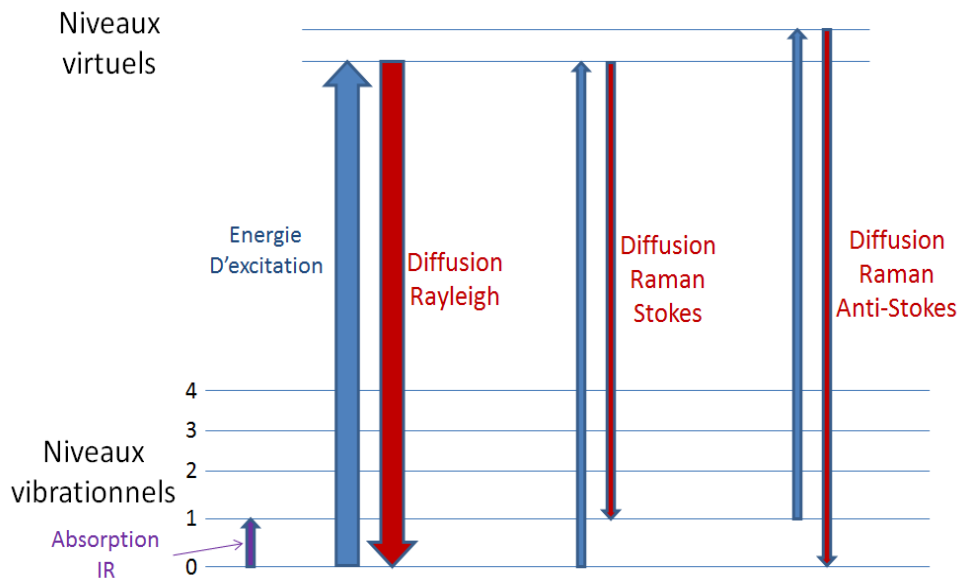


FIGURE 1.10 – Principe de la diffusion Raman

du détecteur. Ce point précis n'est pas envisageable sur un échafaudage pour caractériser des peintures murales.

b) Fluorescence X

La fluorescence de rayons X permet de détecter les transitions d'orbitales atomiques de cœur après excitation par des rayons X.

Cette technique permet l'identification de pigments utilisés en peinture [89–91] (les éléments détectés peuvent être la signature de certains pigments si l'on prend en compte la couleur de la peinture) ou en céramique [92], de pièces de monnaie [93], de statues de bronzes [94] ou d'artefacts en or [95].

Les avantages de la fluorescence de rayons X sont sa non-destructivité, sa rapidité et son caractère multiélémentaire. Cependant, cette technique ne permet pas la détection d'éléments légers (numéro atomique < 20) sauf sous balayage d'hélium ou sous vide de par le fait que ces éléments génèrent une faible émission de fluorescence. De plus, cette technique ne permet pas l'analyse résolue en profondeur et est soumise aux effets de matrice, comme de nombreuses techniques analytiques. Enfin, la fluorescence X permet la caractérisation des minéraux tels que les pigments, mais pas celle des matériaux organiques tels que les liants ou les produits de conservation.

c) Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X⁴ permet d'étudier la structure cristalline des matériaux analysés. En effet, les structures cristallines sont par définition ordonnées dans les trois directions de l'espace. Elles sont donc caractérisées par des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. La distance interréticulaire est en général comprise entre 0.15 Å et 15 Å et est dépendante de la taille des atomes formant le réseau cristallin. Des rayons X incidents ayant une longueur d'onde (entre 5 pm et 10 nm) du même ordre de grandeur que la distance interréticulaire sont diffractés par le réseau cristallin (figure 1.11).

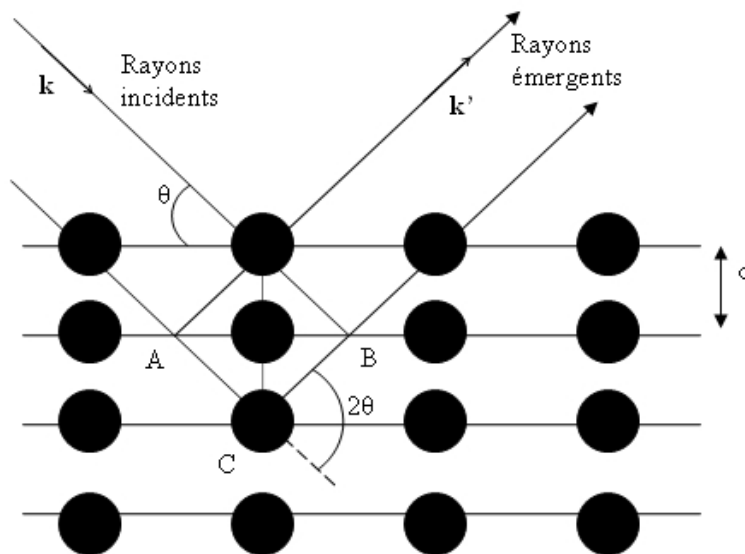


FIGURE 1.11 – Principe de la diffraction de rayons X

L'angle de diffraction est décrit par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.2)$$

avec n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons incidents, d la distance interréticulaire et θ l'angle de diffraction.

Ainsi, en recueillant les rayons diffractés, l'angle de diffraction permet de connaître les distances interréticulaires des réseaux cristallins analysés, et donc de remonter à l'information de la nature même des réseaux cristallins.

Cette technique a été plusieurs fois utilisée pour l'analyse *in situ* des matériaux du patrimoine. Des systèmes portables ont été développés [97, 98] par exemple pour l'analyse de pigments [99], de mortiers [100] ou encore la corrosion des cuivres [101]

4. Pour plus d'informations sur la diffraction de rayons X, le lecteur pourra se référer à des ouvrages spécialisés tels que [96]

Dans le cadre des peintures murales, cette technique présente l'avantage de détecter la structure cristalline des pigments minéraux. Cependant, elle ne permet pas la détection des matériaux amorphes tels que les verres ou les matériaux organiques.

d) Fluorescence induite par laser (LIF)

Le principe de la fluorescence induite par laser se rapproche de celui de la spectroscopie Raman. Cependant, les niveaux d'énergie supérieurs mis en jeu ici sont des niveaux réels de la molécule. Ainsi, le photon émis lors de la désexcitation de la molécule possède une énergie correspondante à l'écart entre deux niveaux réels de la molécule, et dépend donc de la nature de cette même molécule.

La LIF a été utilisée à maintes reprises dans l'analyse des matériaux du patrimoine culturel. En particulier, cette technique a permis l'analyse de pigments, liants et vernis [102–105] ou encore l'étude des pierres sur les monuments [106].

Cette technique présente l'avantage d'être utilisable à grande distance (plusieurs centaines de mètres). De plus, il s'agit d'une technique non destructive. Cependant, les spectres de fluorescence présentent de larges bandes d'émission, rendant difficile leur interprétation en augmentant les possibilités d'interférences spectrales. De plus, cette technique ne permet pas l'analyse résolue en profondeur.

e) Récapitulatif des techniques

TABLEAU 1.2 – Récapitulatifs des avantages et inconvénients des techniques employées pour l'analyse des peintures murales sur site

Technique	Avantages	Inconvénients
Spectroscopie Raman	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Discrimination de copolymères - Détecte minéraux et organiques - Sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> - Fluorescence noyant le signal - Temps d'analyse
Fluorescence X	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Multiélémentaire - Facilité de mise en œuvre - Équipements robustes - Sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité (rayons X) - Détection des éléments légers - Matériaux organiques
Diffraction de rayons X	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Sans contact - Analyse structurale 	<ul style="list-style-type: none"> - Matériaux amorphes - Sécurité (rayons X) - En développement
LIF	<ul style="list-style-type: none"> - Non destructive - Sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> - Interférences spectrales - Temps d'analyse important

f) Conclusion

La conservation des peintures murales passe par la connaissance globale des matériaux utilisés par les artistes. Au moment de l'apposition de la peinture, le peintre utilise en général des matériaux minéraux (pigments) et organiques (colorants et liants). Ces derniers ont tendance à se dégrader avec le temps en fonction des conditions de conservation ; ceci peut amener à des décollements de la couche picturale ou encore à la disparition de liant entre les grains de pigment. Pour ces raisons, les œuvres en danger doivent être restaurées afin de les conserver plus longtemps. Les restaurateurs disposent pour cela de divers produits tels que des fixatifs ou des consolidants. Malheureusement, ces produits eux-mêmes peuvent avoir un impact nocif sur les polychromies. Il est donc parfois nécessaire de les dérestaurer. La problématique majeure d'un restaurateur est donc d'exécuter des travaux identifiables et réversibles. Cependant, certains travaux n'ont pas été référencés, et il arrive de trouver des produits de consolidation récents sans que cela ne soit attendu. Ces produits, ainsi que les pigments et les liants, doivent être donc caractérisés pour optimiser les restaurations.

En ce qui concerne les matériaux minéraux, leur identification peut se faire en utilisant des techniques d'analyse *in situ* qui permettent au restaurateur d'obtenir des temps de réponse très courts comparés à l'analyse de prélèvements en laboratoire. Malheureusement, aucune technique de caractérisation *in situ* n'est actuellement adaptée à la détection des matériaux organiques en peinture murale. Il est donc nécessaire de développer ce type de technique pour obtenir sur site des réponses globales sur la composition des polychromies.

1.3 Conclusion

L'étape du tri est primordiale pour un recyclage de plastiques adéquat. Ce tri est actuellement réalisé via des techniques de caractérisation physico-chimique qui permettent l'identification de la matrice polymère ou des charges minérales. Afin d'optimiser les temps d'analyse pour s'adapter à la cadence des chaînes de tri ou d'accélérer le tri manuel, il est nécessaire de développer de nouvelles techniques permettant l'identification globale des plastiques, à savoir la caractérisation simultanée en une seule analyse des composés organiques et minéraux contenus dans ces matériaux.

De nombreux procédés de dégradation des peintures murales sont actuellement connus. Beaucoup viennent de la perte des matières organiques qui servent de liants entre les pigments et d'adhésif pour fixer la couche picturale au support. Dans des problématiques de conservation, les peintures qui se dégradent doivent être restaurées. Afin d'éviter des réactions non voulues et dangereuses pour les œuvres restaurées, il est primordial de caractériser aussi finement que possible les composés organiques et minéraux utilisés par le peintre, mais aussi par les restaurations précédentes. Ceci peut se faire par des prélèvements analysés en laboratoire. Mais pour accélérer le début du chantier de restaurations, des techniques de caractérisation *in situ* sont développées. Cependant, aucune d'elle n'est pour le moment adaptée à l'analyse globale des œuvres.

Les deux problématiques détaillées ici, qui de premier abord semblent totalement différentes, sont finalement similaires ; la nécessité de développer une technique d'analyse adaptable sur site et permettant l'identification des matières organiques et minérales.

Une technique non citée dans ce chapitre a déjà fait l'objet de plusieurs recherches dans ces deux applications : la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS). Cette technique a été choisie dans le cadre de ce travail de thèse, car elle présente des avantages majeurs par rapport aux autres techniques. Son principe et ses avantages seront donc détaillés dans le prochain chapitre de ce manuscrit.

Bibliographie

- [1] <http://www.plasticseurope.org/>.
- [2] C. Duval. *Matières plastiques et environnement*. Dunod, 2009.
- [3] ADEME. www.ademe.fr.
- [4] Waste Watch, editor. *Plastics in the UK economy*. Recoup, 2003.
- [5] L. Bontoux. *Survey of Current Projects for Plastics Recycling by Chemolysis*. Institute for Prospective Technological Studies, 1996.
- [6] A. Fritsch. Le recyclage chimique démontre sa valeur. *Ind. Tech.*, 804 :104, 1999.
- [7] D. Bertrand and E. Dufour. *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. Tec et Doc - Lavoisier, 2005.
- [8] P.R. Griffiths and J.A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons Inc, 1986.
- [9] S. Bianchin, U. Casellato, M. Favaro, P.A. Vigato, M.P. Colombini, and G. Gautier. Physico-chemical and analytical studies of the mural paintings at Kariye Museum of Istanbul. *J. Cult. Herit.*, 9(2) :179 – 183, 2008.
- [10] B.G. Osborne. Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [11] J. Schmitt and H.-C. Flemming. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *Int. Biodeterior. and Biodegrad.*, 41(1) :1 – 11, 1998.
- [12] L.G. Weyer. Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances. *Appl. Spectrosc. Reviews*, 21(1-2) :1–43, 1985.
- [13] K.J. Kaffka, Norris K.H., Kulcsar F., and Draskovits I. Attempts to Determine Fat, Protein, and Carbohydrate Content in Cocoa Powder by the NIR Technique. *Acta Aliment.*, 11 :271, 1982.
- [14] J. Florestan, A. Lachambre, N. Mermilliod, J.C. Boulou, and C. Marfisi. Recycling of plastics : Automatic identification of polymers by spectroscopic methods. *Resour. Conserv. Recycl.*, 10(1-2) :67 – 74, 1994.
- [15] D. Wienke, W. van den Broek, W. Melsse, L. Buydens, R. Feldhoff, T. Kantimm, T. Huth-Fehre, L. Quick, F. Winter, and K. Cammann. Comparison of an adaptive resonance theory based neural network (ART-2a) against other classifiers for rapid sorting of post consumer plastics by remote near-infrared spectroscopic sensing using an InGaAs diode array. *Anal. Chim. Acta*, 317(1-3) :1 – 16, 1995.
- [16] F. Awaja and D. Pavel. Recycling of PET. *Euro. Polym. J.*, 41(7) :1453 – 1477, 2005.
- [17] H.D. Ruhl and K.R. Beebe. *Method for sorting used plastic containers and the like*, 1992.
- [18] J. Workman. Review of Near-Infrared and Infrared Spectroscopy. In *The Handbook of Organic Compounds*, pages 79 – 129. Academic Press, Burlington, 2001.

- [19] J.L. Koenig. Chapter 4 - Applications of IR spectroscopy to polymers. In *Spectroscopy of Polymers (Second Edition)*, pages 147 – 206. Elsevier Science, New York, second edition edition, 1999.
- [20] V.G. Gregoriou. Fourier transform infrared spectroscopy of polymers. In *Applied Polymer Science : 21st Century*. Pergamon, 2000.
- [21] J. Brandrup. *Recycling and Recovery of Plastics*. Hanser Verlag, 1996.
- [22] J. Despujols. Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. Technical report, Tech. Ing., 2000.
- [23] J.V. Gimeno Adelantado, V.P. Martinez, F.F. Reig, M.T. Doménech, and F. B. Mossi. Analysis of toxic elements in plastic components for toys. Multi-elemental determination by x-ray fluorescence. *Analytica Chim. Acta*, 276(1) :39–45, 1993.
- [24] H. Kumasaki and Y. Shinozaki. Selection of polychlorinated plastics in plastic waste by X-ray fluorescence methods. *Int. J. App. Rad. Isotopes*, 30(10) :637–642, 1979.
- [25] F. Bezati, D. Froelich, V. Massardier, and E. Maris. Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry. *Waste Manag.*, 30(4) :591–596, 2010.
- [26] F. Bezati, D. Froelich, V. Massardier, and E. Maris. Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics : Proposal for selecting some relevant tracers. *Res., Cons. Recyc.*, 55(12) :1214–1221, 2011.
- [27] www.inrs.fr.
- [28] C. Delavelle. état de l'art des technologies d'identification et de tri des déchets. Technical report, AJI Europe, 2010.
- [29] B. Krummenacher, P. Peuch, M. Fisher, and M. Biddle. Automatic identification and sorting of plastics from different waste streams. Technical report, APME, 1997.
- [30] J. Petit, J. Roire, and H. Valot. *Des liants et des couleurs*. EREC éditeur, 2006.
- [31] S. Aze. *Altérations Chromatiques des Pigments au Plomb dans les œuvres du Patrimoine*. PhD thesis, Université Aix-Marseille 3, 2005.
- [32] S. Aze, J.-M. Vallet, V. Detalle, O. Grauby, and A. Baronnet. Chromatic alterations of red lead pigments in artworks : a review. *Phase Trans.*, 81 :145–154, 2008.
- [33] F.Casadio, I Gianguialano, and F. Piqué. Organic materials in wall paintings : the historical and analytical literature. *Studies in Cons.*, 49(2) :63–80, 2004.
- [34] L. Masschelein-Kleiner. *Liants, vernis et adhésifs anciens*. Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles, 1983.
- [35] M. Stefanaggi. *Les techniques de la peinture murale*. Cours international sur la conservation des peintures murales, 1997.
- [36] [http ://www.mimidlacense.com/memoire.htm](http://www.mimidlacense.com/memoire.htm).
- [37] G. Taillefer. *Conservation-restauration des peintures murales : de l'Antiquité à nos jours*. Eyrolles, 2010.

- [38] P. Mora and G. Torraca. Fissativi per pitture murali. *Bollettino dell'Istituto centrale del restauro*, pages 109–132, 1965.
- [39] M. Hey. Some preliminary testing of materials used in the restoration of wall paintings. In *Joint Meeting / of the ICOM committee for scientific museum laboratories and the ICOM sub-committee for the care of paintings, Brussels*, 1967.
- [40] M. Savko. Les peintures murales de l'église de hern-saint-hubert, traitements et essais d'identification. *Bull. de l'IRPA*, XIII :111–128, 1971-1972.
- [41] M. Savko. La fixation des peintures murales à l'alcool polyvinylique (moviol m70 98) ; l'expérience d'un restaurateur. *Bull. de l'IRPA*, XVII :175–193, 1978-1979.
- [42] XVI (1976-77) pp 120-129. E. De Witte. Polyvinylalcohol, some theoretical and practical informations for restorers. *Bull. IRPA*, XVI :120–129, 1976-1977.
- [43] C.V. Horie. *Materials for conservation : organic consolidants, adhesives and coatings*. Ed. Architectural Press, 1987.
- [44] B. de Tapol. Produits, faits, modes en peinture murale. Évolution et répartition des produits de restauration utilisés dans les peintures murales de 1850 à 1992 : un premier tri concernant france, espagne, angleterre et pologne. *Les anciennes restaurations en peinture murale / Journées d'études de la SFIIC*, pages 273–288, 1993.
- [45] C. Metzger and C. Milner. Les acétates de polyvinyles. Technical report, Section Française de l'Institut International de Conservation des Oeuvres d'Art, 1985.
- [46] E. Marxen-Wolska. Polyvinyl acétate in the conservation of the wall paintings. *Science, technology, and european cultural heritage : proceedings of the european symposium, Bologna, Italy*, pages 640–641, 1991.
- [47] I. Hammer. The conservation in situ of the romanesque wall paintings of lambach. In *The conservation of wall paintings : proceedings / of a Symposium organized by the Courtauld institute of art and the Getty conservation institute*, 1987.
- [48] H. Valot. A propos des matériaux et de la restauration-dérestauration des peintures murales. *Les anciennes restaurations en peinture murale / Journées d'études de la SFIIC*, pages 33–45, 1993.
- [49] R.L. Feller. New solvent type varnishes. *Recent advances in conservation :*, pages 171–175, 1963.
- [50] R.L. Feller and N. Stolowand E.H. Jones. *On picture varnishes and their solvents*. The Press of Case Western Reserve University, 1971.
- [51] E. Borsook and J. Bouniort. La sauvegarde des peintures murales en italie de 1960 à 1993 : un bilan. *Rev. de l'art*, 1 :49–60, 1995.
- [52] G. Chiari. Treatment of adobe friezes in peru. In *3 rd International Symposium on Mudbrick (Adobe) Preservation*, 1980.
- [53] I. Hammer. Organique ou minéral ? problèmes de consolidation et de fixage des peintures murales. In *Produits synthétiques pour la conservation et la restauration des oeuvres d'art*, 1987.

- [54] B. Provenciali and P. Iazurlo. A method of controlling two mural paintings consolidants. In *Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*, 1995.
- [55] R.L. Feller and M.H. Wilt. *Evaluation of Cellulose Ethers*. Research in conservation - The Getty Conservation Institute, Marina del Rey, États-Unis, 1990.
- [56] R. Giorgi, L. Dei, M. Ceccato, C.V. Schettino, and P. Baglioni. Nanotechnologies for conservation of cultural heritage. *Langmuir*, 18 :8198–8203, 2002.
- [57] G. Botticelli, C. Danti, and S. Giovanni. Twenty years of barrium hydroxyde application on mural painting. methodology of application. In *In Icom 7 th triennial Meeting, Copenhagen*, 1984.
- [58] M. Matteini and A. Moles. Twenty years of application of barrium on mural painting ; fondamental and discussion of the methodology. In *In Icom 7 th triennial Meeting. Copenhagen*, 1984.
- [59] S. Small and M. Hebrard. La consolidation des peintures murales. essais d'évaluation des procédés actuels de consolidation en vue de leur utilisation en extérieur. Technical report, ICCROM, 1987.
- [60] E.M. Pye. The reassembly and treatment of roman wall plaster from house h, sidi khrebish, benghazi, libya. In *The Conservation of Wall Paintings in the UK, including Archaeological Aspects, IIC-UKG Conference*, 1976.
- [61] Z. Szabo. The conservation of adobe walls decorated with mural paintings and reliefs in peru. In *5th Triennial Meeting / ICOM Committee for Conservation*, 1978.
- [62] C. Sease. The case against using soluble nylon in conservation work. *Studies in Cons.*, 26 :102–110, 1981.
- [63] E. Denninger. Experiments on the consolidation of mural paintings. *Maltechnik*, 62 :65–68, 1956.
- [64] M. Brenzani. Le tecniche, la conservazione, il restauro delle pitture murali. In *Societa An. Tipografica Leonardo de Vinci, Citta Castello*, 38 and 72, 1935.
- [65] P. Bromblet, J.-D. Mertz V. Vergès-Belmin, and L. Leroux. Consolidation et hydrofugation de la pierre. Technical report, Dossier technique, Monumental 2002, revue scientifique et technique des monuments historiques, éditions du Patrimoine, 2002.
- [66] S. Bianchin, U. Casellato, M. Favaro, and P.A. Vigato. Painting technique and state of conservation of wall paintings at Qusayr Amra, Amman-Jordan. *J. Cult. Herit.*, 8(3) :289 – 293, 2007.
- [67] S. Marras, G. Pojana, R. Ganzerla, and A. Marcomini. Study and characterization of mural paintings from XIX Century in a noble Venetian (Italy) palace. *Microchem. J.*, 96(2) :397 – 405, 2010.
- [68] P. Ropret, S.A. Centeno, and P. Bukovec. Raman identification of yellow synthetic organic pigments in modern and contemporary paintings : Reference spectra and case studies. *Spectrochim. Acta Part A*, 69(2) :486 – 497, 2008.

- [69] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. J. H. Clark, and D. Anglos. Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6) :905 – 913, 2001.
- [70] Z.E. Papliaka, K.S. Andrikopoulos, and E.A. Varela. Study of the stability of a series of synthetic colorants applied with styrene-acrylic copolymer, widely used in contemporary paintings, concerning the effects of accelerated ageing. *J. Cult. Herit.*, 11(4) :381 – 391, 2010.
- [71] D. Bersani, G. Antonioli, P. Paolo Lottici, and A. Casoli. Raman microspectrometric investigation of wall paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma : a comparison between two artists of the 16th century. *Spectrochim. Acta Part A*, 59(10) :2409 – 2417, 2003.
- [72] P. Matteini, M. Camaiti, G. Agati, M.-A. Baldo, S. Muto, and M. Matteini. Discrimination of painting binders subjected to photo-ageing by using microspectrofluorometry coupled with deconvolution analysis. *J. Cult. Herit.*, 10(2) :198 – 205, 2009.
- [73] A. Claro, M.J. Melo, J.S. Seixas de Melo, K.J. van den Berg, A. Burnstock, M. Montague, and R. Newman. Identification of red colorants in van Gogh paintings and ancient Andean textiles by microspectrofluorimetry. *J. Cult. Herit.*, 11(1) :27 – 34, 2010.
- [74] A. Duran, M.C. Jimenez de Haro, J.L Perez-Rodriguez, M. L. Franquelo, L. K. Herrera, and A. Justo. Determination of pigments and binders in pompeian wall paintings using synchrotron radiation - High-resolution X-ray powder diffraction and conventional spectroscopy - chromatography. *Archaeom.*, 52(2) :286–307, 2010.
- [75] G. Gautier and M.P. Colombini. Ge-ms identification of proteins in wall painting samples : A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences. *Talanta*, 73(1) :95 – 102, 2007.
- [76] K.B. Kalinina, I. Bonaduce, M.P. Colombini, and I.S. Artemieva. An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto. *J. Cult. Herit.*, 57(0) :1491–1521, 2011.
- [77] M. Delhaye, F. Fillaux, J. Barbillat, D. Bougeard and P. Dhamelin court, and G. Buntix. Spectrométrie Raman. Technical report, Tech. Ing., 1999.
- [78] J.G. Grasselli, F. Walder, C. Petty, and G. Kemeny. Industrial applications of Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.*, 294(0) :207 – 210, 1993.
- [79] A. Perardi, A. Zoppi, and E. Castellucci. Micro-Raman spectroscopy for standard and in situ characterisation of painting materials. *J. Cult. Herit.*, 1, Supplement 1(0) :S269 – S272, 2000.
- [80] A. Perardi, L. Appolonia, and P. Mirti. Non-destructive in situ determination of pigments in 15th century wall paintings by Raman microscopy. *A. Chim. Acta*, 480(2) :317 – 325, 2003.
- [81] R. Bruder, V. Detalle, and C. Coupry. An example of the complementarity of laser-induced breakdown spectroscopy and raman microscopy for wall painting pigments analysis. *J. Raman Spectrosc.*, 38(7) :909–915, 2007.

- [82] M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio, and R.J.H. Clark. Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy. *J. Mol. Struct.*, 550-551(0) :191 – 198, 2000.
- [83] M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio, and R.J.H. Clark. Laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for analysis of pigments in polychromes. *J. Cult. Herit.*, 1, Supplement 1(0) :S297 – S302, 2000.
- [84] P. Colomban and A. Tournié. On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris. *J. Cult. Herit.*, 8(3) :242 – 256, 2007.
- [85] P. Colomban. On-site Raman identification and dating of ancient glasses : A review of procedures and tools. *J. Cult. Herit.*, 9, Supplement :e55 – e60, 2008.
- [86] R.J.H. Clark. Pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy. *J. Mol. Struct.*, 347(0) :417 – 427, 1995.
- [87] R.J.H. Clark and P.J. Gibbs. Analysis of 16th Century Qazwini Manuscripts by Raman Microscopy and Remote Laser Raman Microscopy. *J. Archae. Sci.*, 25(7) :621 – 629, 1998.
- [88] R.J.H. Clark. Raman microscopy : sensitive probe of pigments on manuscripts, paintings and other artefacts. *J. Mol. Struct.*, 480-481(0) :15 – 20, 1999.
- [89] E. Marengo, M.C. Liparota, E. Robotti, and M. Bobba. Multivariate calibration applied to the field of cultural heritage : Analysis of the pigments on the surface of a painting. *Anal. Chim. Acta*, 553(1-2) :111 – 122, 2005.
- [90] C. Vázquez, G. Custo, N. Barrio, J. Burucúa, S. Boeykens, and F. Marte. Inorganic pigment study of the San Pedro Gonzalez Telmo Sibyls using total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta Part B*, 65(9-10) :852 – 858, 2010.
- [91] C. Vázquez, A. Albornoz, A. Hajduk, D. Elkin, G. Custo, and A. Obrustky. Total reflection X-ray fluorescence and archaeometry : Application in the Argentinean cultural heritage. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(12) :1415 – 1419, 2008.
- [92] C. Roldán, J. Coll, and J. Ferrero. Edxrf analysis of blue pigments used in Valencian ceramics from the 14th century to modern times. *J. Cult. Herit.*, 7(2) :134 – 138, 2006.
- [93] A. Pitarch and I. Queralt. Energy dispersive x-ray fluorescence analysis of ancient coins : The case of greek silver drachmae from the emporion site in Spain. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 268(10) :1682 – 1685, 2010.
- [94] M. Ferretti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, E. Console, and P. Palaia. In situ study of the porticello bronzes by portable x-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12) :1512 – 1518, 2007.
- [95] L. Musílek, T. Cechák, and T. Trojek. X-ray fluorescence in investigations of cultural relics and archaeological finds. *App. Radiat. Isotopes*, 70(0) :1193–1202, 2011.
- [96] J.-J. Rousseau. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Masson, 1995.

- [97] M. Uda, A. Ishizaki, R. Satoh, K. Okada, Y. Nakajima, D. Yamashita, K. Ohashi, Y. Sakuraba, A. Shimono, and D. Kojima. Portable X-ray diffractometer equipped with XRF for archaeometry. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 239(1-2) :77 – 84, 2005.
- [98] A.M. Cuevas and H.P.Gravie. Portable energy dispersive X-ray fluorescence and X-ray diffraction and radiography system for archaeometry. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, 633(1) :72 – 78, 2011.
- [99] G.G. Rotondo, F.P. Romano, G. Pappalardo, L. Pappalardo, and F. Rizzo. Non-destructive characterization of fifty various species of pigments of archaeological and artistic interest by using the portable X-ray diffraction system of the LANDIS laboratory of Catania (Italy). *Microchem. J.*, 96(2) :252 – 258, 2010.
- [100] A. Moropoulou, A. Bakolas, and K. Bisbikou. Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochim. Acta*, 269-270(0) :779–795, 1995.
- [101] K. Leyssens, A. Adriaens, M.G. Dowsett, B. Schotte, I. Oloff, E. Pantos, A.M.T. Bell, and S.P. Thompson. Simultaneous in situ time resolved SR-XRD and corrosion potential analyses to monitor the corrosion on copper. *Electrochem. Com.*, 7(12) :1265 – 1270, 2005.
- [102] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B.G. Brunetti, and A. Sgamellotti. Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy. *J. Cult. Herit.*, 4 :303 – 308, 2003.
- [103] T. Miyoshi, M. Ikeya, S. Kinoshita, and T. Kushida. Laser-induced fluorescence of oil colours and its application to the identification of pigments in oil paintings. *Jap. J. Appl. Phys.*, 21 :1032–1036, 1982.
- [104] T. Miyoshi. Fluorescence from resins for oil painting under n2 laser excitation. *Jap. J. Appl. Phys.*, 29 :1727–1728, 1990.
- [105] D. Anglos, M. Solomidou, I. Zergioti, V. Zafropulos, T.G. Papazoglou, and C. Fotakis. Laser-induced fluorescence in artwork diagnostics : An application in pigment analysis. *Appl. Spectrosc.*, 50(10) :1331–1334, Oct 1996.
- [106] L. Pantani, G. Ballerini, G. Cecchi, H. Edner, D. Lognoli, T. Johansson, V. Raimondi, S. Svanberg, P. Tiano, L. Tomaselli, and P. Weibring. Experiments on stony monument monitoring by laser-induced fluorescence. *J. Cult. Herit.*, 1, Supplement 1(0) :S345 – S348, 2000.

Chapitre 2

LIBS et matériaux organiques

Ce chapitre a pour but de comprendre les avantages de la technique LIBS pour les applications présentées dans le premier chapitre. Nous développerons ici aussi les axes de recherche à suivre pour être capables d'identifier les matériaux organiques en LIBS. Après une présentation du principe et de l'historique de la méthode, la deuxième partie de ce chapitre s'orientera sur une étude bibliographique visant à identifier ces axes de recherche.

2.1 Spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS)

2.1.1 Historique

Comme bon nombre de techniques, la LIBS a été développée grâce à l'apparition des premiers lasers¹. Le premier faisceau laser a été réalisé le 16 mai 1960 par Theodore H. Maiman [2] sur la base des théories de Arthur L. Shawlow (1958) [3]. Il n'aura fallu attendre que 2 ans pour voir apparaître le premier plasma induit par laser. Ceci est l'œuvre de Brech et Cross [4] dans le cadre de tentatives d'ablations laser. Mais ce n'est qu'en 1963 qu'une équipe française a développé l'analyse spectroscopique de plasma induit par laser [5].

L'utilisation de la technique LIBS a peu évolué pendant les décennies suivantes. Il aura fallu attendre l'émergence et la stabilisation des lasers Nd :YAG [6] pour voir de nombreuses avancées significatives. Tout d'abord, le développement d'une instrumentation portable au début des années 90 a permis des analyses sur sites dans des domaines variés [7, 8]. Une autre évolution de la LIBS réside en l'utilisation d'un double-pulse laser. Cette technique a été utilisée pour la première fois en 1996 pour l'analyse sous l'eau [9–11]. Aussi, dès 1998, l'utilisation du spectromètre à échelle dans le cadre d'analyses LIBS a permis une meilleure résolution des spectres obtenus [12–14].

1. Le lecteur voulant plus de détails sur l'histoire de la technique LIBS pourra se référer à [1]

2.1.2 Applications

De nombreuses applications ont ainsi émergé dans des domaines très variés : nous citerons ici quelques exemples, la liste suivante étant loin d'être exhaustive.

- l'exploration spatiale [15–25]
- l'industrie nucléaire [26–31]
- la métallurgie [32–36]
- l'environnement [8, 37–47]
- la géologie [48–55]
- l'analyse d'aérosols [56–60]

La technique LIBS est aujourd'hui encore très étudiée, tant au niveau théorique que sur les applications possibles [61–64]. Ces développements s'appuient sur les nombreux avantages de la technique LIBS :

- analyses multiélémentaires : la LIBS est capable de détecter en un seul tir tous les éléments du tableau de Mendeleiev.
- analyses à distance : la LIBS permet une analyse à distance, pouvant aller en fonction du système optique jusqu'à plusieurs centaines de mètres
- analyses résolues en profondeur : la LIBS permet la caractérisation de matériaux multicouches par creusement de la surface dû à des tirs répétés
- analyses rapides et sans préparation d'échantillons
- analyses sur tous types de matériaux, y compris à l'état liquide ou gazeux.

Ces avantages sont tout à fait transposables à l'analyse des matériaux organiques et minéraux pour le tri des déchets et à la caractérisation des peintures murales pour la conservation du patrimoine. L'aspect élémentaire de cette technique semble adapté à la détection des matières minérales (métaux lourds pour le tri des plastiques et pigments pour la conservation des peintures murales). Ces deux applications ont en particulier besoin d'une technique d'analyse rapide, à distance et multiélémentaires pour détecter les parties minérales et organiques des objets à étudier (cf chap 1).

Avant de dresser un état des lieux des études réalisées en LIBS pour ces deux applications, il convient d'explicitier plus avant le principe de cette technique.

2.1.3 Principe

Dans la technique LIBS², une impulsion laser est focalisée sur l'échantillon à analyser. Ceci a pour effet d'ablater la matière et de créer un plasma qui s'étend au-dessus de la surface

2. Le principe de la technique est déjà amplement détaillé dans des références telles que [1, 65]

de l'échantillon. L'émission de ce plasma est ensuite détectée par spectroscopie.

a) Apport de l'énergie laser

- **Interactions laser-matière** La technique LIBS repose sur diverses interactions laser-matière [66, 67]. Ces interactions sont encore largement étudiées, en particulier dans le but de s'affranchir des effets de matrice lors d'analyses quantitatives en LIBS [68].

Dans le cadre de ce manuscrit, nous décrirons ces interactions chronologiquement lors d'une analyse. Il convient de noter que les phénomènes présentés ici sont typiques d'une ablation laser en régime nanoseconde, ce qui est le cas des systèmes utilisés dans le cadre de cette thèse.

- **Interactions laser-échantillon** L'impulsion laser est focalisée sur l'échantillon. L'énergie incidente est absorbée par le matériau, induisant un fort échauffement de celui-ci. Toute la chaleur n'ayant pas le temps d'être évacuée par conduction thermique, ceci conduit à la fusion puis à la vaporisation de la matière dans un temps très court. La vapeur résultante s'étend au-dessus du matériau, comprimant le gaz ambiant et engendrant une onde de choc.

Ces interactions laissent un cratère à la surface de l'échantillon (dans le cadre d'échantillon solide) dont les dimensions dépendent du type de laser utilisé et des caractéristiques du matériau (de quelques μm^3 de volume dans le cas général). Ainsi, les propriétés thermophysiques du matériau, la longueur d'onde du laser ou encore l'éclairement (en $W.cm^{-2}$) vont faire varier non seulement les dimensions du cratère, mais aussi les caractéristiques du plasma induit. Ceci est un des phénomènes qui peuvent expliquer les effets de matrice.

- **Interactions laser-vapeur** L'impulsion laser continue quelques ns après la vaporisation de la matière. Ainsi, les électrons libres présents dans la vapeur sont accélérés par absorption des photons laser. Il s'agit de l'effet Bremsstrahlung inverse. Ceci induit une faculté d'ionisation plus forte de ces électrons, créant ainsi d'autres électrons libres. Ce phénomène va ainsi augmenter le coefficient d'absorption de la vapeur par une densité électronique N_e de plus en plus forte, engendrant un échauffement rapide. Cette avalanche électronique va conduire à la création d'un plasma, gaz chaud globalement neutre, mais constitué d'atomes, d'ions et d'électrons.

- **Interactions laser-plasma** La densité électronique est ici tellement grande que le plasma est partiellement ou totalement opaque au faisceau laser. Ainsi, le matériau analysé ne reçoit plus ou peu d'énergie laser, et l'apport de matière de l'échantillon analysé diminue ou s'arrête. De plus, l'énergie laser excite les atomes et les ions présents dans le plasma.

b) Expansion et refroidissement du plasma

- **Émissions du plasma** Après la fin de l'impulsion laser, le plasma continue de s'étendre tout en se refroidissant. Ainsi, il émet un rayonnement électromagnétique dû à divers phénomènes.

Une partie du rayonnement est continue. Elle est due à deux processus ; tout d'abord, le rayonnement dû à l'effet Bremsstrahlung, qui est issu du freinage des électrons au voisinage d'un ion ou d'un atome. Le second processus est constitué des recombinaisons radiatives, qui correspondent aux captures d'électrons par des ions.

Une seconde partie du rayonnement émis l'est sous la forme d'un spectre de raies ; les atomes et les ions se désexcitent, émettant une lumière dont la longueur d'onde est caractéristique de la transition électronique mise en cause. Cette contribution est bien sûr celle qui nous intéresse dans le cadre de la méthode LIBS, puisqu'elle permet d'identifier les éléments présents dans le plasma, et donc dans le matériau analysé (à condition que l'ablation soit congruente, c'est-à-dire que les éléments présents dans le plasma soient les mêmes que ceux du matériau. Ceci est le cas en LIBS).

- **Équilibre thermodynamique local (ETL)** La description fondamentale des phénomènes d'émission du plasma qui va suivre est valable si le plasma est à l'équilibre thermodynamique local (ETL), c'est-à-dire que toutes les températures (atomiques, électroniques, moléculaires...) sont localement égales. Cette condition est en général acceptée en LIBS lorsque la relation 2.1 est vérifiée [65, 69] ;

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \text{cm}^{-3} \quad (2.1)$$

avec N_e la densité électronique du plasma, T la température du plasma et ΔE la différence d'énergie entre les niveaux de transition.

L'équation de Boltzmann décrit la densité de population d'un niveau d'énergie excité N_j^z en fonction de la température T du plasma [64].

$$\frac{N_j^z}{N^z} = g_j \frac{e^{-\frac{E_j^z}{kT}}}{U_z(T)} \quad (2.2)$$

avec N^z la population globale sur tous les niveaux de l'atome, E_j^z et g_j l'énergie et la dégénérescence du niveau j , k la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$), Z est le niveau d'ionisation de l'atome ($Z = 0$ pour l'atome neutre, $Z = 1$ pour l'atome 1 fois ionisé...) et $U_z(T)$ la fonction de partition, décrivant les populations possibles des différents niveaux j , telle que :

$$U_z(T) = \sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (2.3)$$

À partir de cette dernière équation, il est possible de décrire l'intensité d'émission d'une espèce S selon la relation suivante ;

$$I_{i \rightarrow j}^S = f(\lambda_{ij}) C_S N_0 g_j A_{ij} \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{U_z(T)} \quad (2.4)$$

avec $I_{i \rightarrow j}^S$ l'intensité de la raie correspondant à la transition $i \rightarrow j$, $f(\lambda_{ij})$ l'efficacité du système de collection pour la longueur d'onde λ_{ij} correspondante, C_x la concentration en l'élément x considéré, N_0 le nombre de particules présentes dans le plasma et A_{ij} la probabilité de transition spontanée entre les niveaux i et j .

Finalement, il apparait que l'intensité d'une raie, au-delà du système de collection utilisé, est corrélée à la concentration du plasma en l'espèce considérée ainsi qu'à la température du plasma. Le nombre d'atomes de l'espèce considérée dans le plasma est donc retranscrit dans l'intensité de la raie d'émission correspondante.

L'équation de Saha 2.5 permet quant à elle de décrire la distribution entre les différentes espèces d'un même élément, et donc la composition chimique du plasma en cette espèce.

$$\frac{N_e N^z}{N^{z-1}} = \frac{2U_z(T)}{U_{z-1}(T)} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{kT}} \quad (2.5)$$

avec E_∞^{z-1} l'énergie d'ionisation du plus faible niveau d'ionisation et ΔE_∞^{z-1} la correction de cette énergie d'ionisation.

Cette dernière équation montre que l'utilisation d'une seule raie, atomique ou ionique, suffit à obtenir une information quantitative. Ainsi, la LIBS est une technique d'analyse qualitative, mais aussi quantitative.

Cependant, plusieurs limitations existent à l'analyse quantitative en LIBS. Les phénomènes d'auto-absorption peuvent par exemple poser problème. Il s'agit de l'absorption des photons incidents du plasma chaud (cœur du plasma) par les atomes du plasma froid (périphérie). Ces atomes sont excités par ces collisions, et se désexcitent en émettant un photon dans toutes les directions de l'espace. Ceci a pour effet un creusement du sommet des raies du spectre impliquées. Ce phénomène peut être évité grâce à un choix judicieux des raies utilisées.

Enfin, la principale limitation réside dans les effets de matrice. En effet, un élément présent en même concentration dans 2 échantillons différents ne donnera pas le même signal. Ceci est dû à de nombreux phénomènes (propriétés thermophysiques du matériau, énergie et longueur d'onde d'émission du laser...).

- Signaux moléculaires [70] En fin de vie du plasma, les atomes se recombinent pour former des molécules. Ces molécules, de par la température, atteignent des états électroniques excités [71, 72]. L'abaissement de la température induit une désexcitation et une diminution

des mouvements moléculaires, entraînant des transitions de niveaux électroniques excités vers des niveaux de plus faibles énergies. Ceci s'accompagne de rayonnements caractéristiques des transitions mises en jeu.

TABLEAU 2.1 – Bandes moléculaires communément observées en LIBS. Les données sont issues de [73]. À ces bandes viennent s'ajouter celles N_2^+ et de N_2 .

Espèces moléculaires	Système	Transitions électroniques	Transitions vibrationnelles	Longueur d'onde
C_2	Swan	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	(0,0)	516.5
			(1,1)	512.9
			(2,2)	509.8
CN	Violet	$B^2\Sigma^+ - X^3\Sigma^+$	(0,0)	388.3
			(1,1)	387.1
			(2,2)	386.2
			(3,3)	385.5
			(4,4)	385.1
			(3,2)	358.4
			(2,1)	358.6
(1,0)	359.0			

Seules certaines bandes moléculaires sont visibles dans les spectres LIBS communément utilisés (du proche UV au proche IR) [74]. Elles sont référencées dans le tableau 2.1. D'autres bandes moléculaires ont été ponctuellement utilisées, en fonction des conditions expérimentales. Par exemple, des bandes correspondantes à des molécules CCl ou CH ont été observées par Locke et *al.* [75].

Dans le domaine spectral considéré (proche UV jusqu'à proche IR), la plupart des molécules présentent un groupe de bandes, tel qu'observé en figure 2.1

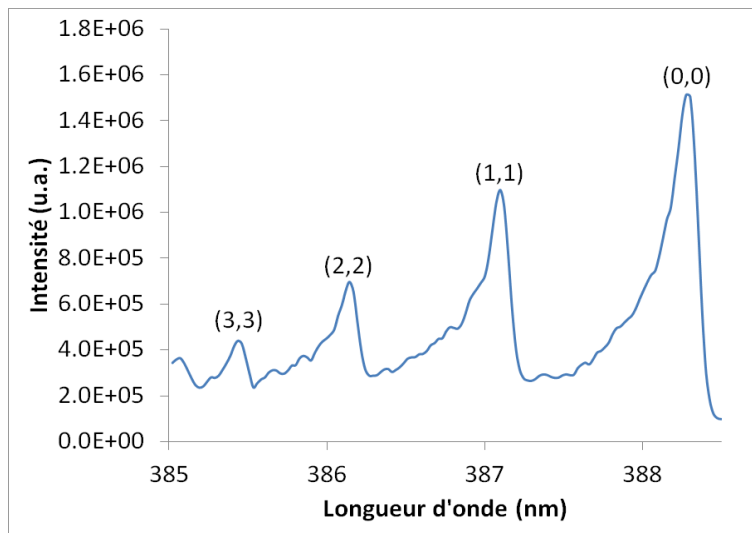


FIGURE 2.1 – Bandes moléculaires CN. Les annotations (0,0), (1,1), ... indiquent que ces transitions électroniques se font en gardant le même niveau vibrationnel

Toutes ces bandes correspondent à une transition électronique de la molécule. Lorsqu'elle se désexcite, les règles de sélection issues de la mécanique quantique lui permettent d'atteindre divers états vibrationnels de l'état électronique d'arrivée (donc de moindre énergie). Ainsi, les bandes moléculaires visibles dans ces groupements représentent les différents états vibrationnels d'arrivée accessibles en fonction des états vibrationnels de départ. De plus, chaque bande visible peut être résolue pour obtenir les différents niveaux rotationnels correspondants. Ces transitions sont schématisées dans la figure 2.2.

Les bandes moléculaires sont donc issues de désexcitations électroniques, vibrationnelles et rotationnelles des molécules présentes dans le plasma. Les transitions mettant en jeu ces trois composantes sont dites rovibroniques (cf figure 2.3). L'énergie de transition de ces états rovibroniques E_T peut s'exprimer par ;

$$E_T = E_e + E_v + E_r \quad (2.6)$$

Avec E_e l'énergie correspondant à la transition électronique mise en jeu, E_v l'énergie de la transition vibrationnelle et E_r l'énergie de transition rotationnelle. En spectroscopie, la relation 2.6 s'exprime généralement :

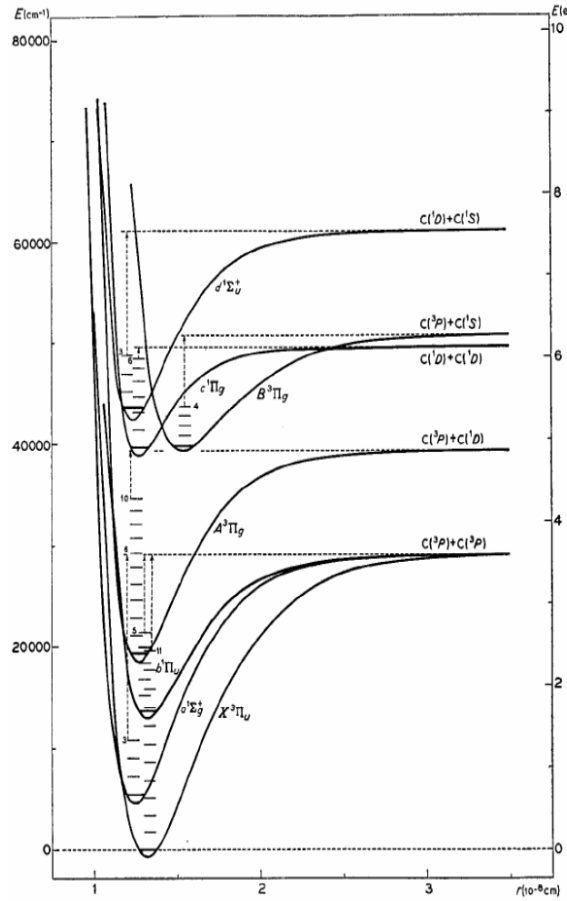


FIGURE 2.2 – Exemple de transitions électroniques pour la molécule de C_2 . Chaque puits de potentiel correspond à un état électronique, partagé en états vibrationnels symbolisés par les paliers. Cette figure est issue de [77]

$$S_n = T_e(n) + G(v) + F(J)(cm^{-1}) \quad (2.7)$$

avec $T_e(n) = E_e/hc$, $G(v) = E_v/hc$ et $F(J) = E_r/hc$ respectivement les énergies de transitions électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Les grandeurs n , v et J sont les nombres quantiques respectivement électronique, vibrationnel et rotationnel.

Aspect fondamental En ce qui concerne l'aspect fondamental de l'émission des bandes moléculaires, il a été traité à plusieurs reprises dans le cadre de la spectrométrie d'émission d'objets stellaires tels que les comètes [78] ou dans le cadre de l'étude des plasmas froids [79].

Au cours de sa thèse, G. Bontemps-Faure a explicité l'expression de l'intensité des raies moléculaires en émettant 4 hypothèses [79] ;

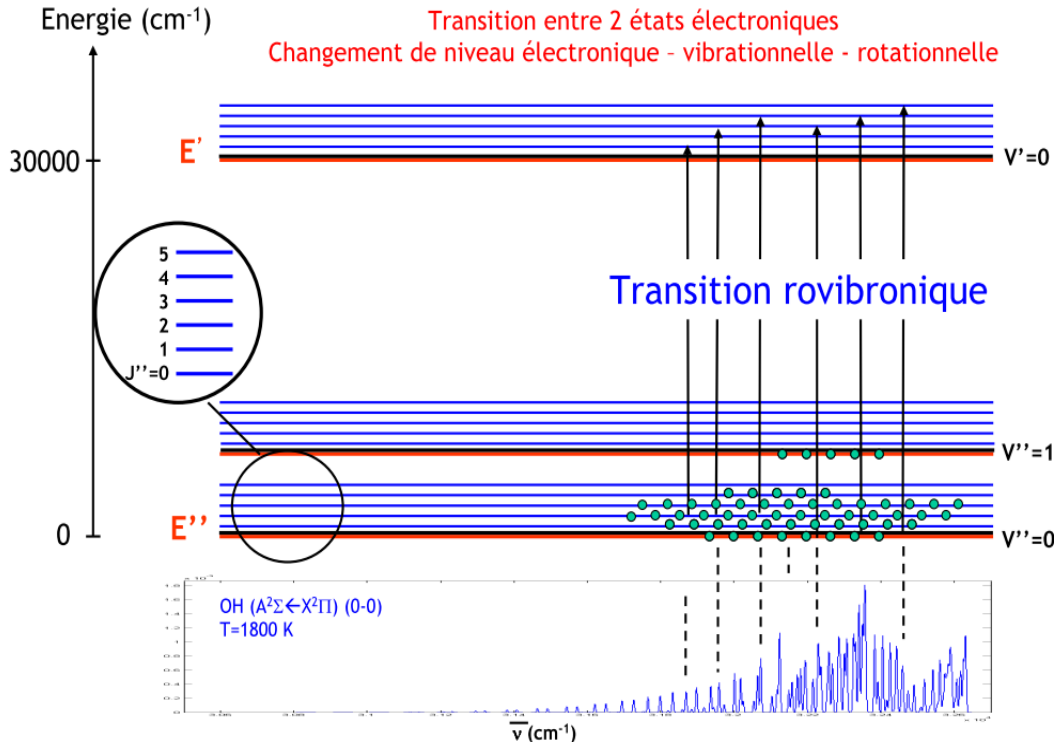


FIGURE 2.3 – Transitions rovibroniques. Exemple du spectre d'absorption de la molécule diatomique OH. Schéma issu de [77]

- l'approximation de Born-Oppenheimer négligeant le mouvement des noyaux comparé à celui des électrons, permettant de travailler sur les comportements des orbitales électroniques à distance internucléaire fixe,

- le principe de Franck-Condon : les transitions électroniques ont lieu beaucoup plus rapidement que les transition vibrationnelles, ce qui implique que les transitions vibrationnelles les plus probables sont celles qui ont lieu à même distance internucléaire (cf figure 2.4),

- une distribution de Boltzmann sur les niveaux vibrationnels et rotationnels. Ces distributions peuvent donc s'écrire ;

$$N_{e,v} = N_e \frac{e^{-\frac{hcG(v)}{kT_v}}}{Q_v} \quad (2.8)$$

pour la distribution sur les niveaux vibrationnels, avec N_e la population totale sur le niveau électronique considéré, T_v la température vibrationnelle et Q_v la fonction de partition de vibration de l'état électronique e et ;

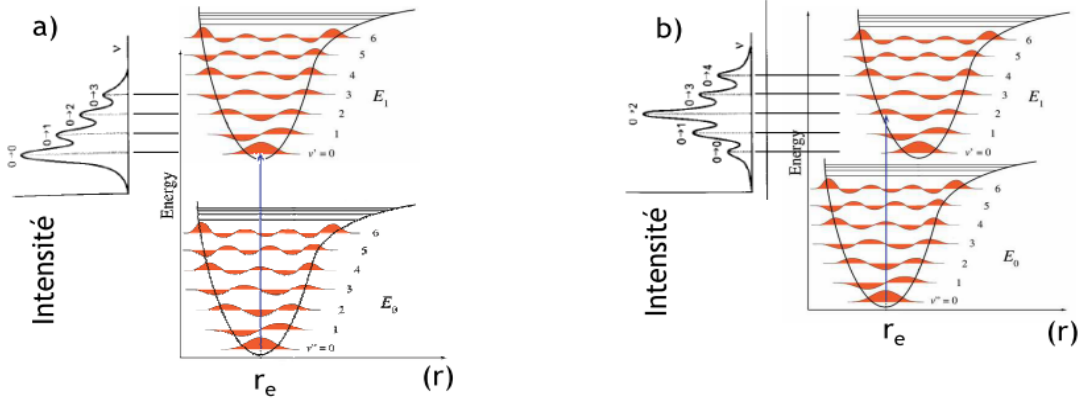


FIGURE 2.4 – Principe de Franck-Condon ; les transitions les plus probables sont celles se déroulant à distance internucléaire (r) fixe. Schéma issu de [77]

$$N_{e,v,J} = N_{e,v}(2J + 1)\phi_p \frac{e^{-\frac{hcF(J)}{kT_r}}}{Q_r} \quad (2.9)$$

pour la distribution sur les niveaux rotationnels, avec $N_{e,v}$ la population totale sur le niveau vibrationnel considéré, ϕ_p la répartition des populations sur deux niveaux issus d'un dédoublement Λ , T_r la température vibrationnelle et Q_r la fonction de partition de rotation de l'état vibrationnel v .

- et une désexcitation vers des niveaux de plus faible énergie uniquement radiative.

En se basant sur ces 4 hypothèses et pour une transition d'un niveau rovibronique (e',v',J') à un autre niveau (e'',v'',J''), l'intensité de la raie correspondante peut s'écrire ;

$$I_{e'',v'',J''}^{e',v',J'} = C\nu N_{e'}(2J + 1)\phi_p A_{e'',v'',J''}^{e',v',J'} \frac{e^{-\frac{hcF(J)}{kT_r}}}{Q_r} \frac{e^{-\frac{hcG(v)}{kT_v}}}{Q_v} \quad (2.10)$$

avec C constante, ν le nombre d'onde (en cm^{-1}) de la transition, $N_{e'}$ la population sur le niveau électronique de départ et $A_{e'',v'',J''}^{e',v',J'}$ le coefficient d'Einstein d'émission spontanée pour cette transition.

Finalement, l'intensité d'une raie moléculaire dépend donc des températures vibrationnelle et rotationnelle, de la longueur d'onde de la transition et de la population sur le niveau de départ, donc directement de la concentration de cette espèce dans le plasma.

c) Résumé du comportement temporel de l'émission plasma

Les différentes émissions en fonction du délai après l'impulsion laser sont schématisées sur la figure 2.5. Les contributions continues, ioniques, atomiques et moléculaires sont ainsi bien visibles.

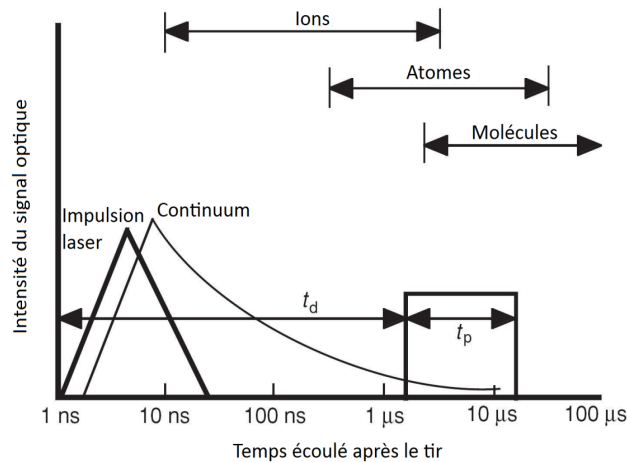


FIGURE 2.5 – Résolution temporelle de l'émission du plasma. t_p correspond à la porte et t_d au délai. Schéma issu de [65]

Ce comportement temporel est régulièrement admis dans la littérature. Cependant, la formation des molécules dans le plasma reste encore méconnue et fait l'objet d'une partie de cette thèse. Nous y reviendrons plus loin dans ce document (cf chap 5).

2.1.4 Appareillage

La technique LIBS nécessite l'emploi d'un laser pulsé pour générer le plasma et d'un spectromètre pour recueillir son émission. Le schéma de principe de la technique LIBS est donné en figure 2.6 ;

Les composantes varient d'un système à un autre. En effet, le laser ou encore le spectromètre utilisés peuvent être différents. Ceci peut induire des problèmes de reproductibilité des résultats par différents organismes. C'est pourquoi le CRITT a fait le choix d'utiliser un système commercial, afin que les résultats obtenus puissent être reproduits par d'autres organismes (industriels ou laboratoires de recherche).

Un système LIBS permet donc finalement d'obtenir des informations élémentaires sur les espèces émettant dans le plasma. À titre d'exemple, la figure 2.7 présente le spectre LIBS

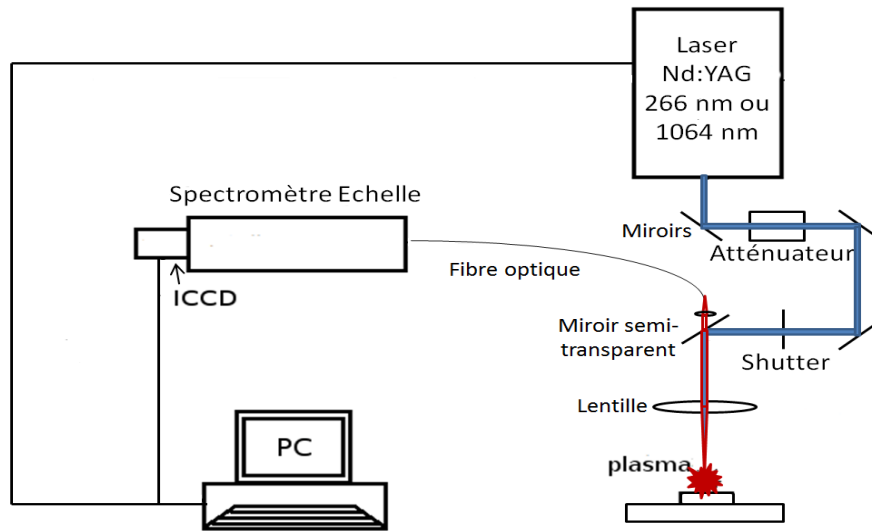


FIGURE 2.6 – Exemple d’appareillage LIBS. Ce système est celui utilisé dans la chapitre 3 du présent manuscrit

obtenu sur une peinture au cinabre (HgS) mélangé à de l’huile de lin. Les raies d’émission correspondant à la désexcitation électronique du mercure sont facilement identifiables. Cet élément est caractéristique du cinabre (ou du vermillon, qui est le pigment synthétique du cinabre) et permet donc de différencier le cinabre des autres pigments rouges. D’autres raies peuvent être identifiées telles que le calcium, le potassium, l’oxygène ou certaines bandes moléculaires présentées dans le tableau 2.1.

Maintenant le principe de la technique LIBS explicité, la deuxième partie de ce chapitre va se concentrer sur une étude bibliographique de la technique LIBS appliquée au tri des plastiques ou à la conservation des peintures murales.

2.2 La LIBS pour le tri des plastiques et la conservation du patrimoine

Les matériaux plastiques et les peintures murales sont composés d’une partie minérale et d’une partie organique. Nous traiterons donc séparément l’analyse par LIBS de ces deux types de matériaux.

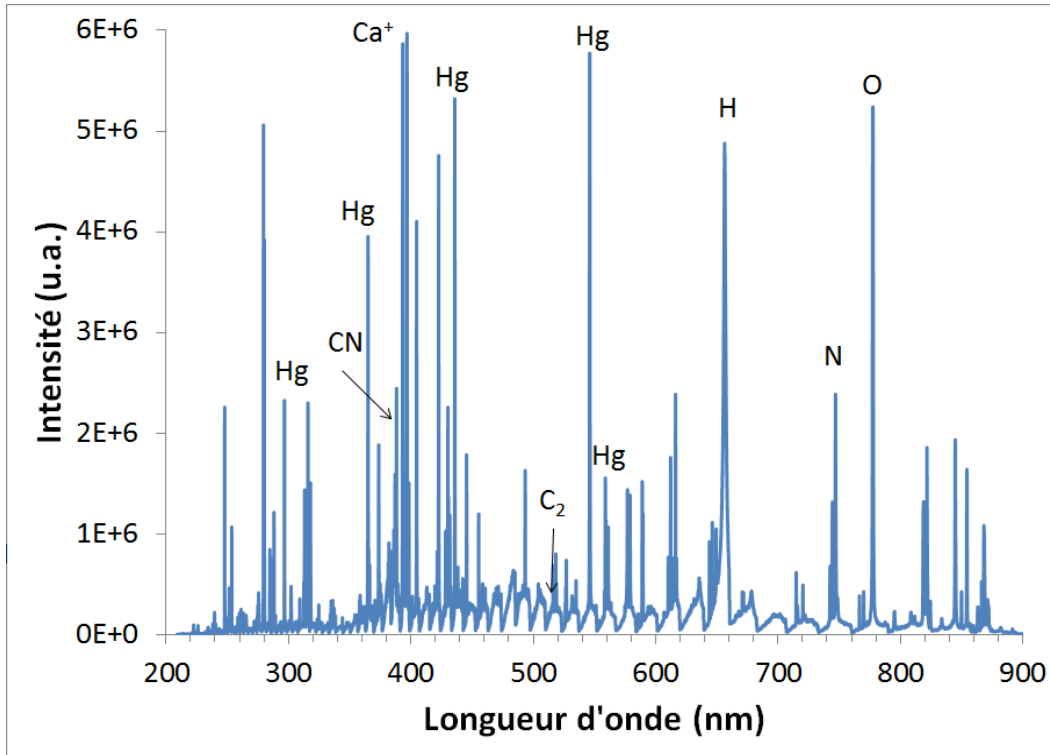


FIGURE 2.7 – Spectre de référence obtenu sur la plaquette de cinabre mélangé à l’huile de lin

2.2.1 Identification de la matrice minérale

L’analyse de matières minérales par LIBS prend une grande place dans le cadre de la conservation des peintures murales. En effet, le caractère multiélémentaire de la LIBS en fait une technique parfaite pour étudier les pigments utilisés en peinture. En fonction de la couleur de la peinture étudiée et des éléments présents dans la couche picturale, il est ainsi possible de caractériser ces pigments. Par exemple, une peinture rouge riche en mercure (Hg) est caractéristique d’une peinture au cinabre (ou vermillon, pigment synthétique du cinabre, HgS). Cette particularité a été largement utilisée dans le cadre d’analyses de pigments [80–86].

De la même manière, la technique LIBS a permis l’analyse de divers additifs présents dans des matières plastiques. En particulier, Fink et *al.* ont tenté de quantifier certains éléments caractéristiques d’additifs courants (Ti, Sb, Zn, Sn, Al, Cd, Cr, Pb) [87, 88] en laboratoire et sur chaîne de tri. Stepputat et Noll ont eux quantifié les éléments soumis à la législation RoHS (Pb, Hg, Cr, Cd, Br) directement sur chaîne de tri [89]. Enfin, Radivojevic et *al.* ont comparés plusieurs raies de brome pour la quantification de retardateurs de flamme bromés dans des pièces plastiques. [90].

Ainsi, la technique LIBS permet déjà l’identification de certains pigments minéraux via

l'analyse élémentaire couplée à la couleur de la peinture étudiée. Afin d'obtenir l'information complète sur les matériaux étudiés dans cette thèse, il est maintenant nécessaire de se pencher sur la détection des matériaux organiques.

2.2.2 Identification de matériaux organiques

La technique LIBS a déjà plusieurs fois été utilisée pour identifier certains types de polymères (chargés ou non). Cependant, les polymères ne sont pas les seules molécules organiques à avoir fait l'objet d'analyses LIBS. Quelle que soit la molécule organique analysée, la problématique reste bien souvent la même ; différencier des matériaux aux compositions élémentaires similaires (C, H, O, N). Leur identification passe non plus par de l'analyse qualitative liée à la présence d'éléments caractéristiques (sauf dans le cas d'atomes spécifiques dans la chaîne carbonée), mais par des analyses semi-quantitatives prenant en compte les intensités relatives des différentes raies. Ce paragraphe vise donc à lister et évaluer les méthodes de traitements de données utilisées pour la discrimination des matériaux organiques en LIBS.

a) Traitements directs de raies

- **Atomes spécifiques** La présence de signaux d'atomes spécifiques permet de discriminer par exemple des pigments entre eux (cf 2.2.1). Ce type de traitement qualitatif a déjà permis l'identification de certains types de matériaux organiques [57].

En effet, certains matériaux organiques présentent dans leur structure des atomes spécifiques. Le PVC $((C_2H_3Cl)_n)$ présente en effet des atomes de chlore et le PTFE $((C_2F_4)_n)$ présente des atomes de fluor. Ces polymères ont été analysés en LIBS par Sattmann et *al.* [91] pour le PVC et par Rusak et *al.* [92] pour le PTFE.

Sattmann et *al.* ont pu différencier le PVC des autres polymères analysés (PE, PP et PET) par la présence de chlore. Rusak et *al.* ont pu observer la profondeur de diffusion d'une couche de naphthalène sur un échantillon de PTFE par des rapports de raies incluant des transitions du fluor. Ces résultats sont présentés en figure 2.8.

La figure 2.8(a) présente la différenciation du PVC via le rapport signal sur bruit de la raie Cl à 725.66nm. La Fig.2.8(b) montre la variation du rapport de raie de différents éléments (dont le fluor) sur une raie d'hélium en fonction de la profondeur d'ablation (ces expériences se déroulent sous atmosphère d'hélium). On remarque ici que le signal du fluor augmente avec la profondeur. Ceci correspond à la transition de la couche de naphthalène au PTFE.

Kaski et *al.* ont aussi pu différencier des composés organiques présentant du chlore et du brome en utilisant les ratios Cl/C et Br/C dans la région du V-UV (Vacuum-Ultraviolet) afin de travailler sur les raies les plus intenses de ces éléments (situées dans l'UV) tout en s'affranchissant de l'absorption de l'air dans ce domaine de longueurs d'onde [93].

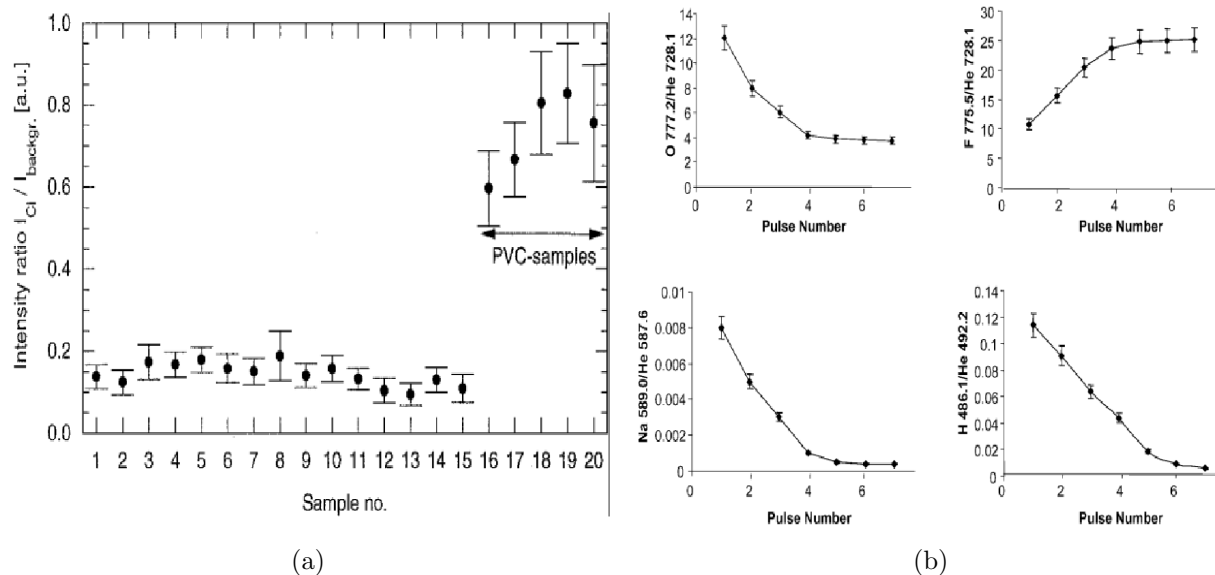


FIGURE 2.8 – Différenciation de certains polymères et autres matériaux organiques à l’aide des raies de chlore et de fluor. Le graphe de la Fig.2.8(a) est issu de [91] et celui de la Fig.2.8(b) est issu de [92]

D’autres atomes spécifiques devraient permettre de séparer certaines familles de polymères tels que le soufre ou le silicium (pour le PPS (Polysulfure de phénylène) ou le PdMS (Polydiméthyl siloxane) par exemple). Cependant, ces atomes peuvent être très présents via certains additifs.

Pour les polymères usuels, les signaux de chlore et de fluor permettent d’identifier deux familles de polymères, le PVC et le PTFE. Certains matériaux organiques peuvent donc être identifiés par de simples traitements qualitatifs.

- Rapports de raies Les rapports de raies sont parmi les traitements les plus communément utilisés en LIBS. Ils permettent en théorie de comparer les intensités de raies des polymères tout en s’affranchissant des variations du signal d’un tir à l’autre (variations d’énergie laser...). Ces rapports se font sur les raies correspondant aux éléments organiques (C, H, O, N) et sur les bandes moléculaires C_2 et CN.

Divers rapports ont été utilisés : C/H ou H/C [91, 94–97], C_2/C , C_2/N [63, 95, 98]... Lopez-Moreno et al ont aussi développé un protocole d’identification d’explosifs par rapports de raies successifs pour un système LIBS portable [99].

Dans les premières publications sur l’analyse LIBS de matériaux organiques, seules les raies atomiques étaient prises en compte. En effet, les auteurs émettaient l’hypothèse que l’énergie utilisée dans l’ablation laser atomisait et ionisait toute la matière. Ainsi, toute l’information moléculaire recueillie serait issue de recombinaisons dans le plasma, et non de la matière elle-même. Cette hypothèse correspond bien à la forme de la Fig.2.5.

Plusieurs tentatives de différenciation ont été réalisées via ce traitement. Les polymères concernés sont variés : les polyoléfines (PE (HDPE, LDPE) et PP), les PS, les PET, les PVC ou encore les PC. Si des auteurs semblent être parvenus à des différenciations [91, 95, 96], un problème récurrent est celui du nombre d'échantillons analysés. Seuls quelques échantillons de chaque famille peuvent être départagés. En travaillant sur des substances explosives apposées sur un support d'aluminium, Lazic *et al.* ont mis en évidence la non-uniformité des matériaux organiques pour expliquer la difficulté de leur classification en LIBS [63].

Plusieurs auteurs ont utilisé par la suite l'information moléculaire en plus de l'information atomique. L'hypothèse utilisée ici est que les bandes moléculaires présentes dans le plasma peuvent être issues de recombinaisons, mais aussi de l'ablation de groupements depuis le matériau analysé. Nous reviendrons sur cette hypothèse plus loin dans ce document (cf chap 5).

Sur de nombreux échantillons, certains auteurs sont parvenus à différencier des matériaux organiques aliphatiques de matériaux organiques aromatiques [98, 100] en utilisant des rapports incluant les bandes C₂ (Fig.2.9). Ceci impliquerait en effet qu'une partie de l'information moléculaire soit issue du matériau.

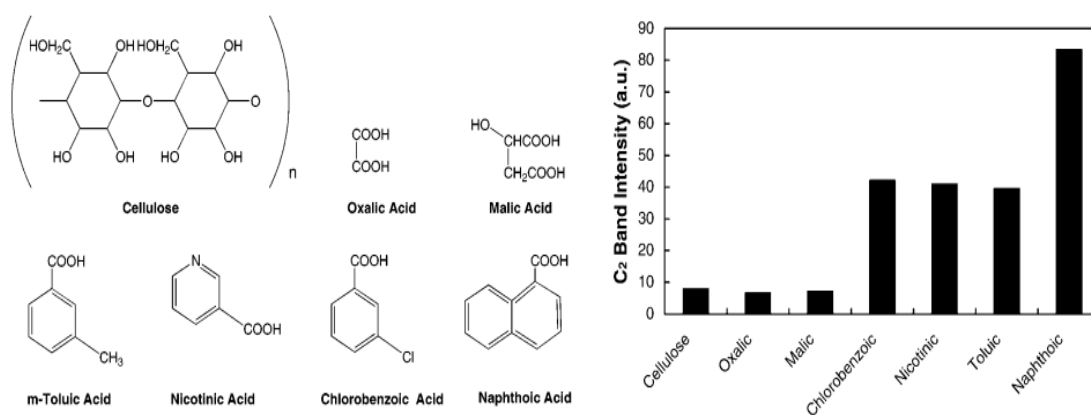


FIGURE 2.9 – Résultats obtenus par St-Onge *et al.* [100] sur la différenciation de matériaux organiques aromatiques et aliphatiques

Jasik *et al.* ont pu comparer les rapports théoriques et mesurés du soufre et du carbone dans deux échantillons de PE de référence contenant un pourcentage massique de soufre

connu [101]. Ces expériences ont donné un bon accord entre les deux rapports, et ont eu lieu dans le V-UV. La détection dans l'ultraviolet permet de détecter les raies principales de nombreux éléments (soufre, chlore, brome...) mais ce domaine du spectre est fortement absorbé par l'air. Pour cela, les mesures se font à basse pression. Ces conditions expérimentales améliorent la précision et la reproductibilité des mesures.

De Lucia et Gottfried ont comparé les intensités de signaux atomiques et moléculaires par rapport aux concentrations molaires des échantillons analysés afin de discuter de la classification de molécules organiques riches en azote par ACP (voir paragraphe suivant) [102].

Les rapports de raies permettent donc de séparer certains types de polymères et autres matériaux organiques, en particulier les aliphatiques et les aromatiques.

b) Analyses multivariées

Des techniques chimiométriques³ ont aussi été utilisées pour la discrimination des matériaux organiques en LIBS. Ces techniques, aussi appelées multivariées, permettent d'établir des corrélations sur un grand nombre de variables descriptives et à prédire.

- Réseaux neuronaux Les réseaux neuronaux font partie, avec les rapports de raies, des traitements de données les plus usités pour l'identification des polymères en LIBS [91].

Les réseaux neuronaux artificiels mettent en œuvre l'apprentissage par l'expérience et tentent d'imiter le fonctionnement des neurones biologiques. Ils sont basés sur des réseaux fortement connectés de processeurs élémentaires fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit.

Chaque processeur élémentaire est considéré comme un neurone artificiel (Fig.2.10). Il reçoit un nombre variable d'entrées en provenance de neurones en amont. À chacune de ces entrées est associé un poids w abréviation de weight (poids en anglais) représentatif de la force de la connexion. Chaque processeur élémentaire est doté d'une sortie unique, qui se ramifie ensuite pour alimenter un nombre variable de neurones en aval.

Deux phases peuvent être distinguées. La première est le calcul de la somme pondérée des entrées. À partir de cette valeur, une fonction d'activation calcule la valeur de l'état du neurone et la compare à la valeur du seuil d'activation. Si la valeur de l'état du neurone dépasse le seuil, la valeur sera alors transmise aux neurones en aval.

Pour former un réseau, ces neurones artificiels doivent être assemblés. Il existe différents types d'assemblage, tels que le réseau multicouche, le réseau à connexions locales, à connexions récurrentes ou encore à connexion complète; le plus fréquent étant le réseau multicouche (Fig.2.11).

3. Pour plus de renseignements sur analyses multivariées, le lecteur pourra se référer par exemple aux ouvrages [103-105]

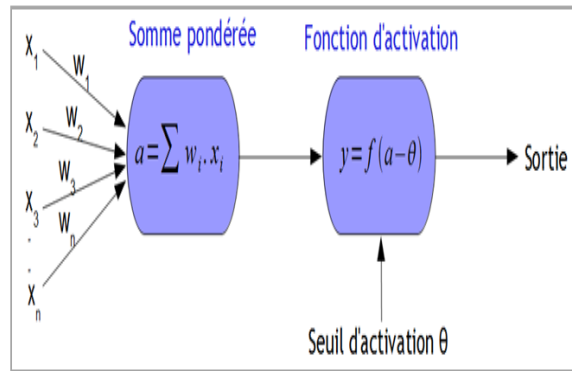


FIGURE 2.10 – Fonctionnement d'un neurone artificiel

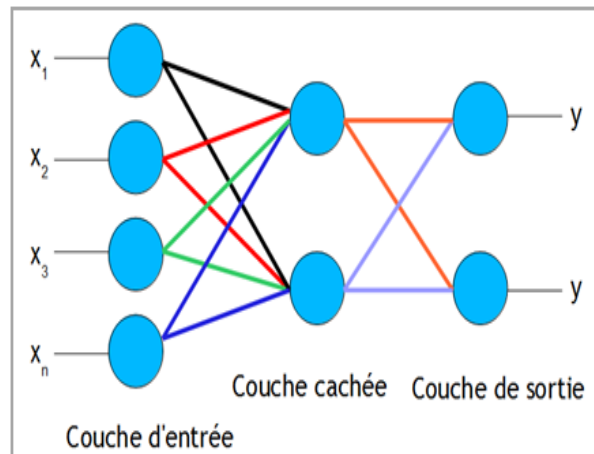


FIGURE 2.11 – Réseau multicouche

Le réseau multicouche est en général composé d'une succession de couches dont chacune prend ses entrées sur les sorties de la précédente. Le réseau multicouche est constitué :

- d'une couche d'entrée : chaque neurone de la couche d'entrée reçoit les variables du problème qu'il codera en fonction de la valeur de la fonction seuil
- d'une (ou plusieurs) couche(s) cachée(s) : Elle n'a qu'une utilité intrinsèque pour le réseau et n'a pas de contact avec l'extérieur. Tous les neurones d'une couche sont les entrées de chaque neurone de la couche suivante
- d'une couche de sortie : il y a autant de neurones dans la couche de sortie que de classes possibles (exemple : autant de neurones que de types de polymères)

L'étape clé du fonctionnement d'un réseau de neurones est l'apprentissage. En effet, il faut configurer le réseau pour qu'une entrée donnée converge vers une sortie donnée. L'apprentissage est une phase du développement d'un réseau de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré. L'apprentissage neuronal fait appel à des exemples de comportement. Les variables modifiées lors de

cette étape sont les poids des connexions. L'apprentissage consiste donc à modifier ces poids afin d'accorder la réponse du réseau aux exemples et à l'expérience. Il existe différents types d'apprentissage :

- méthode non supervisée : les exemples présentés au réseau ne sont que des valeurs (Entrée) et le réseau évolue librement jusqu'à sa stabilisation
- méthode supervisée : les exemples sont des couples (Entrée, Sortie associée). Le réseau doit se reconfigurer, c'est-à-dire calculer ses poids afin que la sortie corresponde à la sortie attendue

Cette technique permet de déduire l'appartenance d'un échantillon inconnu à une famille. Pour cela, il faut apprendre au système les données relatives à des échantillons de cette même famille. Ceci peut se faire sur tout le spectre ou sur des longueurs d'onde préalablement sélectionnées.

TABLE III. Results of the automatic classification of the polymer samples using a feedforward neural network (values in %; the columns denoted with (1) refer to 100 samples, e.g., of PE; column (2) refers to 100 samples classified as, e.g., PE).

Sample material	Correctly classified (1)	Incorrectly classified (1)	Not classified (1)	Fraction pureness (2)
PE	65.0	6.4	28.6	93.6
PP	72.5	4.5	23.0	95.5
PET	72.0	0.0	28.0	100
PVC	99.2	0.4	0.4	99.6
Mean	77.2	2.8	20.0	97.2

Table IV. Results of the automatic classification of post-consumer polymer bottles using a feedforward neural network. (values in %; the columns denoted with (1) refer to 100 samples, e.g., of PE; column (2) refers to 100 samples classified as, e.g., PE).

Bottle material	Correctly classified (1)	Incorrectly classified (1)	Not classified (1)	Fraction pureness (2)
PE	76.0	6.0	18.0	100.0
PET	67.0	0.0	33.0	84.8
PVC	85.0	6.0	9.0	100.0
Mean	76.0	4.0	20.0	94.9

FIGURE 2.12 – Identification de divers polymères par la méthode des réseaux neuronaux [91]

Sattmann et *al.* sont par exemple parvenus à identifier des échantillons de PTFE et de PVC usuels (bouteilles...) avec un taux d'identification de plus de 99%, et des échantillons de HDPE, LDPE et PP avec un taux de réussite compris entre 93 et 96% [91] (Fig.2.12). Le nombre d'échantillons utilisés reste cependant faible (entre 4 et 6 par familles).

- Analyse en Composantes Principales (ACP) L'analyse en composantes principales est une méthode mathématique d'analyse graphique de données numériques. Elle fait partie du groupe des méthodes descriptives multidimensionnelles appelées méthodes factorielles. Comme il s'agit d'une méthode descriptive, elle n'est pas basée sur un modèle probabiliste, mais sur un modèle géométrique.

Elle consiste à rechercher les directions de l'espace qui représentent le mieux les corrélations entre n variables aléatoires. Dans notre cas les variables sont les différents spectres correspondants à des compositions différentes, il y a donc une correspondance physico-chimique des composantes. Les nouvelles variables sont des combinaisons linéaires des anciennes. En dimension supérieure à 2, l'ACP va toujours déterminer les axes (n dimensions donnent n

axes) qui expliquent le mieux la dispersion du nuage de points disponibles. Ces axes correspondent aux composantes principales, les premières composantes principales contiennent la quasi-totalité de l'information contenue dans les données. Il est possible de choisir 2 axes sur lesquels le nuage de points de dimension n pourra être projeté, et ainsi de le visualiser.

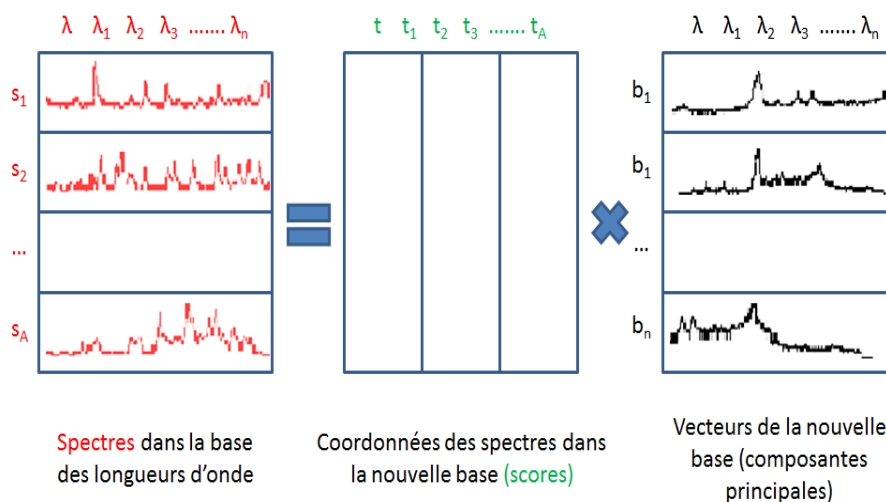


FIGURE 2.13 – Schéma du principe ACP appliqué à la technique LIBS

L'utilisation principale de l'ACP est la visualisation de données, mais c'est aussi un moyen de décorréler des données puisque dans la nouvelle base, constituée des nouveaux axes, les points ont une corrélation nulle, et un moyen de débruiter des données, en considérant que les axes non pris en compte sont des axes bruités. De manière usuelle l'ACP est utilisée comme outil de compression linéaire. Il s'agit alors de ne retenir que les n premiers vecteurs propres issus de la diagonalisation de la matrice de corrélation (ou covariance), la variance totale de la matrice est au maximum égale au nombre k de colonnes.

Certains auteurs ont utilisé cette technique pour tenter de différencier les matériaux organiques. Lazic *et al.* [63] ont par exemple séparé des explosifs d'autres matériaux organiques (Fig.2.14), De Lucia et Gottfried ont séparé des molécules riches en azote [102] et Manhas Verbi Pereira *et al* [106] ont pu distinguer des végétaux pollués par des bactéries de végétaux sains.

Si cette technique permet de séparer relativement bien certaines familles de matériaux organiques, elle reste difficilement interprétable dans beaucoup de cas.

- Partial Least Square regression (PLS) Contrairement à l'ACP, la PLS n'est pas une méthode descriptive, mais prédictive. En effet, la PLS sert à rechercher les corrélations entre les variables descriptives (dans notre cas les longueurs d'onde des spectres) et les variables

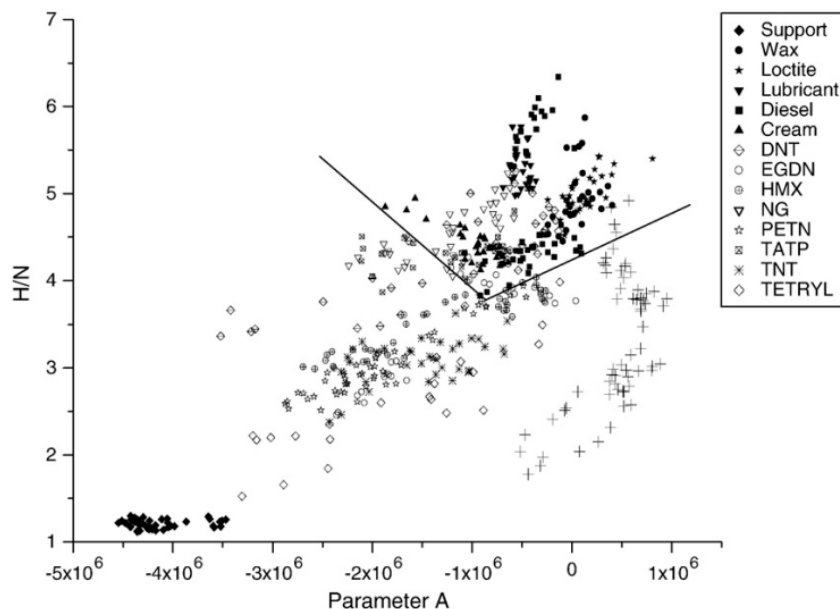


FIGURE 2.14 – ACP réalisée sur des explosifs (en noir) et sur d’autres résidus organiques (en blanc) placés sur un support en aluminium. Graphe issu de [63]

à prédire (type de matériau). Ainsi, cette méthode d’analyse multivariée permet de créer un modèle en utilisant un lot d’échantillons connus de manière à prédire la nature d’échantillons inconnus en fonction de leurs variables descriptives. La PLS se fait en trois étapes :

- création du modèle à l’aide d’un jeu d’échantillons connus.
- validation du modèle à l’aide d’un nouveau jeu d’échantillons ou en utilisant celui qui a servi à la création du modèle (validation croisée [107])
- Estimation de l’appartenance des échantillons inconnus à des classes (variables à prédire)

Cette méthode est de plus en plus répandue dans le cadre de l’analyse des matériaux organiques en LIBS. De Lucia *et al* et Gottfried *et al* (U.S. Army Research Laboratory) l’ont par exemple utilisée pour l’analyse et la classification des matériaux explosifs [108, 109]. Doucet *et al* ont aussi utilisé cette méthode chimiométrique pour l’analyse de molécules organiques [110].

- Soft Independent Modelling Class Analogy (SIMCA) Tout comme la PLS, la méthode SIMCA est une méthode prédictive. La SIMCA nécessite donc un lot d’échantillon pour construire le modèle. Ici, chaque classe d’échantillons à prédire est soumise à une validation croisée sur les échantillons utilisés pour la construction du modèle. Les échantillons à prédire sont ensuite insérés dans les modèles d’ACP différents, et, pour chacun d’eux, la distance résiduelle au modèle est calculée. De cette façon, les échantillons à prédire sont

comparés aux classes des différents modèles et leurs probabilités d'appartenance à ces classes sont calculées.

Cette méthode d'analyse multivariée a été rarement utilisée pour l'analyse des matériaux organiques. Cependant, elle a servi à prédire les pigments et les techniques de mise en œuvre utilisés sur des échantillons de référence en peintures murales [85]. Sur ces échantillons, le taux de reconnaissance du pigment et de la technique de mise en œuvre était de près de 99 %.

- Autres tests statistiques

Divers auteurs ont utilisé des tests statistiques tels que le t de Student pour tenter de séparer les polymères. Ces tests ont pour but d'évaluer la similitude entre plusieurs individus à un pourcentage d'erreur près [111, 112].

Ce type de tests sont assez peu utilisés dans le cadre de la méthode LIBS appliquée aux matériaux organiques, et ne sont concluants pour le moment que sur un nombre réduit d'échantillons [113–115].

2.2.3 Conclusion

Il existe de nombreuses techniques de traitement de spectres déjà utilisées pour séparer des familles de polymères. Toutes apportent des résultats satisfaisants, mais aucune pour le moment n'a permis à elle seule de séparer de nombreuses familles de matériaux organiques. Il apparaît malgré tout que chacune de ces techniques semble séparer efficacement certains polymères.

L'apport du signal des bandes moléculaires dans l'identification des matériaux organiques semble important. En effet, de simples rapports de bandes permettent de séparer des matériaux possédant des cycles aromatiques de matériaux aliphatiques.

Au vu des informations recueillies dans les publications traitant de l'identification des matériaux organiques en LIBS, il apparaît pour le moment que le couplage des nombreuses techniques de traitement des données est nécessaire pour être le plus précis possible. Ces techniques couplées à une connaissance accrue des phénomènes physiques influant sur les bandes moléculaires, et en particulier la possibilité d'isoler le signal issu de l'échantillon, devraient permettre une identification efficace de toutes les familles de polymères.

La suite de ce rapport va donc se focaliser sur l'utilisation des traitements de données pour l'identification des matériaux organiques en LIBS pour les applications développées dans le chapitre 1. Plus particulièrement, nous nous focaliserons sur l'élaboration d'un protocole de traitements de données pour optimiser la discrimination.

La dernière partie, plus fondamentale, visera à comprendre les procédés de formation des molécules dans le plasma. Ceci a pour but d'évaluer l'impact réel des liaisons moléculaires

du matériau analysé sur le signal moléculaire en LIBS. Ainsi, nous pourrons par la suite optimiser cet impact pour améliorer la discrimination de matériaux organiques en LIBS.

Bibliographie

- [1] D.A. Cremers and L.J. Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, chapter 1- History, pages 1–22. Wiley, 2006.
- [2] T.H. Maiman. Optical and microwave-optical experiments in ruby. *Phys. Rev. Lett.*, 4(11) :564, 1960.
- [3] A.L. Shawlow and C.H. Townes. Infrared and optical masers. *Phys. Rev.*, 112 :1940–1949, 1958.
- [4] F. Brech and L. Cross. Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Appl. Spectrosc.*, 16 :59, 1962.
- [5] J. Debras-Guédon and N. Liodec. De l’utilisation du faisceau d’un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l’excitation des spectres d’émission des éléments. *C.R. Acad. Sci.*, 257 :3336, 1963.
- [6] L.J. Radziemski. From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochim. Acta Part B*, 57(7) :1109–1113, 2002.
- [7] X. Hou and B.T. Jones. Field instrumentation in atomic spectroscopy. *Microchem. J.*, 66(1-3) :115–145, 2000.
- [8] K.Y. Yamamoto, D.A. Cremers, M.J. Ferris, and L.E. Foster. Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument. *Appl. Spectrosc.*, 50(2) :222–233, 1996.
- [9] S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, H. Hiraga, and K. Kaneko. Determination of an Iron Suspension in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Two Sequential Laser Pulses. *Anal. Chem.*, 68(17) :2981–2986, 1996.
- [10] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, and S. Pershin. A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples. *Spectrochim. Acta Part B*, 57(7) :1167–1179, 2002.
- [11] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, and J. Dubessy. Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry to the elemental analysis of different materials. *Spectrochim. Acta Part B*, 61(2) :210–219, 2006.
- [12] H. E. Bauer, F. Leis, and K. Niemax. Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochim. Acta Part B*, 53(13) :1815–1825, 1998.
- [13] V. Detalle, R. Héon, M. Sabsabi, and L. St-Onge. An evaluation of a commercial Échelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6) :1011–1025, 2001.
- [14] P. Fichet, D. Menut, Re. Brennetot, E. Vors, and A. Rivoallan. Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Complex Solids, Liquids, and Powders with an Echelle Spectrometer. *Appl. Opt.*, 42(30) :6029–6035, 2003.

- [15] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G.G. Ori, L. Marinangeli, and A. Baliva. Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration : An analysis on Martian rock analogues. *Planetary Space Sci.*, 52(1-3) :117–123, 2004.
- [16] Z.A. Arp, D.A. Cremers, R.D. Harris, D.M. Oschwald, G.R. Parker Jr., and D.M. Wayne. Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure : preliminary study for a Venus mission. *Spectrochim. Acta Part B*, 59(7) :987–999, 2004.
- [17] D.A. Cremers. Chapter 16 - Remote Analysis by LIBS : Application to Space Exploration. In Jagdish P. Singh and Surya N. Thakur, editors, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, pages 353 – 379. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [18] A. Cousin, O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, C. Fabre, V. Sautter, R.C. Wiens, and J. Mazoyer. Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment. *Spectrochim. Acta Part B*, 66(11-12) :805–814, 2011.
- [19] M.D. Dyar, M.L. Carmosino, J.M. Tucker, E.A. Brown, S.M. Clegg, R.C. Wiens, J.E. Barefield, J.S. Delaney, G.M. Ashley, and S.G. Driese. Remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of East African Rift sedimentary samples under Mars conditions. *Chem. Geol.*, 294-295(0) :135–151, 2012.
- [20] M.D. Dyar, J.M. Tucker, S. Humphries, S.M. Clegg, R.C. Wiens, and M.D. Lane. Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples. *Spectrochim. Acta Part B*, 66(1) :39–56, 2011.
- [21] L. Radziemski, D.A. Cremers, K. Benelli, C. Khoo, and R.D. Harris. Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration. *Spectrochim. Acta Part B*, 60(2) :237–248, 2005.
- [22] B. Sallé, D.A. Cremers, S. Maurice, R. C. Wiens, and P. Fichet. Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions. *Spectrochim. Acta Part B*, 60(6) :805–815, 2005.
- [23] B. Sallé, J.-L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. A. Cremers, and R.C. Wiens. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis : capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. *Spectrochim. Acta Part B*, 59(9) :1413–1422, 2004.
- [24] P. Sobron, A. Wang, and F. Sobron. Extraction of compositional and hydration information of sulfates from laser-induced plasma spectra recorded under Mars atmospheric conditions : Implications for ChemCam investigations on Curiosity rover. *Spectrochim. Acta Part B*, 68(0) :1–16, 2012.
- [25] J.-B. Sirven, B. Salle, P. Mauchien, J.-L. Lacour, S. Maurice, and G. Manhes. Feasibility study of rock identification at the surface of mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods. *J. Anal. At. Spectrom.*, 22 :-, 2007.
- [26] V. Detalle. PhD thesis, Université Lyon I, 1999.

- [27] J.-I. Yun, R. Klenze, and J. I. Kim. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt. Part I : Characterization and Evaluation of the Method. *Appl. Spectrosc.*, 56(4) :437–448, 2002.
- [28] J.-I. Yun, R. Klenze, and J.-I. Kim. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt Simulants. Part II : Analyses of Molten Glass Samples. *Appl. Spectrosc.*, 56(7) :852–858, 2002.
- [29] B. Sallé, P. Mauchien, and S. Maurice. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(8) :739–768, 2007.
- [30] E.C. Jung, D.H. Lee, J.-I. Yun, J.G. Kim, J.W. Yeon, and K. Song. Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 66(9-10) :761–764, 2011.
- [31] P. Fichet, P. Mauchien, and C. Moulin. Determination of Impurities in Uranium and Plutonium Dioxides by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53(9) :1111–1117, 1999.
- [32] F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H.F., and C. Becker. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6) :933–945, 2001.
- [33] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, and V. Sturm. Laser-induced breakdown spectrometry : applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6) :637–649, 2001.
- [34] R. Noll, V. Sturm, Ü. Aydin, D. Eilers, C. Gehlen, M.Höhne, A. Lamott, J. Makowe, and J. Vrenegor. Laser-induced breakdown spectroscopy - From research to industry, new frontiers for process control. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(10) :1159–1166, 2008.
- [35] A. De Giacomo, M. Dell’Aglío, D. Bruno, R. Gaudiuso, and O. De Pascale. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(7) :805–816, 2008.
- [36] J. A. Aguilera, C. Aragón, and J. Campos. Determination of Carbon Content in Steel Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 46(9) :1382–1387, 1992.
- [37] R.T Wainner, R.S Harmon, A.W Miziolek, K.L McNesby, and P.D French. Analysis of environmental lead contamination : comparison of LIBS field and laboratory instruments. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6) :777–793, 2001.
- [38] G.S. Senesi, M. Dell’Aglío, R. Gaudiuso, A. De Giacomo, C. Zacccone, O. De Pascale, T.M. Miano, and M. Capitelli. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. *Environ.Res.*, 109(4) :413–420, 2009.
- [39] N.K. Rai and A.K. Rai. Libs : An efficient approach for the determination of cr in industrial wastewater. *J. Haz. Mat.*, 150(3) :835–838, 2008.

- [40] J. Kaiser, M. Galiová, K. Novotný, R. Cervenka, L. Reale, J. Novotný, M. Liska, O. Samek, V. Kanický, A. Hrdlička, K. Stejskal, V. Adam, and R. Kizek. Mapping of lead, magnesium and copper accumulation in plant tissues by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* :, 64(1) :67–73, 2009.
- [41] M.A. Gondal, T. Hussain, Z.H. Yamani, and M.A. Baig. On-line monitoring of remediation process of chromium polluted soil using LIBS. *J. Haz. Mat.*, 163(2-3) :1265–1271, 2009.
- [42] M.A. Gondal and T. Hussain. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, 71(1) :73–80, 2007.
- [43] M.A. Gondal, T. Hussain, Z.H. Yamani, and M.A. Baig. Detection of heavy metals in arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, 69(5) :1072–1078, 2006.
- [44] B. Bousquet, G. Travaillé, A. Ismaël, L. Canioni, K. Michel-Le Pierrès, E. Brasseur, S. Roy, I. le Hecho, M. Larregieu, S. Tellier, M. Potin-Gautier, T. Boriachon, P. Wazen, A. Diard, and S. Belbèze. Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(10) :1085–1090, 2008.
- [45] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, and C. Vallebona. Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy : A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils. *Appl. Geochem.*, 21(5) :748–755, 2006.
- [46] L. Peng, D. Sun, M. Su, J. Han, and C. Dong. Rapid analysis on the heavy metal content of spent zinc-manganese batteries by laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics & Laser Technology*, 44(8) :2469–2475, 2012.
- [47] K.P. Singh, A. Malik, D. Mohan, S. Sinha, and V.K. Singh. Chemometric data analysis of pollutants in wastewater : a case study. *Anal. Chim. Acta*, 532(1) :15–25, 2005.
- [48] R.S. Harmon, J. Remus, N.J. McMillan, C. McManus, L. Collins, J.L. Gottfried, F.C. DeLucia, and A.W. Miziolek. LIBS analysis of geomaterials : Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Appl. Geochem.*, 24(6) :1125–1141, 2009.
- [49] R.S. Harmon, F.C. DeLucia, C.E. McManus, N.J. McMillan, T.F. Jenkins, M.E. Walsh, and A. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy : An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications. *Appl. Geochem.*, 21(5) :730–747, 2006.
- [50] J.L. Gottfried, R.S. Harmon, F.C. De Lucia, and A.W. Miziolek. Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification. *Spectrochim. Acta Part B*, 64(10) :1009–1019, 2009.

- [51] N.J. McMillan, R.S. Harmon, F.C. De Lucia, and A.M. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of minerals : Carbonates and silicates. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12) :1528–1536, 2007.
- [52] F.C. De Lucia and J.L. Gottfried. Rapid analysis of energetic and geo-materials using libs. *Materials Today*, 14(6) :274–281, 2011.
- [53] M. Gaft, I. Sapir-Sofer, H. Modiano, and R. Stana. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12) :1496–1503, 2007.
- [54] J.M. Anzano, M.A. Villoria, A. Ruíz-Medina, and R.J. Lasheras. Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials : Effects of the matrix and simultaneous determination. *Anal. Chim. Acta*, 575(2) :230–235, 2006.
- [55] S. Laville, M. Sabsabi, and F.R. Doucet. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12) :1557–1566, 2007.
- [56] L.J. Radziemski, T.R. Loree, D.A. Cremers, and N.M. Hoffman. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Anal. Chem.*, 55(8) :1246–1252, July 1983.
- [57] D. A. Cremers and L.J. Radziemski. Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. Chem.*, 55(8) :1252–1256, 1983.
- [58] D.W. Hahn and U. Panne. Chapter 17 - LIBS for Aerosol Analysis. In Jagdish P. Singh and Surya N. Thakur, editors, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, pages 381 – 417. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [59] S.T. Penin and L.K. Chistyakova. Uranium detection in aerosol particles on emission spectra of a laser plasma. *J. Aerosol Sci.*, 27, Supplement 1(0) :S333–S334, 1996.
- [60] G.A. Lithgow and S.G. Buckley. Influence of particle location within plasma and focal volume on precision of single-particle laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochim. Acta Part B*, 60(7-8) :1060–1069, 2005.
- [61] G. Bazalgette Courrèges-Lacoste, B. Ahlers, and F. Rull Pérez. Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to mars. *Spectrochim. Acta Part A*, 68(4) :1023–1028, 2007.
- [62] M. Boueri, M. Baudelet, J. Yu, X. Mao, S.S. Mao, and R. Russo. Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer. *Applied Surface Science*, 255(24) :9566–9571, 2009.
- [63] V. Lazic, A. Palucci, S. Jovicevic, C. Poggi, and E. Buono. Analysis of explosive and other organic residues by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 64(10) :1028–1039, 2009.
- [64] C. Aragón and J.A. Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(9) :893–916, 2008.

- [65] A.W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006.
- [66] R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, and S.S. Mao. Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta*, 57(3) :425–451, 2002.
- [67] K. Niemax. Laser ablation - reflections on a very complex technique for solid sampling. *J. Anal. Chem.*, 370(4) :332–340, 2001.
- [68] R. Bruder. *Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour l'analyse de terrain : un exemple d'application aux œuvres d'art*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2008.
- [69] R.W.P. McWhirter. *Spectral intensities : Plasma Diagnostic technique*. Academic Press, 1965.
- [70] H.W. Drawin. *High pressures-High temperatures 2*. Pion Ed., 1970.
- [71] E. Biémont. *Spectroscopie moléculaire ; Structures moléculaires et analyse spectrale*. De Boeck Université, 2008.
- [72] J. Lindon and D. Koppenaal. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 2nd edition*. Academic Press, 2010.
- [73] S. Acquaviva and M.L. De Giorgi. High-resolution investigations of C2 and CN optical emissions in laser-induced plasmas during graphite ablation. *J. Phys. B*, 35(4) :795, 2002.
- [74] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Bendib, S.M. Aberkane, S. Lafane, and S. Malek. Investigation of carbon plasma species emission at relatively high KrF laser fluences in nitrogen ambient. *Appl. Surf. Sci.*, 252(5) :2012–2020, 2005.
- [75] R.J. Locke, J.B. Morris, B.E. Forch, and A.W. Miziolek. Ultraviolet laser microplasma-gas chromatography detector : detection of species-specific fragment emission. *Appl. Opt.*, 29(33) :4987–4992, 1990.
- [76] <http://wwwens.uqac.ca/chimie/>.
- [77] X. Mercier. Spectroscopie électronique : Notions de base et fondamentales. In *Journées du réseau Plasmas Froids du CNRS*, 2012.
- [78] J.B. Tatum. The interpretation of intensities in diatomic molecular spectra. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 14 :21, 1967.
- [79] G. Bontemps-Faure. *Spectroscopie moléculaire : Calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques*. PhD thesis, Université Blaise Pascal, 1997.
- [80] M. Bicchieri, M. Nardone, P. A. Russo, A. Sodo, M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6) :915–922, 2001.
- [81] R. Bruder, D. L'Hermite, A. Semerok, L. Salmon, and V. Detalle. Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12) :1590–1596, 2007.

- [82] R. Bruder, V. Detalle, and C. Coupry. An example of the complementarity of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for wall painting pigments analysis. *J. Raman Spectrosc.*, 38(7) :909–915, 2007.
- [83] A. Brysbaert, K. Melessanaki, and D. Anglos. Pigment analysis in bronze age aegean and eastern mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (libs). *J. Archaeo. Sci.*, 33(8) :1095–1104, 2006.
- [84] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. J. H. Clark, and D. Anglos. Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and raman microscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56(6) :905–913, 2001.
- [85] S. Duchêne, V. Detalle, R. Bruder, and J.B. Sirven. Chemometrics and laser induced breakdown spectroscopy (libs) analyses for identification of wall paintings pigments. *Current Anal. Chem.*, 6 :60–65, 2010.
- [86] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B.G. Brunetti, and A. Sgamellotti. Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy. *J. Cult. Herit.*, 4(Supplement 1) :303–308, 2003.
- [87] H. Fink, U. Panne, and R. Niessner. Analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 440(1) :17–25, 2001. .
- [88] H. Fink, U. Panne, and R. Niessner. Process analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Anal. Chem.*, 74(17) :4334–4342, 2002.
- [89] M. Stepputat and R. Noll. On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry. *Appl. Opt.*, 42(30) :6210–6220, 2003.
- [90] I. Radivojevic, R. Niessner, C. Haisch, S. Florek, H. Becker-Ross, and U. Panne. Detection of bromine in thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 59(3) :335–343, 2004.
- [91] R. Sattmann, I. Monch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatzia Apostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, and R. Miguel. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Polymer Identification. *Appl. Spectrosc.*, 52(3) :456–461, 1998.
- [92] D.A. Rusak, K. D. Weaver, and B. L. Taroli. Laser-induced breakdown Spectroscopy for analysis of chemically etched polytetrafluoroethylene. *Appl. Spectrosc.*, 62(7) :773–777, 2008.
- [93] S. Kaski, H. Hakkanen, and J. Korppi-Tommola. Determination of Cl/C and Br/C ratios in pure organic solids using laser-induced plasma spectroscopy in near vacuum ultraviolet. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19(4) :474–478, 2004.
- [94] M. Tran, S. Sun, B. W. Smith, and J. D. Winefordner. Determination of C :H :O :N ratios in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 16(6) :629–632, 2001.

- [95] J. Anzano, R.-J.Lasheras, B.Bonilla, and J.Casas. Classification of polymers by determining of C1 :C2 :CN :H :N :O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Polym. Test.*, 27(6) :705–710, 2008.
- [96] D. Diaz, D.W. Hahn, and I. Molina. Identificación de polimeros mediante espectroscopia de emisión de plasmas producidos por laser (LIBS). *Dyna*, 160 :217–228, 2009.
- [97] F.C. DeLucia, R.S. Harmon, K.L. McNesby, R.J. Winkel., and A.W. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of energetic materials. *Appl. Opt.*, 42(30) :6148–6152, 2003.
- [98] A. Portnov, S. Rosenwaks, and I. Bar. Emission Following Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Organic Compounds in Ambient Air. *Appl. Opt.*, 42(15) :2835–2842, 2003.
- [99] C. Lopez-Moreno, S. Palanco, J.J. Laserna, F. DeLucia, A.W. Miziolek, J. Rose, R.A. Walters, and Andrew I. Whitehouse. Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21(1) :55–60, 2006.
- [100] L. St-Onge, R. Sing, S. Bechard, and M. Sabsabi. Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air. *Appl. Phys. A*, 69 :S913–S916, 1999.
- [101] J. Jasik, J. Heitz, J. D. Pedarnig, and P. Veis. Vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy analysis of polymers. *Spectrochim. Acta Part B*, 64(10) :1128–1134, 2009.
- [102] F.C. DeLucia and J.L. Gottfried. Characterization of a Series of Nitrogen-Rich Molecules using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 35 :268–277, 2010.
- [103] B.G.M. Vandeginste, D.L. Massart, and I.M.C. Buydens. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Elsevier Science and Technology Ed., 1998.
- [104] M.J. Adams. *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, volume RSC Analytical Spectroscopy Monographs. Cambridge, 2004.
- [105] G. Dreyfus, M. Samuelides, J.-M. Martinez, M.B. Gordon, F. Badran, S. Thiria, and L. Héroult. *Réseaux de neurones ; Méthodologies et applications*. Eyrolles, 2004.
- [106] F. Manhas Verbi Pereira, D. Marcondes Bastos Pereira Milori, A. Leonardo Venâncio, M. de Sá Tavares Russo, P. K. Martins, and J. Freitas-Astúa. Evaluation of the effects of *Candidatus Liberibacter asiaticus* on inoculated citrus plants using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometrics tools. *Talanta*, 83(2) :351–356, 2010.
- [107] R. Kohavi. A study of cross-validation and bootstrap for accuracy estimation and model selection. *Proceedings of the Fourteenth International Joint Conference on Artificial Intelligence 2*, 12 :1137–1143, 1995.
- [108] Frank C. DeLucia, Jennifer L. Gottfried, Chase A. Munson, and Andrzej W. Miziolek. Multivariate analysis of standoff laser-induced breakdown spectroscopy spectra for classification of explosive-containing residues. *Appl. Opt.*, 47(31) :G112–G121, 2008.

- [109] J.L. Gottfried, F.C. De Lucia, C.A. Munson, and A.W. Miziolek. Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23 :205–216, 2008.
- [110] F.R. Doucet, P.J. Faustino, M. Sabsabi, and R.C. Lyon. Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23(5) :694–701, 2008.
- [111] G. Millot. *Comprendre et réaliser les tests statistiques à l'aide de R*. De Boeck Université, 2009.
- [112] G.K. Kanji. *100 Statistical Tests*. Paperback, 1999.
- [113] J. Anzano, M.-E. Casanova, M.-S. Bermúdez, and R.-J. Lasheras. Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Polym. Test.*, 25(5) :623–627, 2006.
- [114] J. M. Anzano, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, and J.D. Winefordner. Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification. *Polym. Eng. Sci.*, 40(11) :2423–2429, 2000.
- [115] R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, E.M. Rodríguez-Celis, and J. Anzano. Discrimination of organic solid materials by LIBS using methods of correlation and normalized coordinates. *J. Haz. Mat.*, 192(2) :704–713, 2011.

Deuxième partie

Identification des matériaux organiques en LIBS

Chapitre 3

LIBS pour le tri des plastiques

Le chapitre précédent a permis de démontrer l'intérêt des signaux moléculaires pour la discrimination des matériaux organiques et de citer les avancées réalisées sur l'identification des matériaux organiques en LIBS. Le présent chapitre vise à utiliser ces résultats pour les appliquer aux polymères présents dans les plastiques à recycler. Le but est donc d'évaluer les possibilités d'identification par LIBS des polymères en vue du tri des déchets plastiques par le biais des signaux atomiques et moléculaires. Le système LIBS ainsi que les échantillons seront décrits dans un premier temps. Les possibilités d'identification des polymères seront ensuite traitées dans le cas d'ablation UV et IR. Enfin, nous nous pencherons sur l'effet des charges et masses molaires sur l'identification de ces matériaux en LIBS.

3.1 Système et échantillon

3.1.1 Système

Les études présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec un système commercial MobiLIBS (IVEA, France). Le laser utilisé est un Nd :YAG (Quantel Brio) délivrant des impulsions de 5 ns et travaillant à 20 Hz. Deux régimes de ce système ont été utilisés : à la fréquence fondamentale du laser (1064 nm) et avec sa fréquence quadruplée (266 nm). Un atténuateur est placé sur le chemin optique du faisceau afin de faire varier l'énergie délivrée de 0 à 10 mJ en UV et de 0 à 70 mJ en IR. Nous avons travaillé dans ce chapitre aux énergies maximales. Le faisceau est focalisé à la surface de l'échantillon via une lentille de focale égale à 15 cm. Le diamètre du faisceau à la focale est dans les 2 cas de 150 μm .

L'émission du plasma induit par ce laser est focalisée par un objectif perpendiculairement à la surface de l'échantillon à l'entrée d'une fibre optique. L'autre extrémité de la fibre est connectée à un spectromètre à échelle (Andor Mechelle 5000) dont le pouvoir de résolution est $\lambda/\Delta\lambda = 4700$. La lumière diffractée par ce dispositif est ensuite détectée par une caméra ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) (Andor iStar). Le domaine spectral

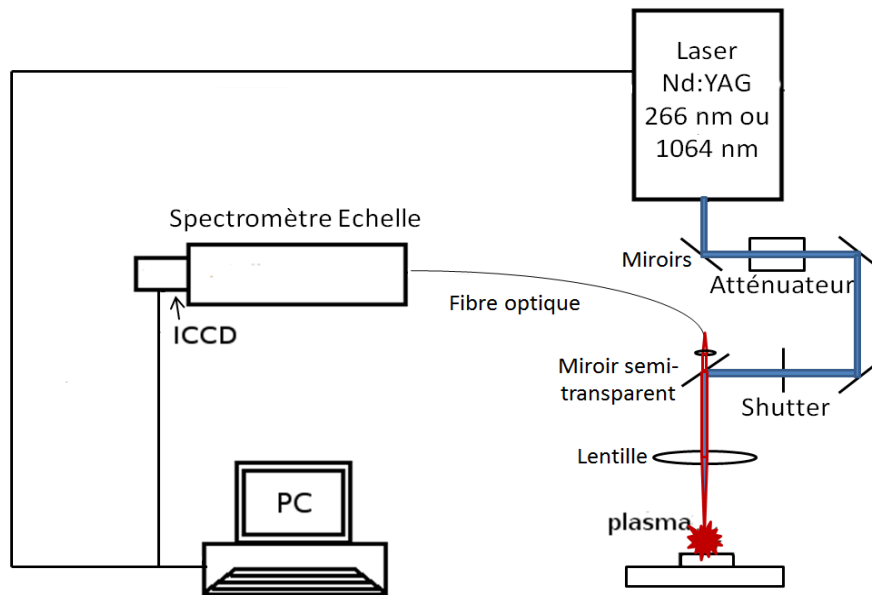


FIGURE 3.1 – Schéma du système MobiLIBS (IVEA).

déteçté par un tel système se situe entre 200 et 900 nm. Il présente en plus l'avantage d'être résolu en temps dû à la présence de l'intensificateur à l'entrée de la CCD, permettant le réglage du délai et de la porte. Un schéma de ce système est donné en figure 3.1.

3.1.2 Échantillons

a) Identification des polymères en UV et IR

Plusieurs granulé et pièces plastiques présentant des caractéristiques différentes ont été analysés en LIBS. Il s'agit de plastiques industriels contenant des additifs variés (charges minérales et métalliques, additifs organiques). Ceci implique la présence de carbone, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène ne provenant pas de la chaîne polymère. La présence de ces additifs peut donc compliquer l'identification des matrices polymères. Le choix d'utiliser des plastiques industriels a été fait pour évaluer l'impact des charges et additifs sur l'identification du polymère. Plusieurs types de polymères ont donc été étudiés : des aromatiques (PS, PC, ABS et PBT) et aliphatiques (PA, PE, PP, POE, PTFE, PVC, POM et PdMS). Les échantillons aromatiques présentent des cycles aromatiques avec des liaisons C=C délocalisées alors que les aliphatiques ne présentent pas de liaisons délocalisées. Le POM et le PdMS ont la caractéristique de ne présenter aucune liaison CC simple ou double. La structure chimique des polymères utilisés dans cette étude est présentée dans les tableaux 3.1 et 3.2.

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques des échantillons de polymères étudiés.

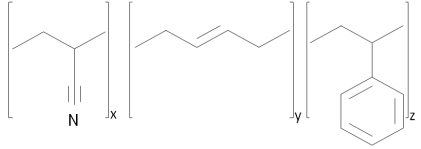
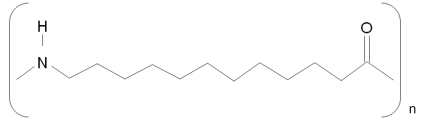
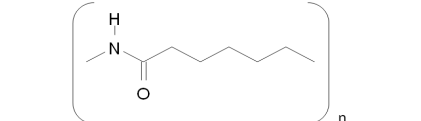
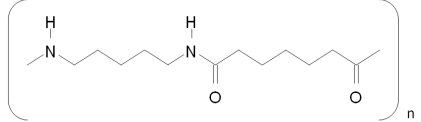
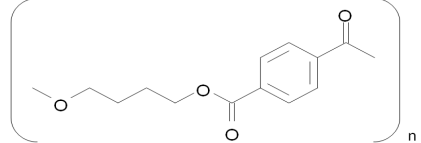
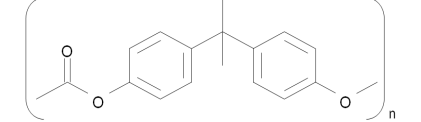
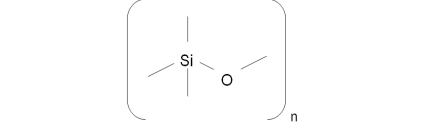
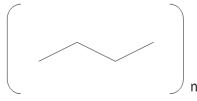
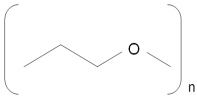
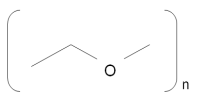
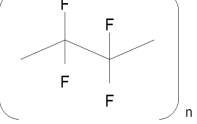
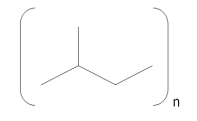
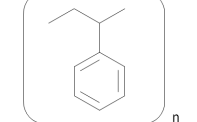
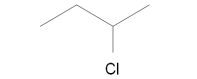
Polymères	Formule	Formule Développée	Nombre d' échantillons
ABS Acrylonitrile Butadiène Styrène	$(C_3H_3N)_x$ $(C_4H_6)_y$ $(C_8H_8)_z$		4
PA12 Polyamide 12	$(C_{13}H_{23}ON)_n$		5
PA6 Polyamide 6	$(C_6H_{11}ON)_n$		
PA6-6 Polyamide 6-6	$(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$		
PBT Polybutylène Téréphtalate	$(C_{12}H_{12}O_4)_n$		2
PC Polycarbonate	$(C_{16}H_{14}O_3)_n$		4
PdMS Polydiméthyl- Siloxane	$(C_2H_6SiO)_n$		2

TABLEAU 3.2 – Caractéristiques des échantillons de polymères étudiés (suite).

Polymères	Formule	Formule Développée	Nombre d'échantillons
PE Polyéthylène	$(C_2H_4)_n$		8
POE Polyoxy-éthylène	$(C_2H_4O)_n$		1
POM Polyoxy-méthylène	$(CH_2O)_n$		3
PTFE Polytétrafluoro-éthylène	$(C_2F_4)_n$		1
PP Polypropylène	$(C_3H_6)_n$		9
PS Polystyrène	$(C_8H_8)_n$		4
PVC Polychlorure de vinyle	$(C_2ClH_3)_n$		3

Finalement, 47 échantillons de granulés ou pièces plastiques pour 15 différents polymères ont été analysés sans préparation d'échantillon.

b) Effets des masses molaires et des charges

La dernière partie de ce chapitre présentant l'impact des charges et des masses molaires a été réalisée sur des échantillons purs aux masses molaires connues auxquels ont été ajoutées des charges à doses contrôlées.

- Masses molaires

4 types de polymères synthétisés à l'ICS ont été étudiés : 3 PdMS visqueux de masses molaires 28000 g/mol, 67700 g/mol et 139000 g/mol ; 3 PMMA de masses molaires 464000 g/mol, 7396000 g/mol et 1032000 g/mol ; 3 POE de masses molaires 1500 g/mol, 35000 g/mol et 4×10^6 g/mol ; 3 PS de masses molaires 73700 g/mol, 78000 g/mol et 487600 g/mol. Le PS est aromatique, le POE et le PMMA sont aliphatiques et présentent de l'oxygène, le PdMS est un polymère visqueux présentant de l'oxygène, mais pas de liaisons C-C.

Ces échantillons, à l'exception des PdMS, ont été pressés pour obtenir une surface lisse pour les analyses LIBS.

- Charges

2 types de polymères purs ont été utilisés : un PE et un PS. À ces polymères ont été ajoutées par ajout de dose (malaxage puis pressage à chaud) des quantités contrôlées de charges (BaSO_4 , CaCO_3 et noir de carbone). Finalement, pour chacun de ces polymères, 3 échantillons avec des concentrations différentes en chacune de ces charges ont été réalisés. Un pur, un avec une concentration intermédiaire (17 % pour le BaSO_4 , 15 % pour le CaCO_3 et 2 % pour le noir de carbone) et 1 avec une concentration plus élevée (25 % pour le BaSO_4 , 35 % pour le CaCO_3 et 5 % pour le noir de carbone)

3.1.3 Protocole d'analyse

Le protocole d'analyse utilisé pour la discrimination des polymères consiste en des matrices 5x5 (20 tirs par point d'analyse équivalant à 500 tirs par échantillon). Ce choix a été fait pour prendre en compte l'hétérogénéité des échantillons plastiques. Les résultats obtenus dans ce chapitre représentent la somme des 500 tirs. Le gain de la caméra ICCD a été fixé à 200 pour toutes nos mesures.

La première étape a été de définir les paramètres temporels (délai et porte) permettant l'optimisation du rapport signal-sur-bruit des signaux atomiques et moléculaires sachant qu'ils se comportent différemment dans le temps (cf chap 2) et sont nécessaires pour la discrimination des polymères. La figure 3.2 montre les rapports signaux-sur-bruit en fonction du délai pour un échantillon de PE pour les éléments et molécules présents dans les plasmas issus de composés organiques dans le cas d'une impulsion UV. Pour calculer le bruit, une zone spectrale a été choisie près des raies d'intérêt. Une fois le fond ôté, la variation de signal

a été calculée sur cette zone dépourvue de raie. Une faible porte (50 ns) a été choisie pour chaque délai étudié.

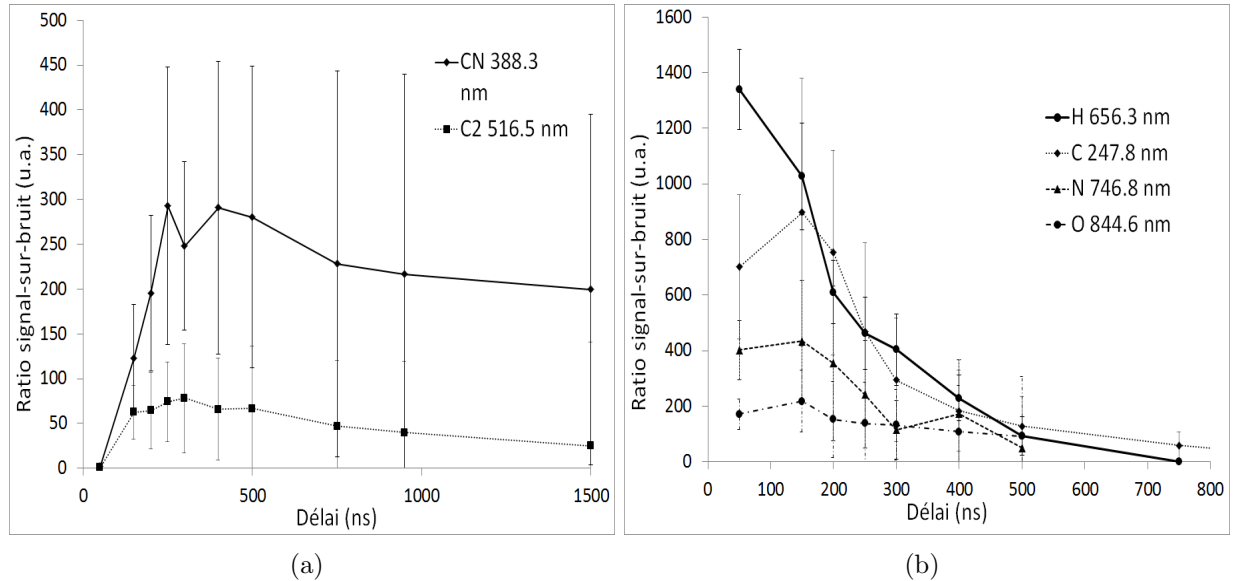


FIGURE 3.2 – Figure 3.2(a) : Rapport signal-sur-bruit en fonction du délai pour les espèces moléculaires (C₂ et CN) pour un échantillon de PE. Figure 3.2(b) : Rapport signal-sur-bruit en fonction du délai pour les espèces atomiques (C, H, O et N) pour un échantillon de PE. La porte est fixée à 50 ns pour chaque délai de ces deux figures.

Les espèces atomiques (C, H, O et N) présentent un maximum à faibles délais (entre 0 et 150 ns) puis décroissent rapidement jusqu'à des délais compris entre 500 ns et 1 μ s. Les signaux de bandes moléculaires (C₂ et CN) augmentent jusqu'à des délais compris entre 200 et 500 ns avant de décroître lentement jusqu'à des délais supérieurs à 1.5 μ s. En considérant ces résultats, nous avons décidé de travailler avec un délai de 200 ns et une porte de 1 μ s pour la discrimination des polymères. Le même type d'optimisation des paramètres temporels a été effectué sous impulsion IR. Les paramètres choisis dans ce cas sont de 400 ns de délai et de 4 μ s de porte.

Un spectre typique obtenu sur du PE avec les paramètres temporels optimisés pour une impulsion UV est montré en figure 3.3. Plusieurs raies d'intérêt peuvent être identifiées, toutes listées dans le tableau 3.3.

Plusieurs auteurs comme Sattmann et al [1] ont aussi mentionné le second ordre de la raie de carbone à 247.8 nm (495.7 nm) et la raie H _{β} à 486.1 nm. Cependant, notre système utilise un spectromètre à Echelle qui a pour caractéristique de travailler sur les hauts ordre de diffraction pour obtenir de très hautes résolutions. La réponse d'un spectromètre échelle couplé à une caméra ICCD consiste en un ordre de la raie fortement résolu. Ainsi, seul le premier ordre de la raie de carbone à 247.8 nm est représenté. La raie H _{β} se situe quant à elle entre deux ordres du spectromètre. Ces deux raies ne sont donc pas utilisables dans notre étude.

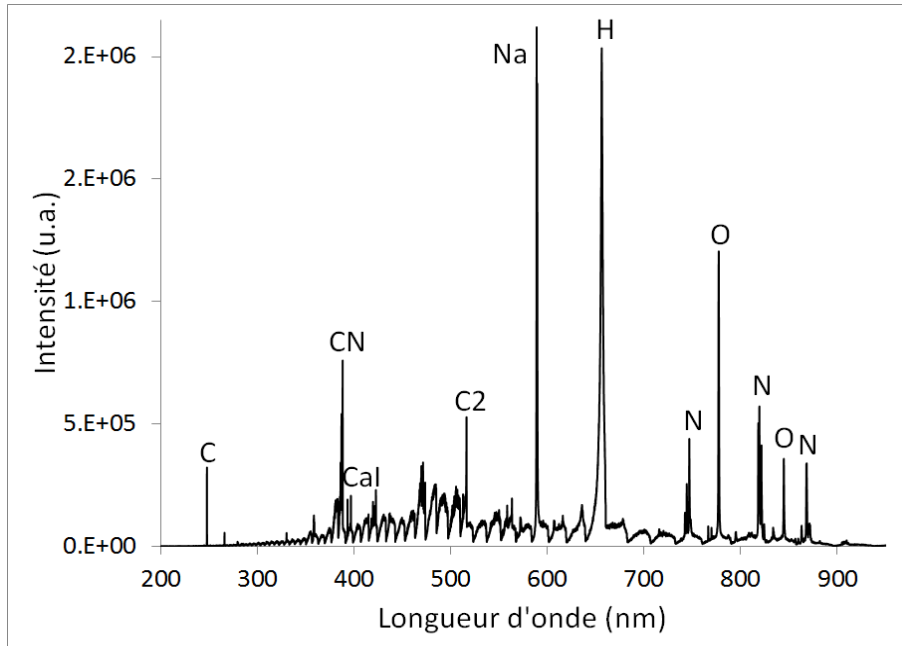


FIGURE 3.3 – Spectre de PE (délai = 200 ns, porte = 1 μ s). Ce spectre représente la somme de 500 tirs.

TABLEAU 3.3 – Raies d'intérêt pour l'analyse des matériaux organiques.

Espèces	Système	Transition	Longueur d'onde
C ₂	Swan (0,0)	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	516.5 nm
	Swan (1,0)		473.7 nm
	Swan (2,0)		437.1 nm
	Swan (0,1)		563.5 nm
	Swan (0,2)		619.1 nm
CN	Violet (0,0)	$B^2\Sigma^+ - X^3\Sigma^+$	388.3 nm
	Violet (1,0)		359.0 nm
	Violet (0,1)		421.6 nm
C		$2s^22p^2 - 2s^22p3s$	247.8 nm
			777.2 nm
O		$2s^22p^33s - 2s^22p^33p$	777.4 nm
			777.5 nm
			844.6 nm (triplet)
N		$2s^22p^23s - 2s^22p^23p$	746.8 nm
H	H $_{\alpha}$	$2s - 3p$	625.3 nm

Étant donnée la nature de l'échantillon de PE, nous aurions pu nous attendre à détecter des radicaux CH. Locke et *al* ont en effet pu voir ces radicaux en travaillant sur des espèces

gazeuses en sortie de colonne de chromatographie en phase gazeuse [2]. Dans les conditions expérimentales utilisées dans les études présentées dans ce chapitre, le signal de CH peut être en dessous des limites de détection du système. De la même manière, les signaux moléculaires comme ceux de OH, NH et CO ne sont visibles dans aucun de nos spectres, et ce même dans des plasmas issus de polymères contenant des liaisons O-H, N-H ou C-O. Ces signaux peuvent être en dessous des limites de détection de notre système.

En plus des espèces caractéristiques des molécules organiques, le spectre en figure 3.3 présente des raies de sodium (Na à 589.0 et 589.6 nm) et de calcium ionique (393.3 et 396.8 nm). Ces espèces peuvent provenir de pollutions de surface.

3.2 Protocole de traitements pour le tri des plastiques en LIBS

Le chapitre 2 a permis de montrer que les traitements utilisés ne permettent pas de différencier à eux seuls tous les polymères usuels. Il est nécessaire de combiner ces traitements pour obtenir des résultats satisfaisants. Le but de cette section est donc d'établir un protocole de traitement de données afin d'optimiser la discrimination de tous les polymères étudiés. Les traitements aperçus dans le chapitre 2 seront donc testés ici : la détection d'atomes et espèces moléculaires spécifiques, les rapports de raies et la chimométrie. Dans cette section, les résultats présentés ont été obtenus sous régime UV.

3.2.1 Présence et/ou absence d'atomes spécifiques

Le premier consiste à vérifier la présence ou l'absence de différents éléments caractéristiques. Le PVC est le seul polymère considéré présentant du chlore. La présence de cet élément permet donc l'identification du PVC.

La figure 3.4 présente une comparaison entre des spectres de PVC et de PS. Les raies de chlore sont bien présentes dans le spectre du PVC alors que ces raies sont absentes sur le spectre de PS. Ceci permet de séparer le PVC des autres polymères. Ce raisonnement peut aussi être utilisé pour l'identification du PTFE par la présence de fluor.

3.2.2 Comportements moléculaires

a) Influence de la présence de liaisons C-C

Si les fragments moléculaires sont issus de l'échantillon (fragments directement ablatés ou recombinaisons préférentielles, cf chap 5), le signal moléculaire obtenu en LIBS doit dépendre de la nature de l'échantillon.

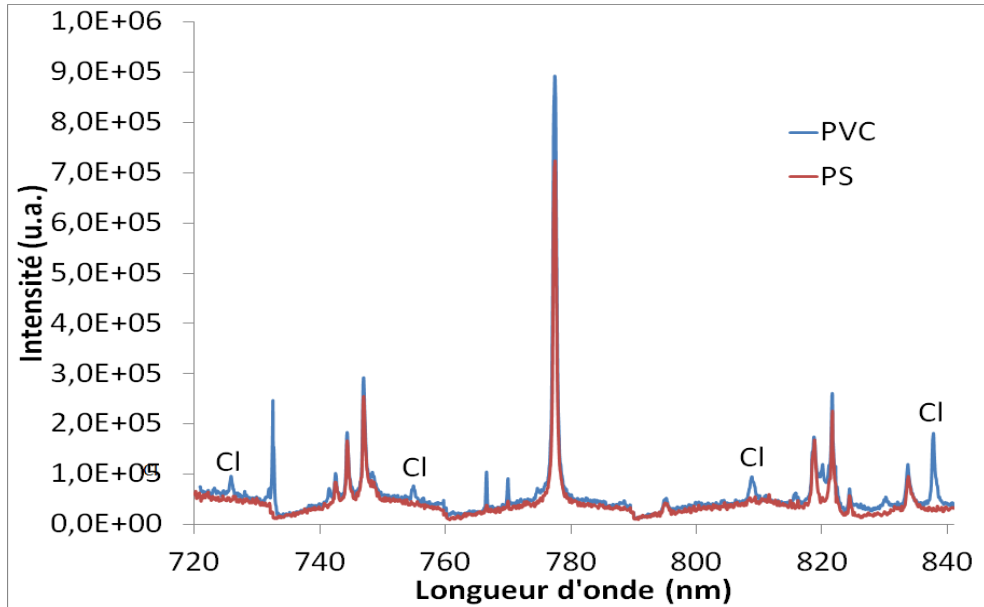


FIGURE 3.4 – Comparaison de spectres de PVC et de PS. Présence de chlore pour le PVC.

De tous les polymères étudiés dans ce chapitre, le POM et le PdMS sont les seuls ne présentant pas de liaison C-C. La figure 3.5 présente le signal de C_2 du système Swan pour différents polymères.

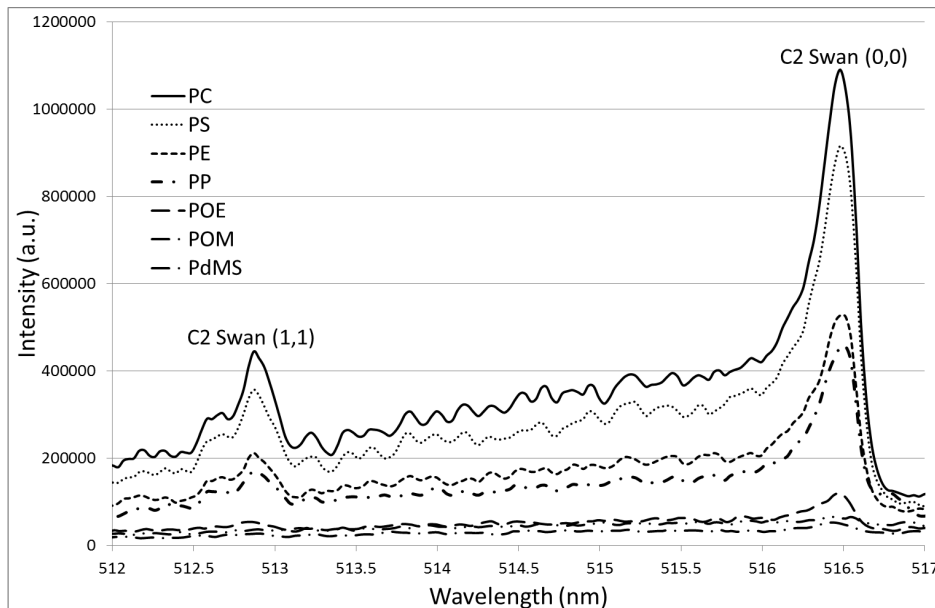


FIGURE 3.5 – Comparaison du signal de C_2 du système Swan (0,0) et (1,1) pour divers polymères.

La figure 3.5 montre un très faible signal de C_2 dans le cas du POM et du PdMS. En

utilisant le signal de C_2 , il est donc possible d'identifier les polymères ne présentant pas de liaisons C-C. Il est aussi notable que le signal est faible pour le POE, intermédiaire pour les polymères aliphatiques (PE, PP) et fort pour les aromatiques (PS, PC). Pour expliquer ce comportement, le tableau 3.4 montre les teneurs en carbone et en liaisons C-C pour les polymères présentés en figure 3.5.

TABLEAU 3.4 – Teneur en carbone et en liaisons C-C pour les polymères présentés en figure 3.5.

Polymère	Teneur en C (% mol)	Teneur en C-C (% mol)
PdMS	20	0
POM	25	0
POE	28.5	14
PE	33	33
PP	33	33
PC	48	46
PS	50	53

Le faible signal C_2 pour le POE peut s'expliquer par la faible présence de liaisons C-C dans ce polymère. La différence de signal entre les polymères aliphatiques et aromatiques doit maintenant être discutée.

b) Influence de la nature des liaisons C-C

La figure 3.6 présente l'intégration (ou aire) des raies (0,0) de C_2 du système Swan pour les polymères aliphatiques (PE, PP, PA, PTFE, PVC) et aromatiques (ABS, PBT, PC, PS).

Cette figure montre un signal de C_2 plus fort pour les polymères aromatiques que pour les polymères aliphatiques, ce qui est en adéquation avec la figure 3.5. Ceci peut être dû à la différence d'énergies de liaison entre les liaisons C-C simples et aromatiques. En effet, l'énergie des liaisons C-C est de 348 kJ/mol alors que celle des liaisons C=C est de 614 kJ/mol [3]. Pour la même fluence du laser, les liaisons C=C sont plus difficiles à casser, entraînant un signal de C_2 supérieur. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par St Onge et *al* [4] et Portnov et *al* [5] qui ont pu différencier des molécules organiques (non polymères) en fonction du nombre de cycles aromatiques.

Ainsi, en utilisant les atomes spécifiques et le signal moléculaire, il est possible d'identifier le PVC, le PTFE, le POM, le PdMS et le POE et de séparer les polymères aliphatiques des aromatiques.

3.2.3 Rapports de raies atomiques et bandes moléculaires

Le second type de traitement utilisé dans la littérature regroupe les rapports de raies atomiques et bandes moléculaires (cf chap 2). Nous allons ici les appliquer en traitant sé-

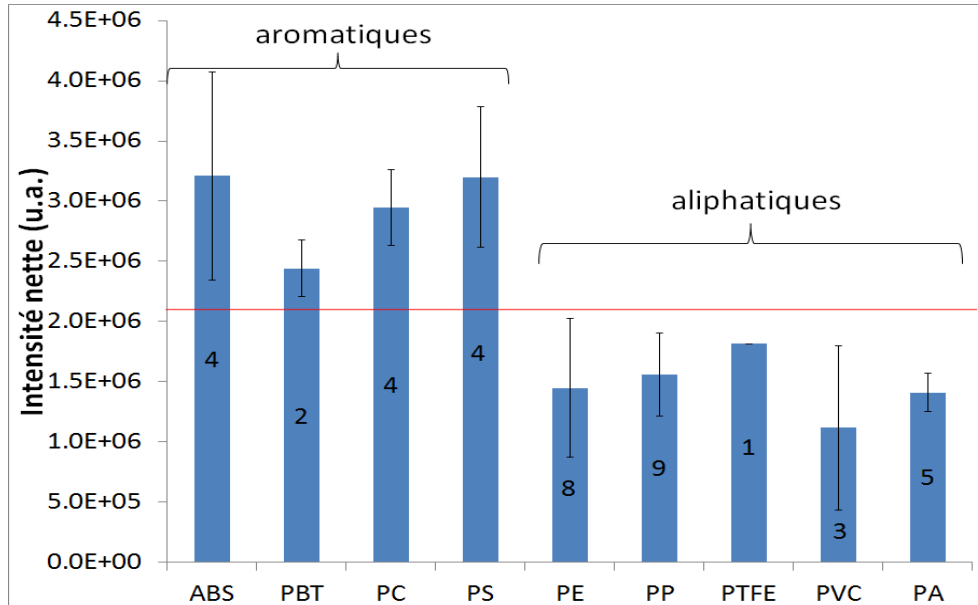


FIGURE 3.6 – Signal C_2 du système Swan pour des polymères aliphatiques et aromatiques. Les intensités représentent l'intégration des raies.

parément les polymères aliphatiques (PE, PP, PA) et aromatiques (ABS, PBT, PC, PS) restants.

a) Polymères aliphatiques

Ce paragraphe va d'abord traiter des rapports de raies et bandes moléculaires appliqués aux spectres issus des polymères aliphatiques.

La figure 3.7 présente le rapport C_2/CN pour les PA, PE et PP de l'étude.

Si les PE et les PP ne semblent pas être discriminés par ce type de traitements, les PA semblent présenter un rapport C_2/CN globalement plus faible. Or, les échantillons de PA présentent tous des liaisons C-N de par la fonction amide présente dans ces polymères. Ceci explique donc la différenciation des PA via le rapport C_2/CN . En ce qui concerne les polyoléfines (PE et PP), ils présentent des compositions élémentaires et moléculaires très proches (cf tableau 3.2). Leur séparation va nécessiter l'emploi de techniques chimiométriques.

b) Polymères aromatiques

Ce deuxième paragraphe va se focaliser sur les polymères aromatiques (ABS, PBT, PC, PS).

La figure 3.8 présente le rapport C_2/CN pour ces polymères.

Ces résultats montrent un rapport C_2/CN inférieur pour le PBT par rapport aux autres

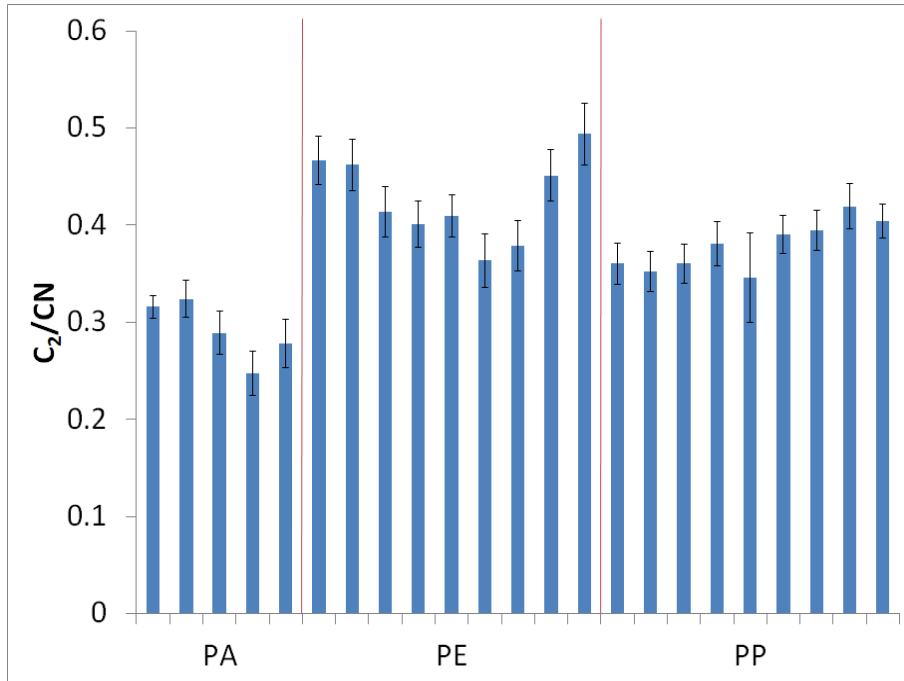


FIGURE 3.7 – Rapport C_2/CN pour les polymères aliphatiques.

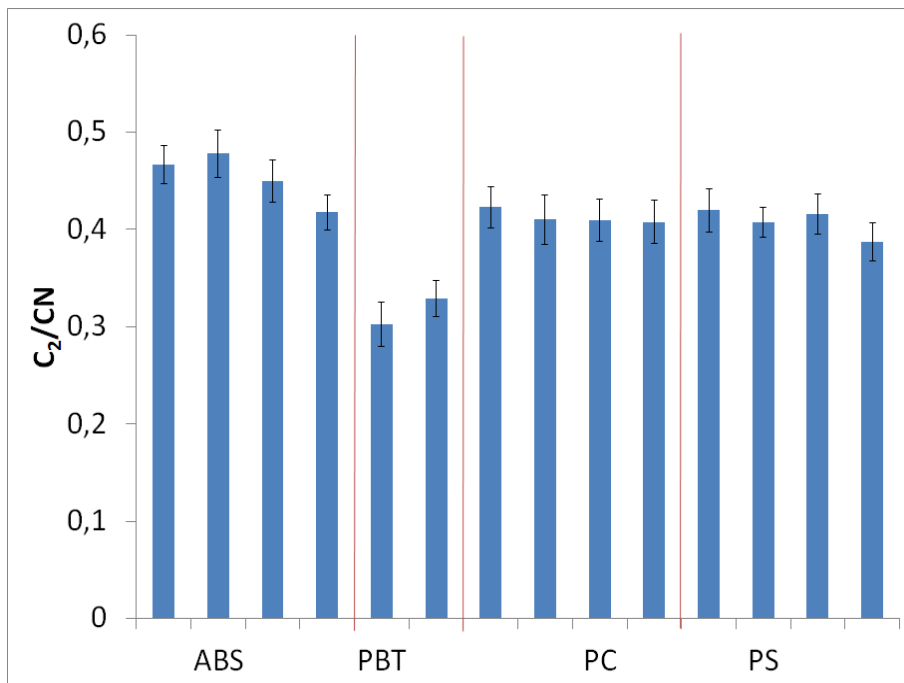


FIGURE 3.8 – Rapport C_2/CN pour les polymères aromatiques.

polymères aromatiques. Ceci est dû au faible signal de C_2 relatif au PBT. En effet, le taux global de C_2 pour le PBT est de 37.9 %, contre 45.7 % pour le PC et 52.9 % pour le PS. Cette

tendance est d'ailleurs visible sur la figure 3.6. En revanche, les autres polymères aromatiques ne sont pas séparables sur la base du ratio C_2/CN .

La figure 3.9 présente le rapport O/N pour l'ABS, le PC et le PS. L'ABS présente de l'azote, le PC de l'oxygène et le PS est dépourvu de ces deux éléments.

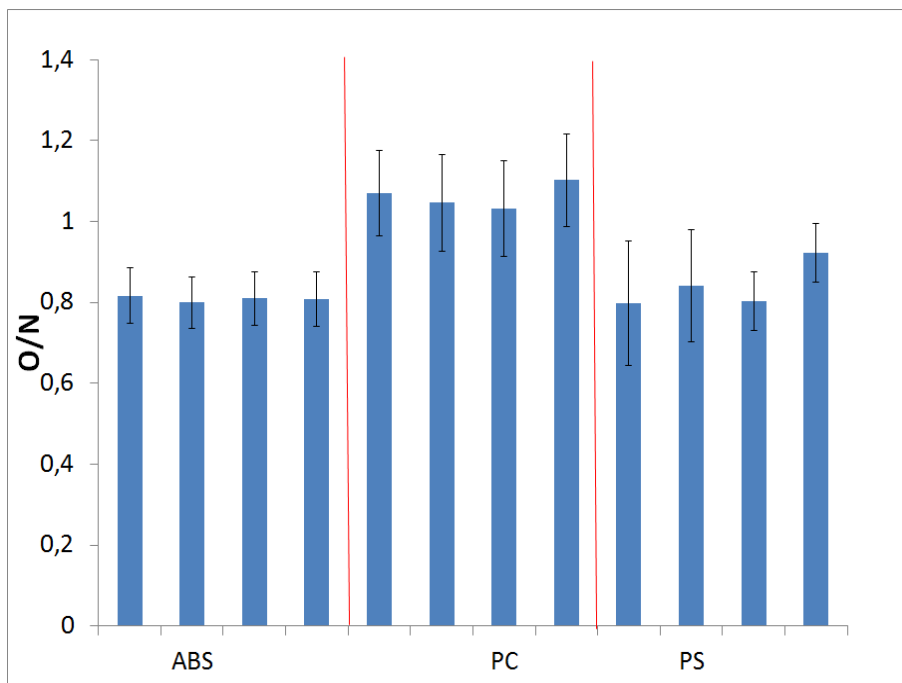


FIGURE 3.9 – Rapport O/N pour les ABS, PC, et PS.

Ces résultats montrent un rapport O/N supérieur à 1 pour les PC alors qu'il reste inférieur à cette valeur pour les autres polymères considérés. Des trois polymères, les PC sont les seuls à présenter de l'oxygène. Les ABS, malgré la présence d'azote, ne peuvent pas être différenciés des PS. Ceci peut être dû au fort taux d'azote dans l'air (78.08 %). Ainsi, les variations de signal d'azote dues à l'échantillon ne peuvent pas être distinguées.

Finalement, les rapports de raies permettent d'identifier les PBT et les PC. En revanche, les styréniques ne sont pas séparables entre eux via le rapport O/N.

En regardant les formules développées des polymères des tableaux 3.1 et 3.2, la différence notable entre l'ABS et le PS est le taux de liaisons délocalisées $C=C$.

3.2.4 Chimométrie

a) ACP

Ce paragraphe vise à tester une technique de chimométrie (ou analyse multivariée) pour l'identification des polymères en LIBS. Le principe de l'ACP a été présenté dans le

chapitre 2.

Divers polymères ont déjà pu être identifiés via des traitements plus classiques tels que les rapports de raies. Dans un premier temps, nous évaluerons l'ACP dans les mêmes conditions : en d'autres termes, ce paragraphe va permettre de comparer le pouvoir de séparation des rapports de raies et de l'ACP.

La figure 3.10 présente une ACP guidée sur les émissions caractéristiques des matériaux organiques (C à 247.8 nm, CN à 388.5 nm, C2 à 516.5 nm, H à 656.3 nm, N à 746.8 nm et O à 844.7 nm) pour les polymères étudiés.

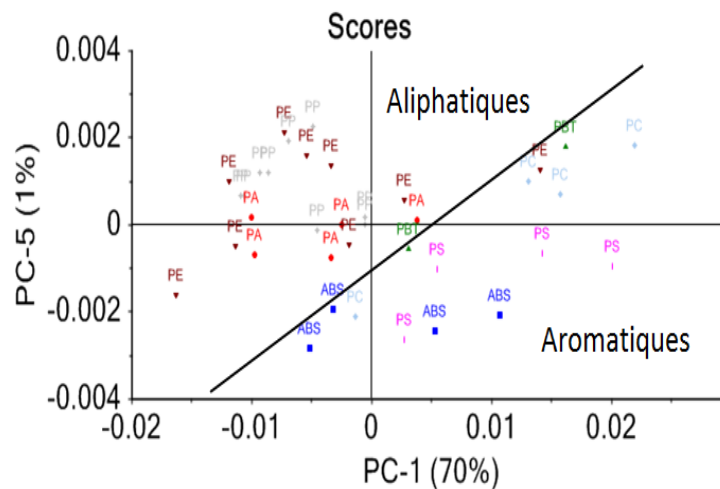


FIGURE 3.10 – ACP guidée sur les émissions caractéristiques des matériaux organiques (C à 247.8 nm, CN à 388.5 nm, C2 à 516.5 nm, H à 656.3 nm, N à 746.8 nm et O à 844.7 nm) pour les polymères étudiés.

Les polymères aliphatiques sont facilement différenciables des polymères aromatiques.

- ACP sur les polymères aliphatiques

Focalisons-nous maintenant sur la discrimination des polymères aliphatiques entre eux. La figure 3.11 montre une ACP guidée sur les mêmes espèces que précédemment pour le cas des polymères aliphatiques.

Ces résultats montrent qu'un traitement ACP permet l'identification des PA. En revanche, les polyoléfines (PE et PP) ne sont pas différenciables entre eux par ACP.

- ACP sur les polymères aromatiques

De la même manière que dans le cas des polymères aliphatiques, l'ACP guidée a été appliquée aux polymères aromatiques. La figure 3.12 montre deux ACP successives en incluant

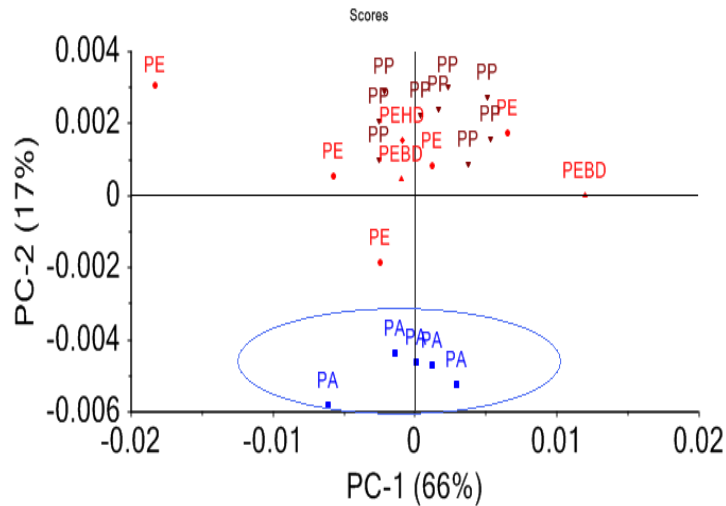


FIGURE 3.11 – ACP guidée sur les émissions caractéristiques des matériaux organiques pour les polymères aliphatiques.

ou non les PBT.

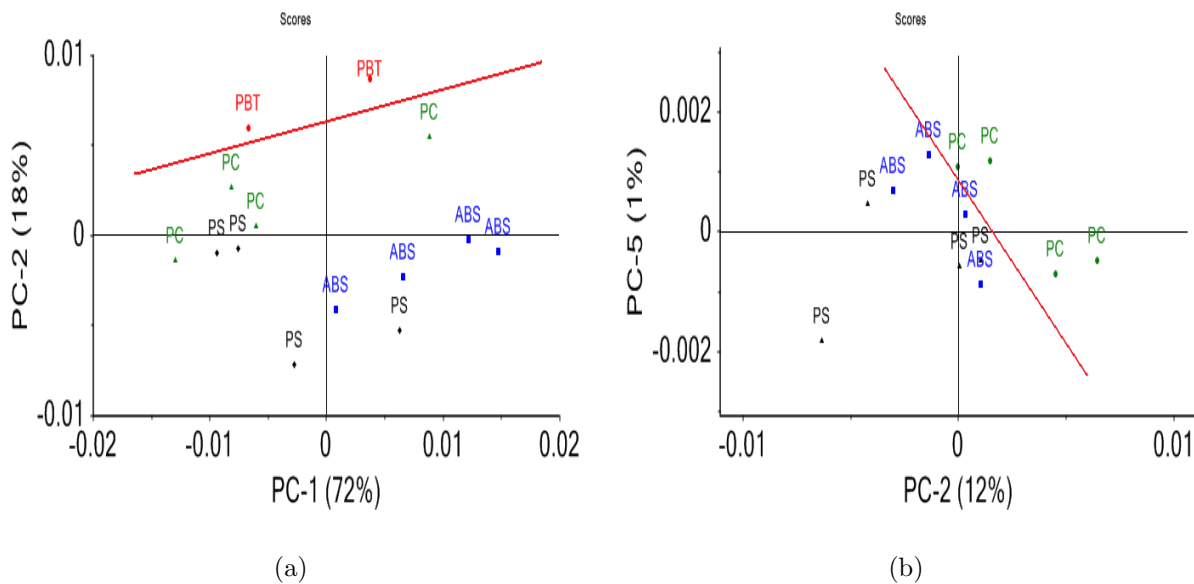


FIGURE 3.12 – ACP C_2/CN guidée sur les émissions caractéristiques des matériaux organiques pour les polymères aromatiques avec les PBT (figure 3.20(a)) et en les ôtant du calcul (figure 3.20(b)).

Ces résultats montrent que, comme en rapports de raies, les PBT et les PC restent identifiables. Les styréniques ne sont cependant pas séparables entre eux via ce traitement.

b) PLS

Les spectres issus des PE et des PP ont été traités par PLS. 23 échantillons de PE et PP ont été utilisés pour la création du modèle PLS. 4 autres polymères ont été utilisés pour la phase de validation. 4 autres échantillons référencés comme inconnus ont ensuite été utilisés pour tester les capacités de prédiction de la nature du polymère (PE ou PP) du modèle généré.

Les résultats PLS sur ces 31 échantillons sont présentés sur la figure 3.13. Ces résultats ont été obtenus en utilisant le logiciel Unscrambler.

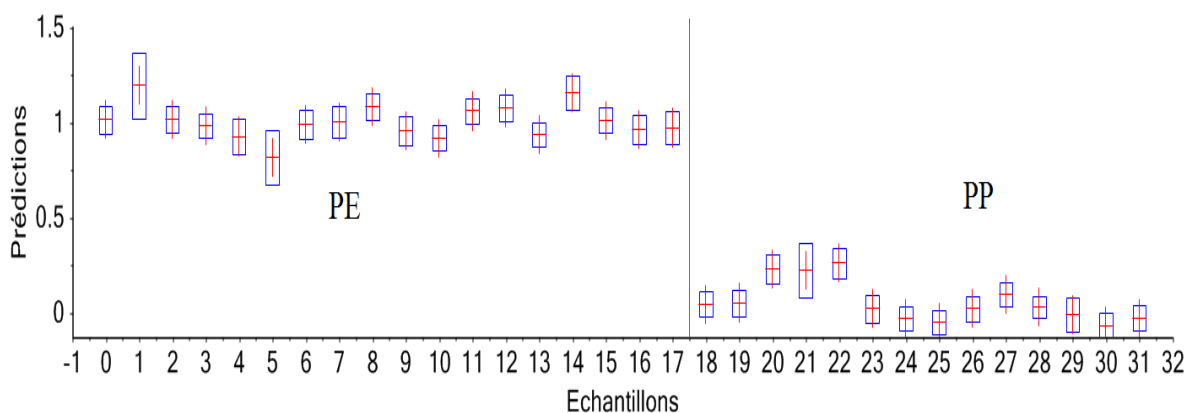


FIGURE 3.13 – Graphe PLS pour les échantillons de PE et PP.

Cette figure présente la prédiction du modèle pour les échantillons de PE et PP. Les 23 échantillons utilisés pour la modélisation sont bien sûr séparés. Les 8 échantillons utilisés pour les phases de test et de validation sont eux aussi bien séparés.

Cependant, ces résultats n'ont pour le moment pas pu être reproduits sur d'autres ensembles de données. La séparation des polyoléfines entre eux reste donc problématique pour l'identification des polymères par LIBS.

Il est envisageable de séparer les styréniques via ce traitement, mais le nombre d'échantillons disponibles pour le moment est trop faible pour développer un modèle PLS solide. La question de la séparation des styréniques reste donc aussi d'actualité.

3.2.5 Protocole d'analyse

La figure 3.14 récapitule le protocole de traitement de données optimal pour l'identification des polymères en LIBS.

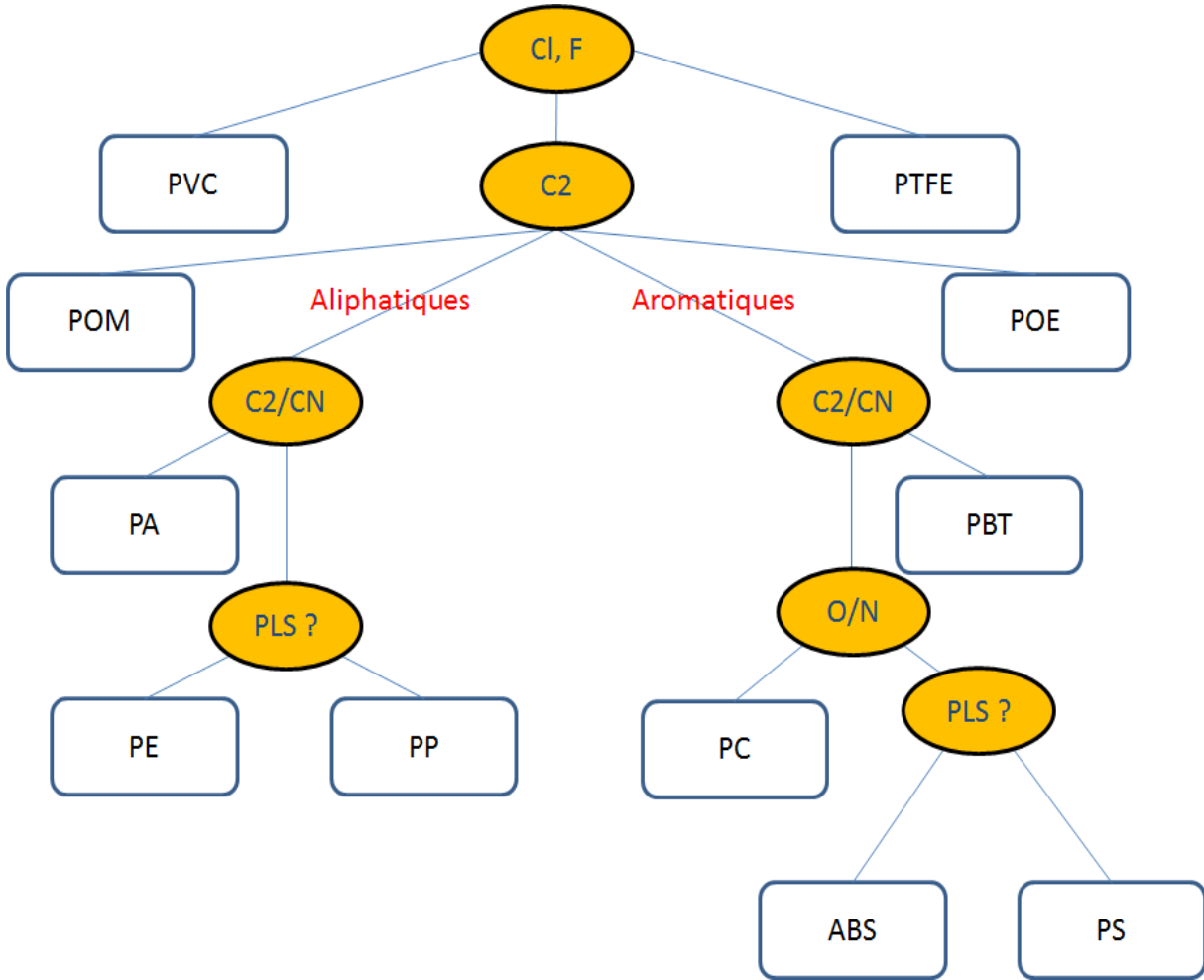


FIGURE 3.14 – Protocole de traitements de données LIBS pour la discrimination des polymères pour le tri des plastiques.

3.3 Effet de la longueur d’onde laser sur la discrimination des polymères

3.3.1 Signal et répétabilité

La première étape est d’évaluer l’intensité du signal ainsi que sa répétabilité sous une impulsion UV et IR.

La figure 3.15 présente les RSD (Relative Standard Deviation) de quelques rapports de raies sous impulsion IR et UV. La RSD est calculé sur la somme des 20 points d’analyses. Elle correspond donc à la variation de signal sur 25 mesures. Globalement, les barres d’erreurs représentent la variation sur les 25 points de mesures. La figure 3.16 présente le signal de C2 et CN en fonction du délai pour une impulsion UV et IR.

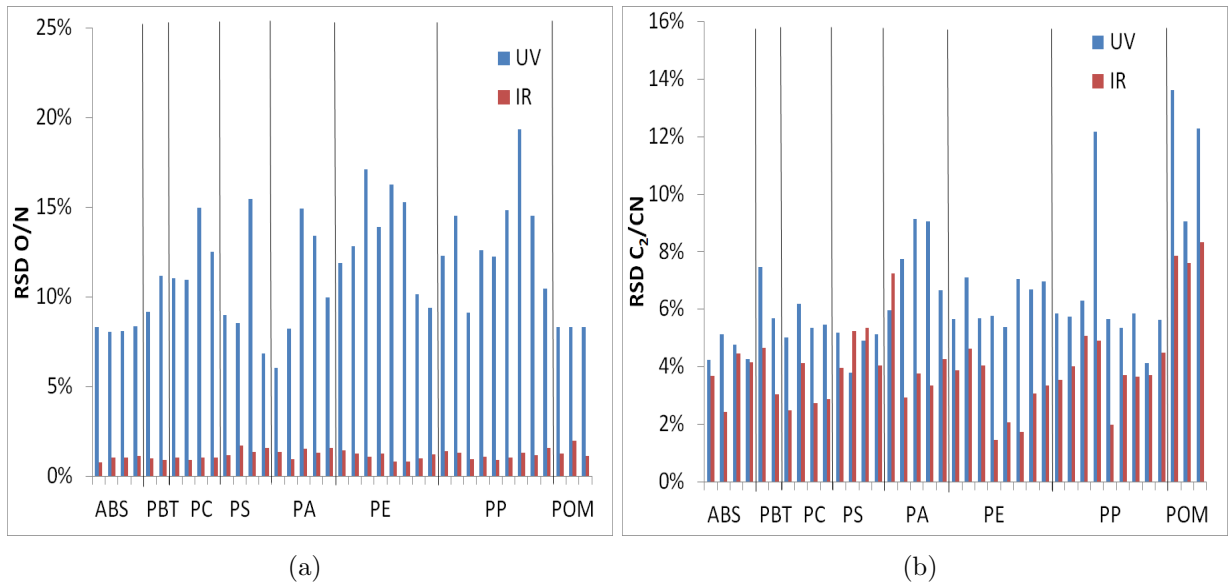


FIGURE 3.15 – RSD sur les rapports O/N (figure 3.15(a)) et C₂/CN (figure 3.15(b)).

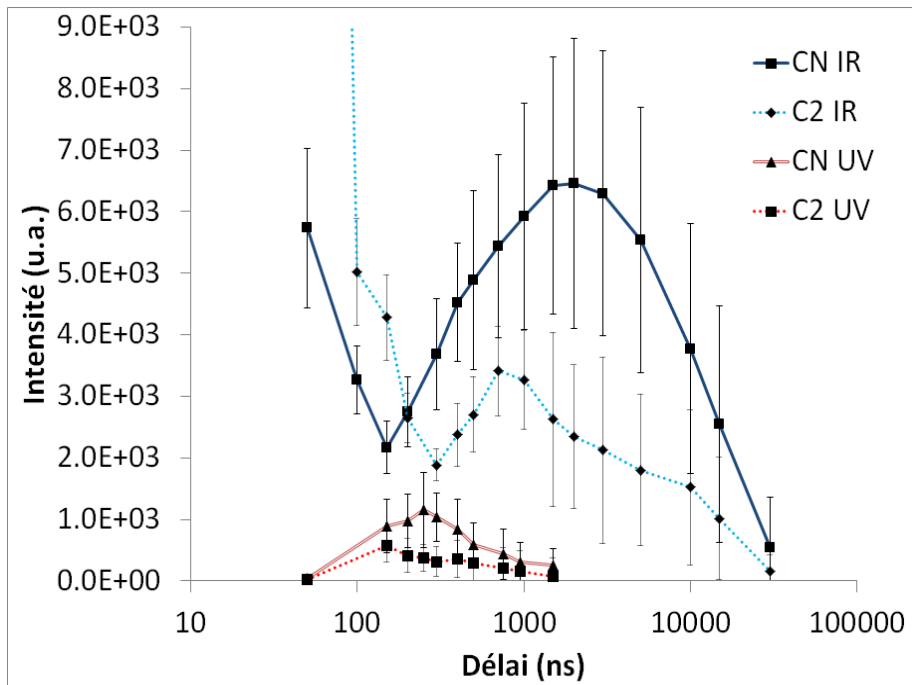


FIGURE 3.16 – Évolution temporelle des intensités nettes de C₂ (516.5 nm) et CN (388.3 nm) avec une impulsion IR et UV. Les paramètres temporels sont optimisés dans les deux cas.

Les figures 3.15 et 3.16 montrent que le système doté d'un laser IR permet d'améliorer la durée de vie du plasma, le signal ainsi que la répétabilité des mesures. Ce comportement

peut avoir deux explications : soit le volume ablaté est supérieur et plus stable en IR, soit cette différence est due à l'effet d'écrantage plasma en IR entraînant un plasma plus stable. La figure 3.17 montre le volume ablaté pour quelques échantillons polymères en approximant les cratères à des cônes. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope confocal de marque Zeiss équipé en profilométrie Z-stack. Les résultats de cette figure représentent la moyenne des volumes de 5 cratères sur un même échantillon en UV et en IR. En parallèle, la figure 3.18 présente des images de cratères obtenus sous impulsion IR et UV pour des échantillons de PA et de PE.

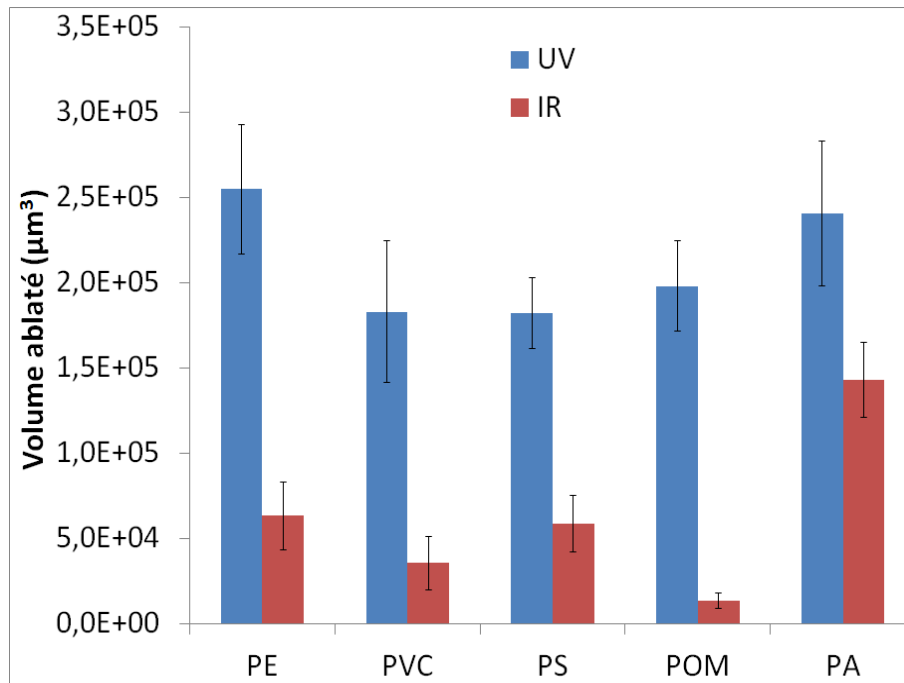


FIGURE 3.17 – Volumes d’ablation de quelques échantillons en UV et en IR. Chaque volume représente la moyenne de 5 cratères sur un même échantillon approximés à des cônes.

Les volumes de cratères sont plus faibles et dispersés en IR. L’absorption de ces matériaux est donc plus faible à 1064 nm qu’à 266 nm. La stabilité et l’importance du signal obtenu sous impulsion IR s’expliquent donc plus par les interactions laser-plasma que par celles laser-matière.

Sous impulsion IR, l’absorption du plasma est supérieure (effet d’écrantage plasma), induisant des températures plasma supérieures. Le signal obtenu est donc supérieur par excitations successives des éléments composant le plasma [6].

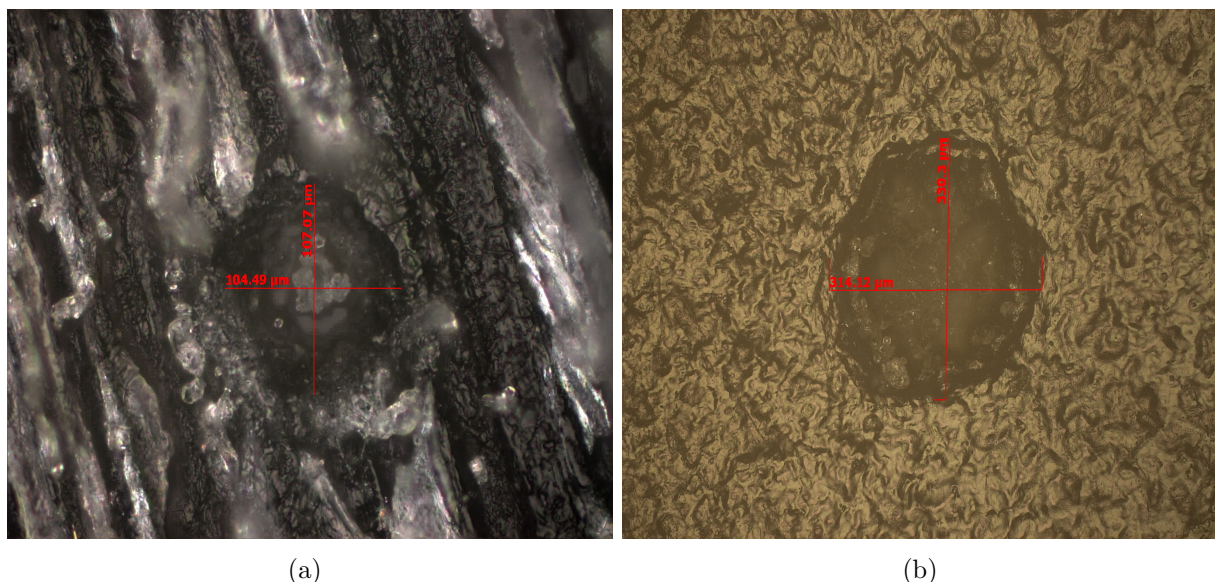


FIGURE 3.18 – Cratères obtenus sous impulsion IR sur un échantillon de PA (figure 3.18(a)) et sous impulsion UV sur un échantillon de de PE (figure 3.18(b)).

3.3.2 Identification des polymères

a) Comportements moléculaires

Nous avons vu que le signal et sa répétabilité étaient améliorés en utilisant le système doté d'un laser Nd :YAG à sa fréquence fondamentale (1064 nm) par le fait que les photons laser sont plus absorbés par le plasma. Malgré tout, le volume ablaté sous impulsion IR est globalement plus faible et moins constant d'une analyse à l'autre, induisant des problèmes d'effets de matrice supérieurs en IR. Dans ce paragraphe, nous allons donc tester ces deux longueurs d'onde laser pour comparer les possibilités d'identification des polymères sous ces deux régimes.

La figure 3.19 présente l'intensité nette de C_2 normalisée par celle des ABS pour les polymères étudiés (auxquels ont été enlevés les PVC et le PdMS).

Chaque intensité représente la moyenne d'intensité de tous les échantillons pour un type de matériau donné. Le nombre d'échantillons est précisé pour chaque polymère. Enfin, l'intensité nette étant très supérieure avec le système IR qu'avec le système UV (cf figure 3.16) et pour des raisons de visibilité des données, tous les signaux sont normalisés par le signal obtenu pour les ABS en UV et en IR.

Si les polymères aliphatiques ainsi que le POM et le POE sont toujours identifiables, les écarts-types sont supérieurs avec le système IR. Ainsi, pour un type de polymère donné, le signal est plus variable d'un échantillon à l'autre en IR. Ceci confirme un problème accru d'effets de matrice dans ce régime d'ablation en fonction certainement des charges et additifs

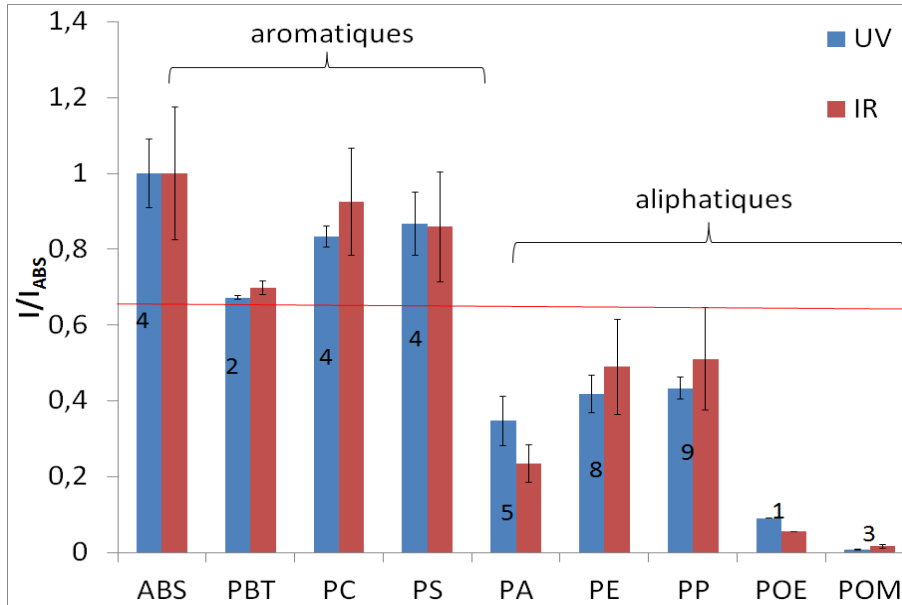


FIGURE 3.19 – Intensité de C_2 normalisée par l'intensité relative aux ABS pour les polymères étudiés.

présents dans les plastiques.

b) Rapports de raies

Les rapports déjà testés (C_2/CN et O/N) ont été utilisés pour l'identification des polymères sous régime IR.

Les figures 3.20(a) et 3.20(b) montre le rapport C_2/CN respectivement pour les polymères aliphatiques et aromatiques pour des ablations UV et IR.

Ces résultats montrent que la différenciation des PBT des autres aromatiques tant en UV qu'en IR. Cette observation est aussi valable pour différencier les PA des autres aliphatiques. La répétabilité des ratios est meilleure en ablatant en IR, mais ils sont plus disparates d'un échantillon de même polymère à l'autre.

La figure 3.21 montre le rapport O/N pour les ABS, PC et PS.

Les PC restent séparables des ABS et PS via le rapport O/N même sous ablation IR. La répétabilité est là aussi meilleure en IR qu'en UV. Cependant, l'apport de l'échantillon en oxygène semble plus faible que pour les analyses en UV.

Les traitements utilisés dans la section précédente pour l'identification des polymères sous ablation UV sont applicables sous ablation IR. Les mêmes différenciations sont possibles sur le même type de système où seule la longueur d'onde change.

De la même manière, les styréniques et les polyoléfinés ne sont pas discernables effica-

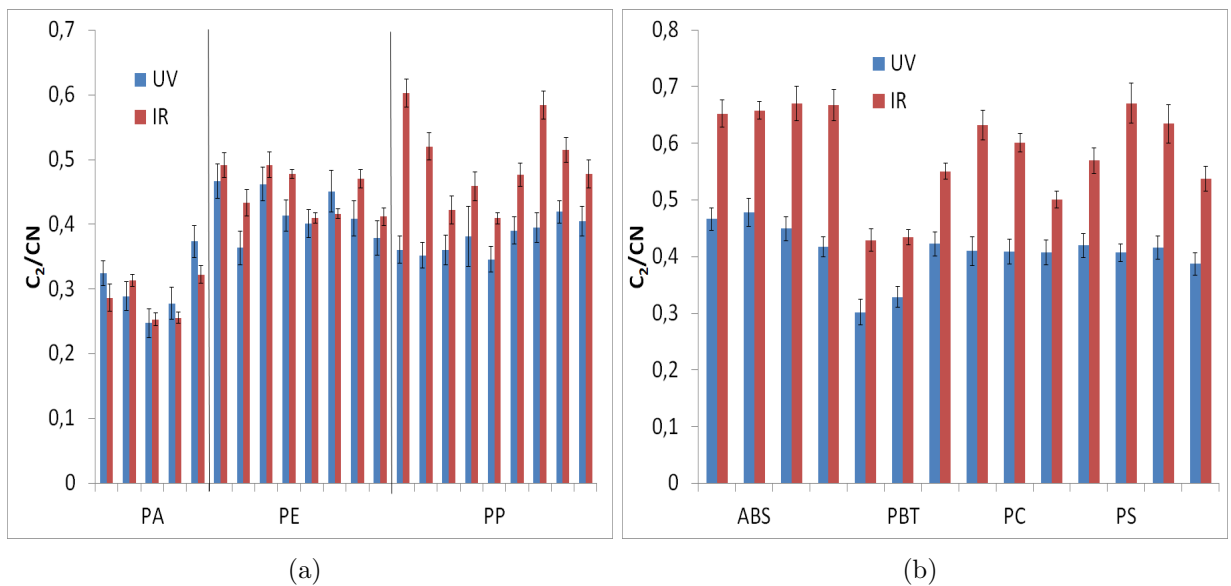


FIGURE 3.20 – Rapport C_2/CN pour les polymères aliphatiques (figure 3.20(a)) et aromatiques (figure 3.20(b)).

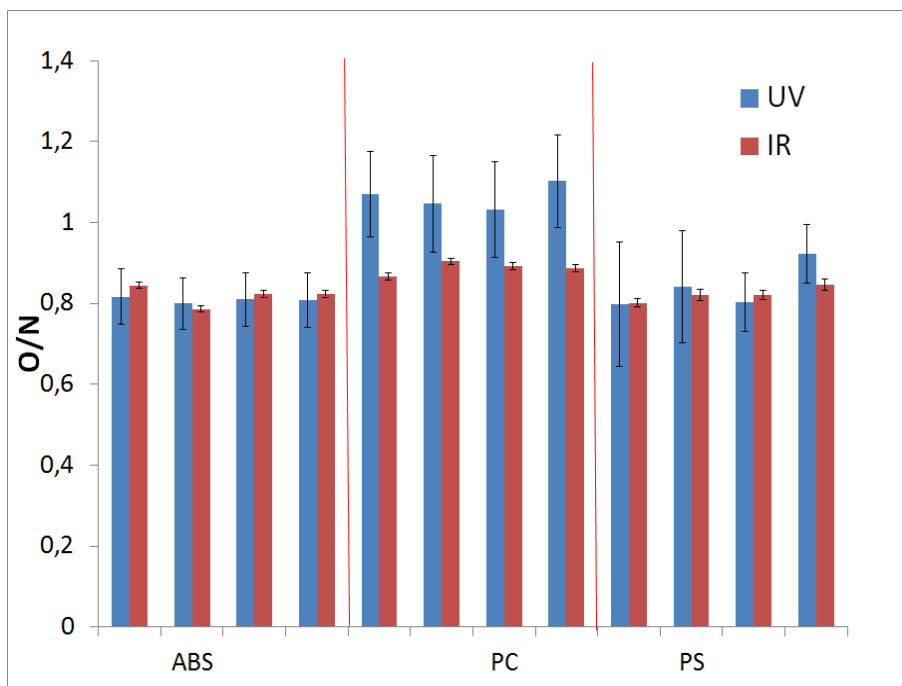


FIGURE 3.21 – Rapport O/N pour les ABS, PC, et PS sous impulsion UV et IR.

cement entre eux quelle que soit la longueur d'onde utilisée.

c) Système optimal

Les matrices plastiques étudiées ici ont un coefficient d'absorption plus faible dans le cas de photons à 1064 nm. Ceci induit un volume ablaté inférieur et des effets de matrice accrus. Cependant, le signal LIBS obtenu dans ce régime est plus fort et plus stable. Ce comportement s'explique par un effet d'écrantage accru induisant des températures plus élevées et donc des excitations successives des éléments du plasma. L'ablation est donc plus optimale en UV alors que l'excitation du plasma est plus efficace en IR. Malgré ces différences, le protocole de séparation des polymères des deux systèmes reste le même.

Étant donné ces observations, il paraît judicieux de tester l'analyse LIBS des polymères par des systèmes double-pulse. De cette manière, une impulsion UV permettrait une ablation de matière optimale quand une deuxième impulsion IR viendrait exciter le plasma et stabiliser le signal tout en augmentant le rapport signal-sur bruit. Ce type de système a déjà été proposé par Wang et *al* [6] qui ont travaillé sur le seuil d'ablation des polymères en UV et en IR. À notre connaissance, ce type de système n'a pas encore été testé pour l'application du tri des plastiques.

Au-delà de ces observations, la question de la durée d'impulsion doit être posée : en effet, il paraît envisageable qu'un régime femtoseconde, limitant fortement les interactions laser plasma, puisse être judicieux pour ce type d'applications. Boueri et al. [7] ont comparé la production de fragments moléculaires pour des régimes nanoseconde et femtoseconde. Si les lasers femtoseconde semblent donner un rendement de molécules plus important, la difficulté d'application de ce type de système reste pour le moment un frein à son utilisation en routine dans le cadre des applications proposées ici.

3.4 Effet des masses molaires et des charges sur la discrimination des polymères

En travaillant sur des plastiques industriels, la plupart des polymères étudiés ont pu être identifiés. Les échantillons étudiés sont tous des échantillons récents. Or, en vieillissant, des liaisons peuvent se casser sous action photochimique ou encore par oxydation. Ces phénomènes entraînent une baisse de la masse molaire du polymère considéré et peuvent avoir une incidence sur les effets de matrice en analyse LIBS.

Des plastiques âgés de plusieurs dizaines d'années sont parfois amenés à être recyclés. L'impact de la masse molaire des échantillons à analyser doit donc être étudié. Le but de cette section est donc d'évaluer l'impact de ce facteur sur une analyse LIBS, et particulièrement de vérifier si cela influe sur l'identification des polymères. Nous nous pencherons également sur l'effet des charges minérales, pouvant non seulement induire des effets de matrices supplémentaires, mais aussi perturber l'identification des polymères à cause de la présence d'oxygène et/ou de carbone dans ces charges.

Ces deux points seront ici traités séparément : dans un premier temps, l'effet des masses

molaires sera étudié, puis celui des charges dans un second temps.

Dans cette section, les résultats présentés ont été obtenus en régime IR car, nous l'avons vu, ce régime est plus soumis aux effets de matrices dans le cadre d'analyses de plastiques.

3.4.1 Masses molaires

Cette première partie va donc présenter l'évolution de l'intensité de différents signaux en fonction de la masse molaire.

a) Effet des masses molaires sur les signaux LIBS

La figure 3.22 montre les intensités des signaux de C (247.8 nm), O(844.6 nm), N (746.8 nm), C₂ (516.5 nm) et CN (388.3 nm).

Tous les signaux sans exception augmentent en même temps que la masse molaire, et ce quel que soit le polymère considéré. Cette augmentation semble linéaire, bien que de nouveaux points permettraient d'affirmer ou infirmer cette tendance. Sur les trois polymères proposés, les signaux d'oxygène et d'azote ont les pentes les plus fortes, celle de CN est intermédiaire, et enfin celles de carbone et de C₂ sont plus faibles. Ceci indique que le signal des espèces issues de l'échantillon augmente moins rapidement avec la masse molaire que celui des espèces provenant majoritairement de l'atmosphère. Enfin, les CN semblent issues de recombinaisons entre des espèces de l'atmosphère et de l'échantillon, expliquant cette pente intermédiaire. Pour de fortes masses molaires, l'apport de l'atmosphère dans le plasma est donc proportionnellement plus important que pour des masses molaires plus faibles.

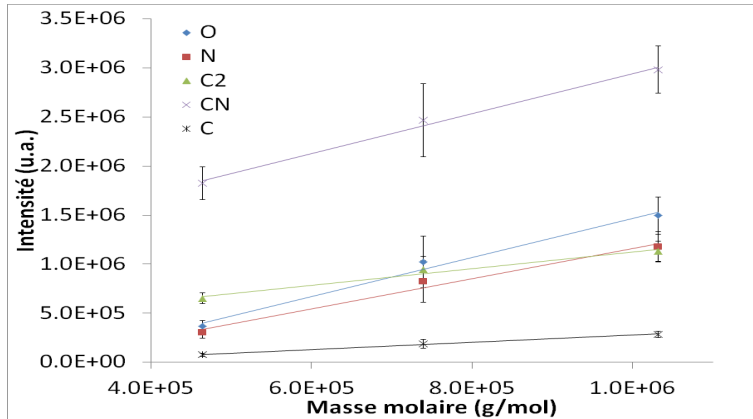
L'augmentation globale du signal en fonction de la masse molaire peut être expliquée par des interactions laser-matière plus fortes pour des masses molaires plus importantes. La figure 3.23 montre les volumes de cratères obtenus sur les échantillons de PMMA. Ces volumes ont été obtenus en approximant les cratères à des cônes.

Le volume ablaté augmente en même temps que la masse molaire, ce qui est corrélé à l'augmentation de signal obtenue en figure 3.22. Ainsi, l'absorption des photons à 1064 nm est plus importante pour des fortes masses molaires. Ceci est certainement dû au fait que l'augmentation de la masse molaire induit une augmentation du taux de liaisons malgré un nombre équivalent d'atomes.

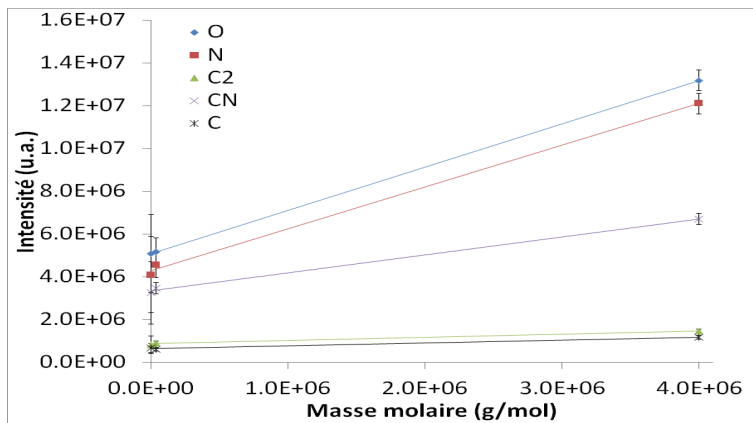
La masse molaire de l'échantillon a un effet direct sur l'intensité du signal. Le but est maintenant de vérifier si ces modifications influent sur l'identification des polymères.

b) Effets des masses molaires sur l'identification des polymères

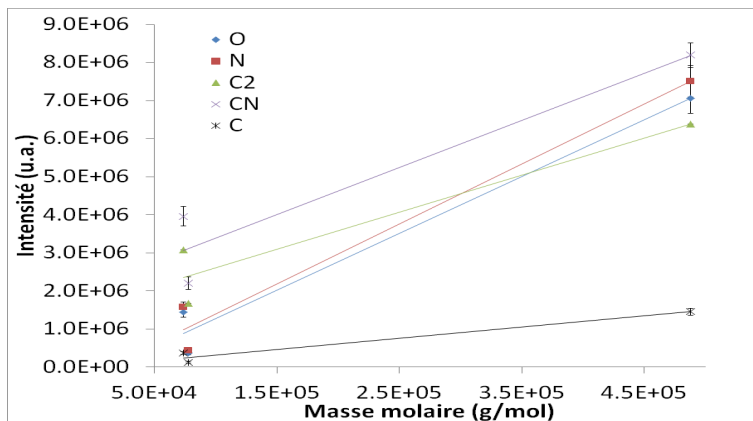
Les signaux utilisés pour l'identification des polymères ont été investigués ici. La première étape est de vérifier si le comportement des signaux de C₂ en fonction de la nature du



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.22 – Intensités des signaux de C (247.8 nm), O(844.6 nm), N (746.8 nm), C₂ (516.5 nm) et CN (388.3 nm) pour les PMMA (figure 3.22(a)), POE (figure 3.22(b)) et PS (figure 3.22(c)).

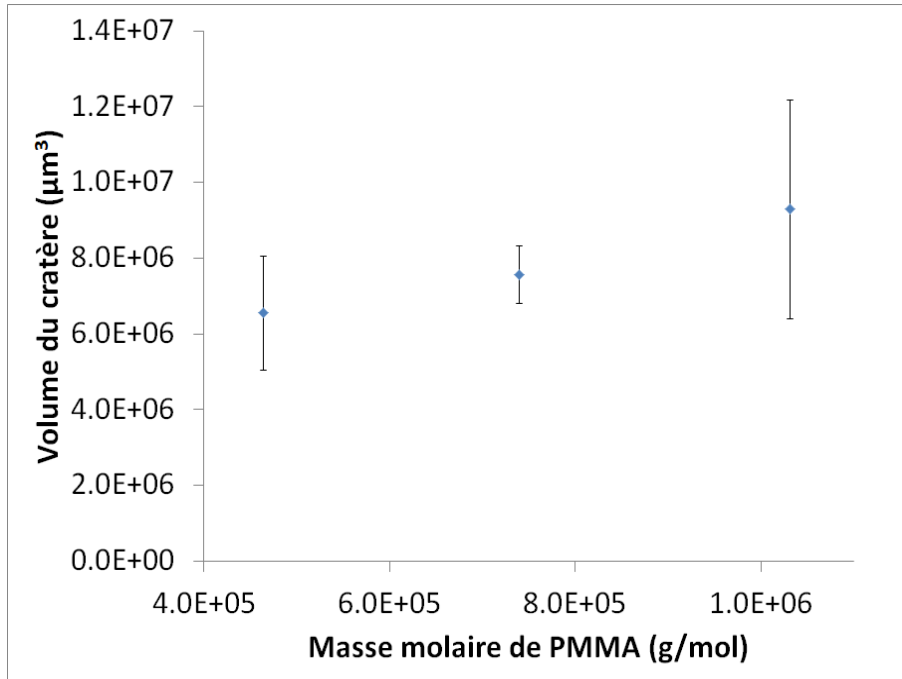


FIGURE 3.23 – Volume des cratères laissés lors de l’analyse LIBS des PMMA. Ces données ont été obtenues en approximant les cratères à des cônes. Les barres d’erreur représentent la variation de volume sur 5 cratères d’un même échantillon.

polymère (aliphatique ou aromatique) reste équivalent quelles soient les charges utilisées.

La figure 3.24 montre les intensités de C_2 pour les polymères étudiés.

Les PdMS, ne contenant pas de liaisons C-C, présente un faible signal de C_2 . Les PS quant à eux présentent un fort signal. Ces résultats sont en accord avec ceux de la section précédente. La masse molaire ne semble donc pas influencer sur la séparation des polymères sur la base du signal C_2 . La suite va maintenant se concentrer sur les rapports de raies.

La figure 3.25 montre le rapport C_2/CN pour les polymères de masses molaires connues.

Le rapport C_2/CN est très différent d’un polymère à l’autre, mais reste stable dans la même famille de polymères. La différenciation suivant ce rapport se fait donc sur la nature de la molécule plus que sur sa masse molaire. On peut remarquer de plus que ce rapport est plus stable d’un échantillon d’un polymère à un autre du même type lorsqu’il s’agit de matériaux purs (voir section précédente). Ce comportement peut-être dû à des effets de matrice induits par la coloration due aux charges minérales. Ce point sera discuté plus avant dans le paragraphe sur l’effet des charges.

La figure 3.26 présente quant à elle le rapport O/N pour ces mêmes polymères.

Ce rapport est supérieur à 1 pour tous les polymères sauf les PS. Ce résultat est en accord avec ceux de la section précédente, car malgré les masses molaires variées, les polymères contenant de l’oxygène sont toujours discernables.

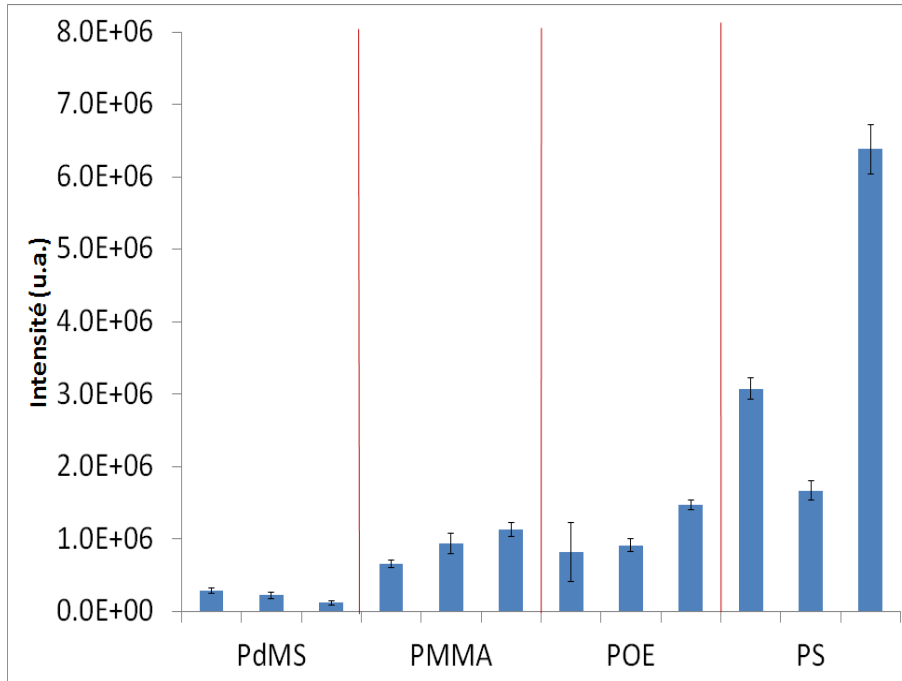


FIGURE 3.24 – Intensités de C₂ pour les polymères dont les masses molaires sont connues.

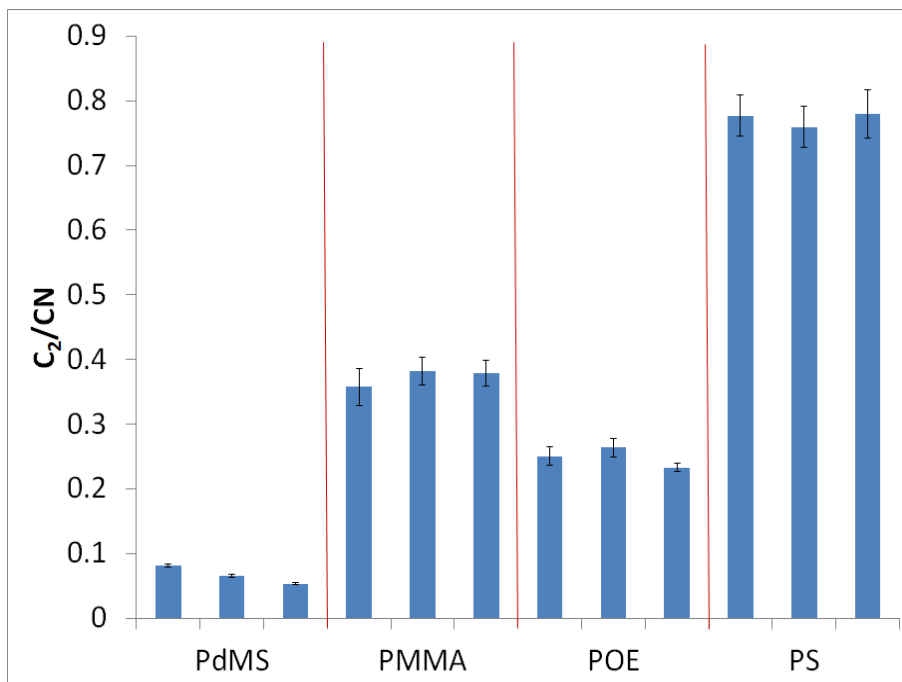


FIGURE 3.25 – Rapport C₂/CN pour les polymères dont les masses molaires sont connues.

c) Conclusion

La masse molaire des polymères induit des différences sur les interactions laser-matière entraînant des effets de matrice importants. Pour des impulsions à 1064 nm, l'absorption

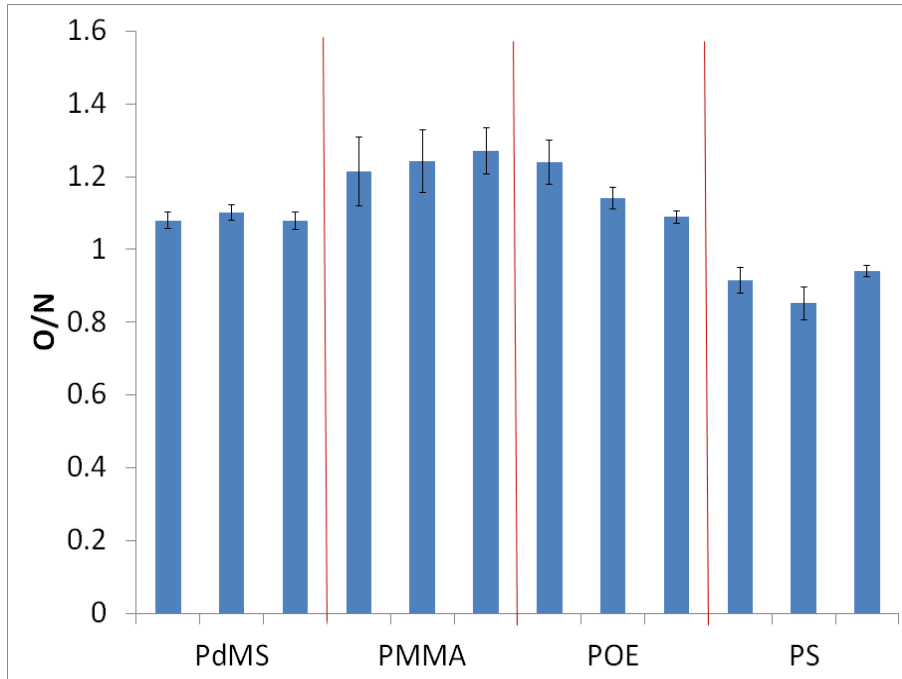


FIGURE 3.26 – Rapport O/N pour les polymères dont les masses molaires sont connues.

est plus importante. Cependant, quelles que soient les masses molaires, ces effets de matrice n’influent pas sur l’identification du polymère, car les traitements étudiés dans la section précédente permettent toujours de différencier ces matériaux sur la base de leurs compositions atomiques et moléculaires.

3.4.2 Charges minérales

Dans la section précédente, nous avons vu que les signaux de C_2 et d’oxygène sont prépondérants dans l’identification des polymères. Ces signaux sont dépendants de la présence d’oxygène et de liaisons C-C dans l’échantillon. La présence de ces composés est due en majorité à la matrice polymère, mais certaines charges utilisées pour la fabrication de pièces plastiques peuvent en contenir ; les oxydes tels que le TiO_2 utilisé comme pigment ou encore les carbonates tels que le $CaCO_3$ utilisé pour améliorer les caractéristiques mécaniques de la pièce finale contiennent tous de l’oxygène. Le noir de carbone induisant du signal de C_2 [4, 8] peut aussi être utilisé pour noircir des pièces plastiques. Outre la présence d’éléments pouvant faire varier le signal, ces charges changent les caractéristiques physiques du matériau, pouvant induire des effets de matrice lors d’analyses LIBS. Les plastiques étudiés dans la section précédente étant des pièces industrielles, la nature et la concentration des charges n’étaient pas contrôlées. Le but de ce paragraphe est donc de vérifier si la présence de ces charges dans une pièce plastique influe sur l’identification des polymères par LIBS.

Les échantillons utilisés ont une base polymère PE (aliphatique) et PS (aromatique).

Leur différenciation se fait normalement sur la base du signal C_2 . La première étape est donc de vérifier si cette différenciation se fait toujours, même en cas de charges de noir de carbone. La figure 3.27 montre le signal de C_2 pour les échantillons utilisés pour cette étude sur l'effet des charges.

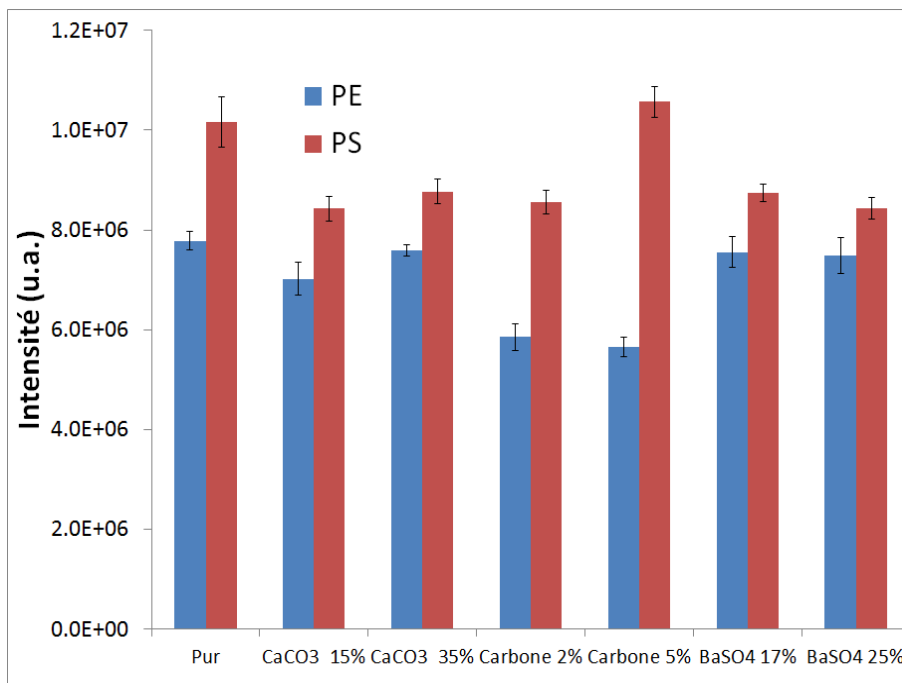


FIGURE 3.27 – Intensité de C_2 pour les échantillons chargés.

Le signal de C_2 est globalement plus faible pour les PE que pour les PS quelles que soient la nature et les concentrations des charges utilisées. Pour le cas du PE, les échantillons chargés au noir de carbone présentent un signal plus faible, comportement qui ne se retrouve pas pour les PS. Si ce dernier point montre que des effets de matrice sont bien présents sur des polymères chargés, la différenciation des aliphatiques et aromatiques reste réalisable sur la base du signal de C_2 , et ce même en présence de charges générant des groupements C_2 comme le noir de carbone.

La séparation des polymères contenant de l'oxygène peut se faire sur la base du rapport O/N; si la matrice en contient, ce rapport est supérieur à 1. Les polymères étudiés ici ne contiennent pas d'oxygène, mais certaines charges considérées en présentent. Le rapport O/N a donc été mesuré sur ces échantillons pour vérifier si l'oxygène provenant des charges perturbe l'identification des polymères sur la base du rapport O/N. La figure 3.28 montre le rapport O/N pour les polymères chargés.

Le rapport O/N reste inférieur à 1 y compris sur les échantillons présentant des charges riches en oxygène. L'identification des polymères présentant de l'oxygène reste donc possible même lorsque les charges utilisées contiennent de l'oxygène.

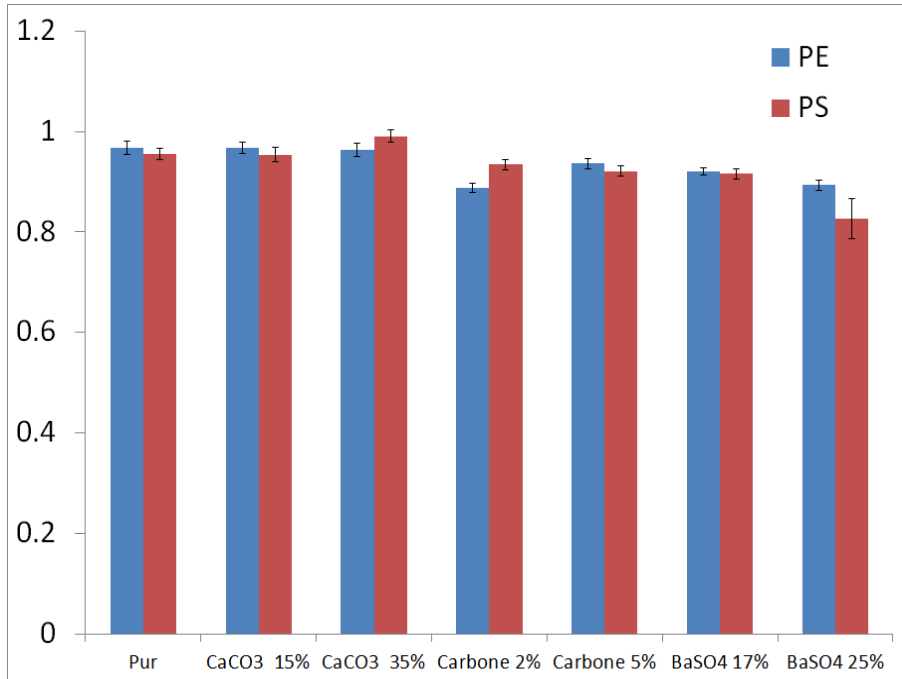


FIGURE 3.28 – Rapports O/N pour les échantillons chargés.

3.4.3 Conclusion

Les différences de masses molaires ou la présence de charges induisent inévitablement des effets de matrice lors de l'analyse LIBS de polymères. Pour une impulsion à 1064 nm, l'énergie laser est d'autant plus absorbée que la masse molaire est grande. Malgré ces effets de matrice, l'identification des polymères reste réalisable suivant le protocole précédemment établi quelles que soient les masses molaires ou les charges employées.

3.5 Conclusion

Les différents traitements de données utilisés ont permis l'identification de nombreux polymères. Seuls les polyoléfinés et les styréniques présentent encore des difficultés d'identification en LIBS.

Cette discrimination est réalisable sous les deux régimes d'ablation testés ici (266 et 1064 nm). Le régime IR permet d'obtenir une meilleure répétabilité des résultats ainsi qu'un rapport signal-sur-bruit supérieur. Ceci est dû à un effet d'écrantage plasma plus important en IR, induisant des températures de plasma supérieures. D'un autre côté, le régime UV permet une ablation de matière plus répétable et est moins soumis à des effets de matrice dus aux charges présentes dans la pièce plastique. L'ablation photochimique prépondérante dans ce régime UV permet donc un meilleur contrôle des quantités de matière ablatées.

Ces observations suggèrent que le système LIBS optimal pour l'identification des polymères consisterait à travailler en double-pulse, avec une ablation UV et une excitation IR.

Enfin, l'augmentation de la masse molaire du polymère induit des signaux globalement plus importants dans le cadre d'ablations IR. Particulièrement, les signaux provenant de recombinaisons avec les espèces de l'atmosphère augmentent plus fortement avec l'augmentation de la masse molaire que ceux exclusivement issus de l'échantillon. Ce phénomène est dû à une meilleure absorption des photons IR. Malgré l'effet évident des masses molaires et des charges sur les signaux LIBS, ceci n'empêche pas la discrimination des polymères.

Bibliographie

- [1] R. Sattmann, I. Monch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziapostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, and R. Miguel. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Polymer Identification. *Appl. Spectrosc.*, 52(3) :456–461, 1998.
- [2] R.J. Locke, J.B. Morris, B.E. Forch, and A.W. Miziolek. Ultraviolet laser microplasma-gas chromatography detector : detection of species-specific fragment emission. *Appl. Opt.*, 29(33) :4987–4992, 1990.
- [3] P.Y. Bruice. *Organic Chemistry*. Prentice Hall, 2010.
- [4] L. St-Onge, R. Sing, S. Bechard, and M. Sabsabi. Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air. *Appl. Phys. A*, 69 :S913–S916, 1999.
- [5] A. Portnov, S. Rosenwaks, and I. Bar. Emission Following Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Organic Compounds in Ambient Air. *Appl. Opt.*, 42(15) :2835–2842, 2003.
- [6] Q. Wang, P. Jander, C. Fricke-Begemann, and R. Noll. Comparison of 1064 nm and 266 nm excitation of laser-induced plasmas for several types of plastics and one explosive. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(10) :1011 – 1015, 2008.
- [7] M. Boueri, M. Baudelet, J. Yu, X. Mao, S.S. Mao, and R. Russo. Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer. *Appl. Surf. Sci.*, 255(24) :9566–9571, 2009.
- [8] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, C. Boulmer-Leborgne, and A. Luches. A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure nitrogen. *J. Phy. D*, 31(10) :1263, 1998.

Chapitre 4

LIBS pour la conservation du patrimoine

Le but de ce chapitre est de déterminer les possibilités d'identification des matériaux organiques en LIBS dans le cadre de la conservation des peintures murales. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la nature des produits organiques utilisés en peinture murale est variée ; il existe des colorants organiques tels que le rouge de cochenille ou la garance, des liants organiques tels que l'huile de lin ou la colle de peau d'animal ou des consolidants et adhésifs utilisés pour refixer la couche picturale ou pour remplacer le liant dégradé. Dans cette dernière catégorie, nous pourrions citer parmi les plus connus le Paraloid B-72 ou encore le Primal AC-33. Ce chapitre va donc s'articuler en 2 parties : dans un premier temps, nous décrirons les matériaux organiques utilisés en peinture murale visés par cette étude et le système LIBS utilisé pour la discrimination de ces matériaux. Dans un deuxième temps nous traiterons les résultats obtenus sur la discrimination des liants et des produits de conservation.

4.1 Système et échantillons

4.1.1 Système expérimental

Les expériences sur les produits utilisés en peinture murale ont été réalisées avec le système LIBS du LRMH. Ce système a été développé en parallèle de la thèse de Romain Bruder [1]. Il est schématisé figure 4.1.

Le laser utilisé est un Nd :YAG Minilite II (Continuum USA) à sa fréquence fondamentale (1064 nm) délivrant des impulsions d'une énergie maximum de 35 mJ sur une durée de 5 ns. L'énergie est mesurée à l'aide d'un joulemètre après chaque série de tirs. Le faisceau est multimode de type gaussien et son diamètre en sortie de laser est de 3 mm (mesuré sur papier photosensible par R. Bruder). Le faisceau est ensuite focalisé perpendiculairement à

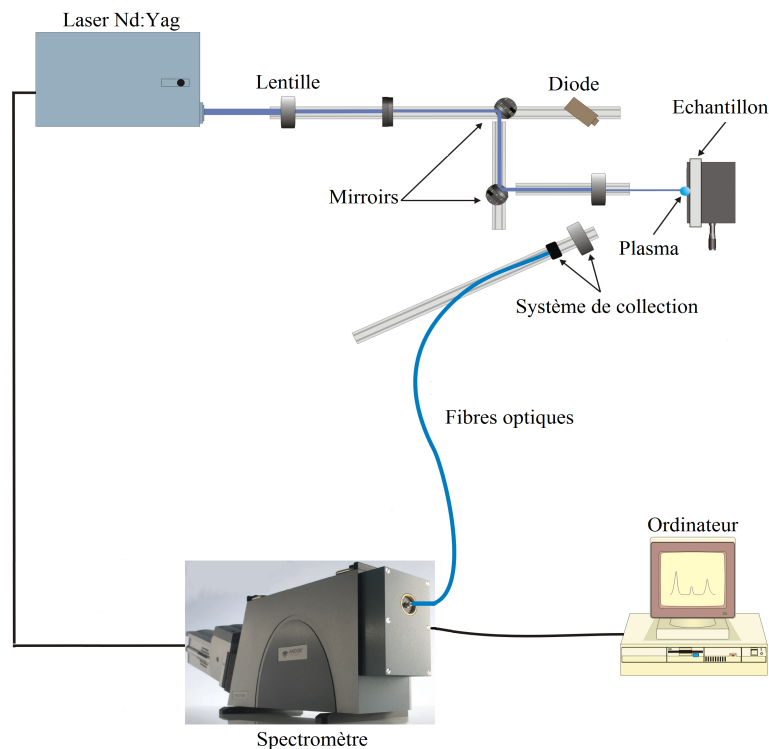


FIGURE 4.1 – Système LIBS du LRMH utilisé pour l’analyse de matériaux du patrimoine.

l’échantillon analysé via une lentille de diamètre 25.4 mm et de distance focale 120 mm. Le diamètre du cratère d’ablation obtenu sur un étalon d’aluminium dont la surface se trouvait à la focale de la lentille a été mesuré à 500 μm . La fluence délivrée à la surface de l’échantillon analysé est donc de 17.6 J.cm^{-2} .

La lumière émise par le plasma est collectée à 30° via une lentille (diamètre 50.8 mm et distance focale 100 mm) et imagée à l’entrée d’un réseau de 7 fibres optiques (diamètre de cœur 600 μm) avec un grossissement proche de 1. La fibre centrale est connectée à l’entrée d’un spectromètre Échelle (Mechelle 5000, Andor) ayant un pouvoir de résolution de $\lambda/\Delta\lambda = 4700$. La lumière diffractée est ensuite détectée par une caméra ICCD (Andor iStar), permettant des détections dans la gamme spectrale allant de 200 à 900 nm. Ce dispositif permet une analyse résolue en temps par la possibilité de régler le délai et la porte.

4.1.2 Échantillons et protocole

Au cours de cette étude sur l’identification par LIBS des matériaux organiques utilisés en peinture murale, trois types d’échantillons ont été étudiés : des plaquettes de peinture de référence, des polymères de restauration purs, et des peintures restaurées.

a) Identification des liants

Dans un premier temps, nous avons choisi plusieurs plaquettes peintes. Ces plaquettes font partie d'un lot présenté et caractérisé dans la thèse de R. Bruder [1]. Il s'agit de plaquettes de béton cellulaire peintes par une restauratrice spécialiste des techniques anciennes (voir figure 4.2). Pour leur fabrication, des parpaings ont été découpés pour obtenir des échantillons d'environ 2.5 cm d'épaisseur. Elles ont ensuite été recouvertes d'enduit puis de la couche picturale selon la technique choisie. Parmi toutes ces plaquettes, 15 ont été choisies, regroupant 3 pigments différents (l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), le cinabre (HgS) et l'ocre jaune (à base de goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), d'argile (ici de la kaolinite) et de quartz (SiO_2))) et 5 techniques de mise en œuvre. Chacune de ces techniques présente un liant différent, organique ou non.

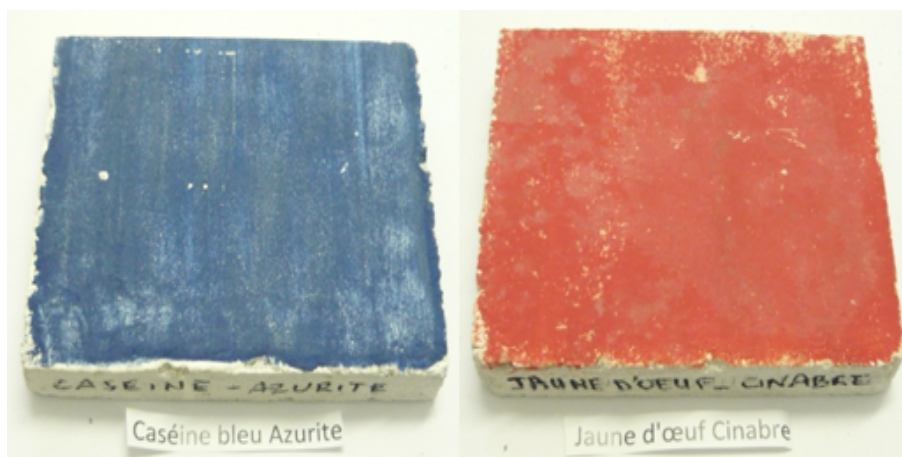


FIGURE 4.2 – Exemple de plaquettes peintes utilisées pour cette étude.

- **Fresque** La technique à fresque a été décrite dans le chapitre 1. Elle a pour particularité de ne nécessiter aucun liant organique. Le liant se fait par carbonatation de l'hydroxyde de calcium contenu dans la chaux.

Le spectre LIBS d'une peinture réalisée à fresque ne devrait donc pas contenir de signaux moléculaires caractéristiques des molécules organiques.

- **Huile de lin** L'huile de lin est une huile siccative composée entre autres d'acide linoléique et linolénique, qui sont des acides gras polyinsaturés. La présence de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ favorise la polymérisation ou l'oxygénation de ces acides permettant de créer un film utilisable en peinture (cf chap 1).

La polymérisation des longues chaînes carbonées devrait permettre une identification en LIBS de l'huile de lin via le signal de C_2 .

- **Colle de peau de lapin** Le collagène est une protéine présente dans les peaux animales par exemple. Il présente de forts taux d'acides aminés tels que la glycine, la proline et l'hydroxyproline. Cette protéine possède la caractéristique de passer facilement d'un état visqueux à un état solide par simple refroidissement. Dans ce cas, le film se fait par réarrangement des molécules de collagène [2].

- **Caséine** La caséine est issue du lait. Elle est obtenue par précipitation de lait écrémé par un acide. Il s'agit d'un mélange de protéines (α , β et γ caséines). Une fois en solution dans une base (dans le cas de cette étude, l'eau de chaux de pH 12.3), les molécules de caséine se dispersent sous forme de caséinates. La caséine a pour particularité de contenir du phosphore (0.8 %) car les acides aminés hydroxylés des molécules de caséine sont souvent combinés avec des groupements phosphate [2].

- **Jaune d'œuf** Le jaune d'œuf est une émulsion constituée de diverses molécules : eau, lipides (dont phospholipides donnant une teneur en phosphore d'environ 2.2 %) et protéines (vitelline, vitelliline, livétine et phosvitine). Les lipides contenus dans le jaune d'œuf ne sont pas siccatifs, le film se fait donc par séchage des protéines (élimination d'eau) [2].

Dans le cas des protéines, la présence de fonctions aminées et de liaisons peptidiques donne un fort taux de liaisons C-N, qui peuvent être utilisables en LIBS par le signal CN.

La liste des échantillons utilisés est rappelée dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Pigments et liants utilisés dans cette étude.

Pigment	Mise en œuvre
Azurite	Fresque Huile Colle Caséine Jaune d'œuf
Cinabre	Fresque Huile Colle Caséine Jaune d'œuf
Ocre jaune	Fresque Huile Colle Caséine Jaune d'œuf

Les paramètres temporels (délai et porte) ont été optimisés selon le procédé présenté

dans le chapitre 3 et fixés à 500 ns de délai et 7 μ s de porte. Les résultats présentés dans la partie suivante représentent la somme de 25 tirs réalisés sur une surface vierge de tout tir pour ne pas traverser la couche picturale et ainsi ne pas analyser l'enduit et le support de béton cellulaire.

b) Produits de conservation

Le deuxième type d'échantillons étudié ici correspond à des produits polymères purs utilisés en restauration. Ces produits et leurs caractéristiques chimiques sont présentés dans le tableau 4.2. Les échantillons analysés dans cette étude font partie de la bibliothèque de produits de restauration du LRMH.

TABLEAU 4.2 – Caractéristiques des échantillons de polymères de restauration étudiés.

Produits	Polymère	Formule
Gelvatol, Rhodoviol, Rhodoviol 4/20	PVA	$(C_2H_4O)_n$
Rhodopass, Rhodopass M	PVAc	$(C_4H_6O_2)_n$
Primal, Primal E330, Primal AC33, Plectol	(Méth)acrylates Dispersion	$(C_3H_3O_2 - R)_n$ $(C_4H_5O_2 - R)_n$
Paraloid (B67 et B72), Plexigum	(Méth)acrylates Solution	$(C_3H_3O_2 - R)_n$ $(C_4H_5O_2 - R)_n$
Calaton	Nylons solubles	$(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$
Culminal, Thylose	Cellulosiques	$(C_{12}H_{14}O_{10} - R_6)_n$
RC-70, RC-80, PKSE, Wacker OH, Drifilm Estel	Silicates d'éthyle	$Si(OC_2H_5)_4$
Silicate de potassium	Silicates alcalins	$Si(OK)_4$

En ce qui concerne le protocole d'analyse pour la différenciation en LIBS de ces produits, le délai et la porte choisis sont respectivement de 400 ns et 4 μ s après optimisation. Les résultats présentés dans ce chapitre concernant ces produits représentent la somme de 500 tirs réalisés sur 25 points d'analyses différents (20 tirs par point).

c) Peintures restaurées

Enfin, le troisième type d'échantillons regroupe les deux précédents. 5 plaquettes ont été utilisées (cinabre préparé selon les 5 techniques de mise en œuvre présentées plus haut). Chacun de ces échantillons a été découpé pour obtenir 8 morceaux d'environ 250 x 250 mm. Nous avons ensuite appliqué au pinceau un produit utilisé pour la restauration sur chacun de ces échantillons avec l'aide d'une restauratrice spécialisée en peintures murales. La liste de ces échantillons ainsi que les solvants utilisés sont présentés dans le tableau 4.3.

TABLEAU 4.3 – Caractéristiques des échantillons de produits de restauration appliqués sur des peintures.

Pigment	Technique	Produit	Polymère	Solvant (Concentration)	
Cinabre		Paraloïd B72	(Méth)Acrylates	Éthanol (10%)	
	Fresque	Plexisol	(Méth)Acrylates	White Spirit (15%)	
	Huile	E330	(Méth)Acrylates	Eau (25%)	
	Colle	Rhodopas	PVAc	Éthanol (10%)	
	Caséine	Rhodoviol	PVA	Eau (10%)	
	Jaune d'œuf		Estel 1000	Silicate	Éthanol (50%)
			Klucel	Cellulosique	Eau (5%)
			Calaton	Nylon soluble	Alcool (70%)/eau (30%)

Le protocole d'analyses utilisé pour ces échantillons est exactement le même que celui utilisé pour les plaquettes non restaurées (cf 4.1.2 a)).

Comme dans le chapitre précédent, les intensités d'émission données dans les résultats de ce chapitre représentent l'intégration des raies d'intérêt.

4.2 Détermination des matériaux organiques du patrimoine en LIBS

4.2.1 Liants organiques

Pour l'identification de la technique de mise en œuvre, les plaquettes au cinabre ont été étudiées en premier lieu.

Duchêne et *al* [3] ont pu identifier les pigments et les techniques de mise en œuvre par LIBS en utilisant la méthode SIMCA. En prenant en compte ces résultats, nous avons étudié le signal de bandes moléculaires (C_2 à 516.5 nm et CN à 388.3 nm) et de phosphore (à 255.3 nm). Ces bandes moléculaires et raie atomique sont caractéristiques des liants utilisés pour les plaquettes étudiées : les C_2 pour les lipides à longue chaîne carbonée, les CN pour

les protéines avec des liaisons peptidiques et le phosphore pour certaines protéines et les phospholipides.

La figure 4.3 montre les signaux bruts de C₂ (a), CN (b) et phosphore (c) pour les 5 techniques de mise en œuvre de cinabre étudiées ici.

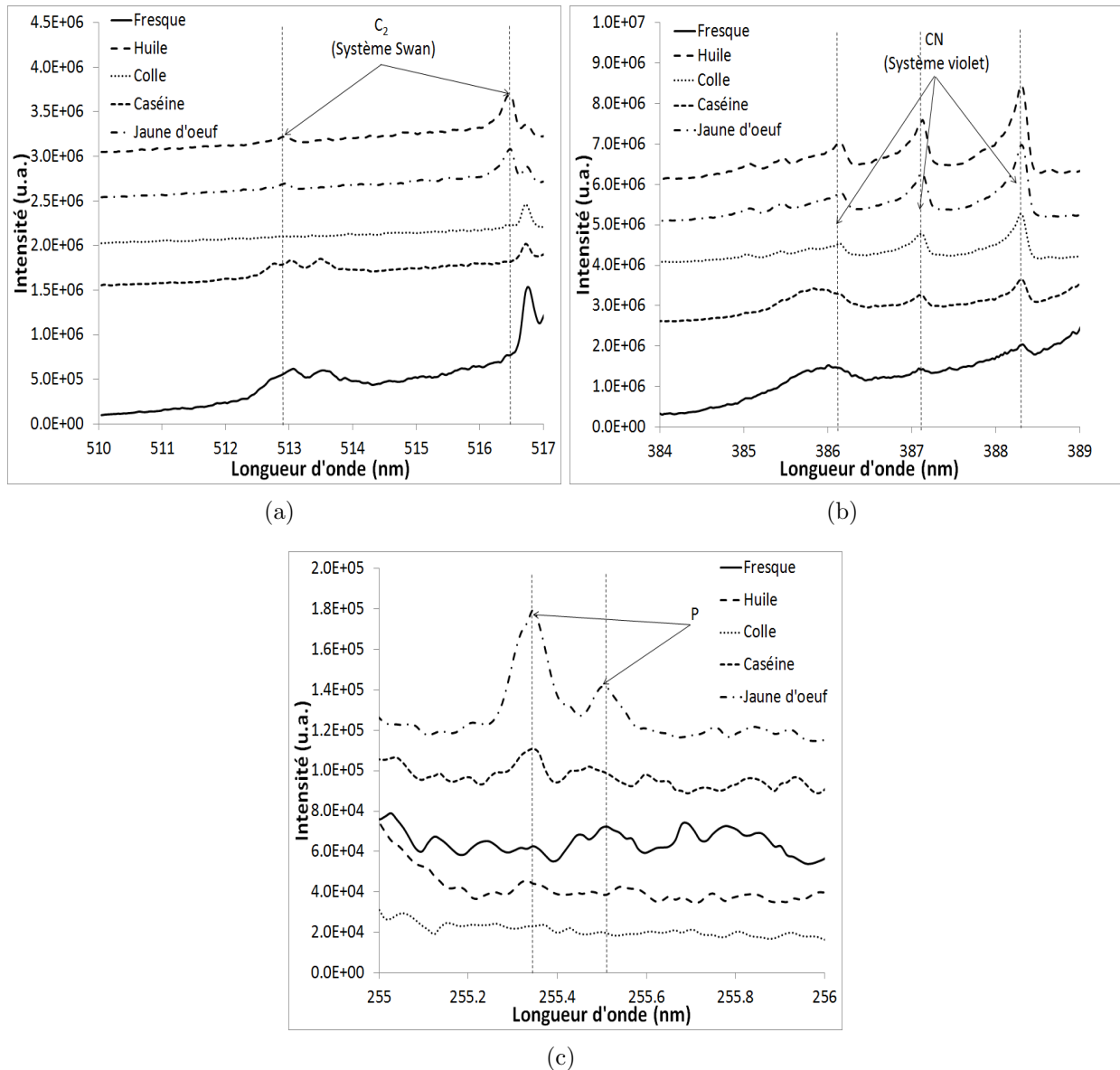
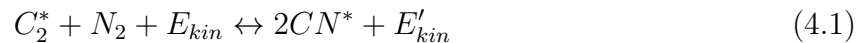


FIGURE 4.3 – Bandes d'émission C₂ Swan (516.5 nm 4.3(a)), CN violet (388.3 nm, 4.3(b)) et raies de phosphore (255.3 nm, 4.3(c)) pour les peintures à la fresque, à l'huile de lin, à la colle de peau de lapin, à la caséine et au jaune d'oeuf dans le cas d'un pigment de cinabre (HgS).

La figure 4.3(a) montre que le signal de C₂ est plus fort pour les peintures à l'huile et

au jaune d'œuf, alors qu'il n'est pas visible pour les 3 autres techniques de mise en œuvre. Ce comportement peut s'expliquer par la présence de lipides dans l'huile et le jaune d'œuf. Les lipides contiennent des longues chaînes carbonées, voire des doubles liaisons C=C dans le cas d'acides gras insaturés. Ces doubles liaisons ainsi que le nombre de liaisons C-C supérieur dans le cas de lipides expliquent donc le comportement du signal de C₂ pour les peintures à l'huile et au jaune d'œuf.

Le signal de CN est plus fort pour les échantillons préparés à l'huile et au jaune d'œuf, alors que ceux préparés à la colle et à la caséine présentent un signal intermédiaire (plus faible pour la caséine). Le signal de CN correspondant à l'échantillon préparé à fresque est faible comparé aux 4 autres. La caséine, la colle et le jaune d'œuf contiennent des protéines dont une des caractéristiques est de présenter des liaisons peptidiques (liaison entre un groupement carboxylique et un groupement amine induisant une liaison C-N entre deux acides aminés de la protéine). Ces liaisons peuvent expliquer le signal de CN observé pour ces 3 liants. La caséine étant mélangée à de l'eau de chaux, le taux de matériaux organiques est ici plus faible que pour les autres techniques (sauf à fresque), ce qui explique le plus faible signal de CN dans le cas de la caséine. Enfin, les molécules peuvent être formées par recombinaisons entre les C₂ et l'azote de l'atmosphère via des réactions telles que [4] :



avec E_{kin} et E'_{kin} les énergies cinétiques des espèces en jeu.

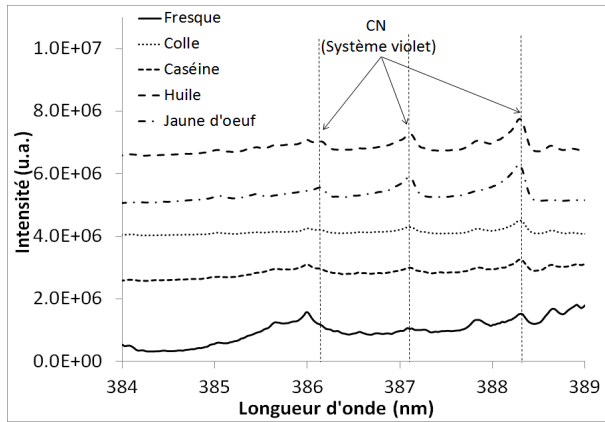
Ce type de réaction explique alors la forte présence de signal de CN dans le cadre de la peinture à l'huile. La peinture à fresque, bien que ne possédant pas de liant organique, présente un léger signal de CN. En effet, le carbone atomique peut aussi réagir avec l'atmosphère ambiante pour donner des CN via des réactions proposées plus loin dans le chapitre 5. La technique à la fresque étant issue de la carbonatation de l'enduit frais à la chaux, il en résulte du carbonate de calcium (CaCO₃) riche en carbone.

L'émission de phosphore est observée pour la plaquette au jaune d'œuf contenant de la lécithine, un phospholipide (2.2 % P). La plaquette à la caséine présente un faible signal de phosphore (0.8 % de P dans la caséine). Les autres techniques de mise en œuvre étudiées ne contiennent pas de phosphore et n'en présentent donc pas de signal. Le signal de phosphore, tout comme les émissions moléculaires, est donc caractéristique du liant utilisé.

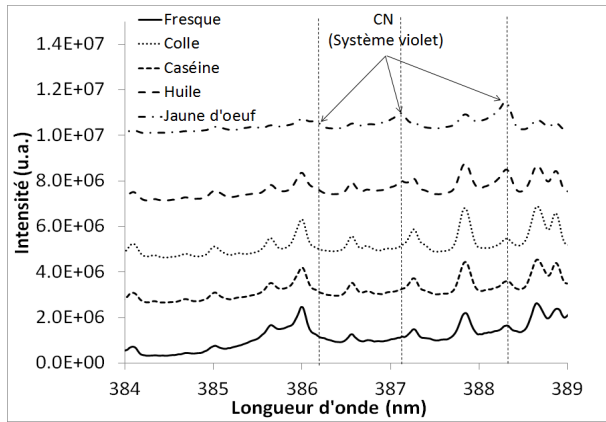
Dans le cas de peintures au cinabre, les signaux moléculaires ainsi que celui de phosphore sont donc dépendants du liant utilisé. Il est maintenant important de vérifier ce comportement pour des peintures composées d'autres pigments. Les plaquettes de référence du LRMH présentent deux autres pigments appliqués avec ces 5 techniques de mise en œuvre : l'azurite et l'ocre jaune.

La figure 4.4 montre les signaux de phosphore, de C₂ et de CN pour ces pigments et techniques de mise en œuvre.

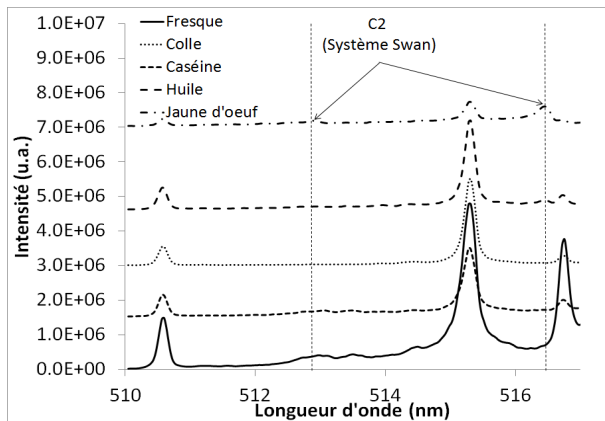
Concernant les signaux de CN, les résultats obtenus sur le cinabre sont reproductibles



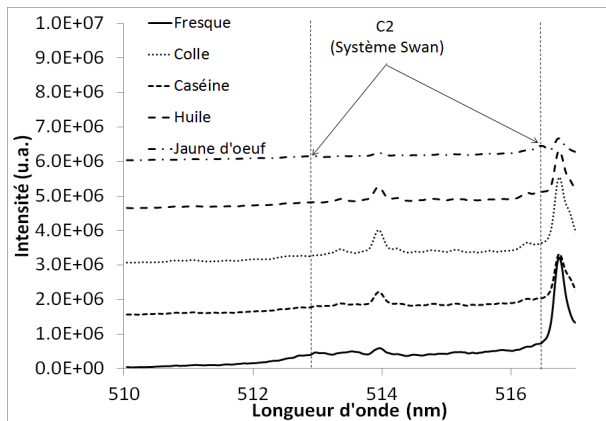
(a) azurite



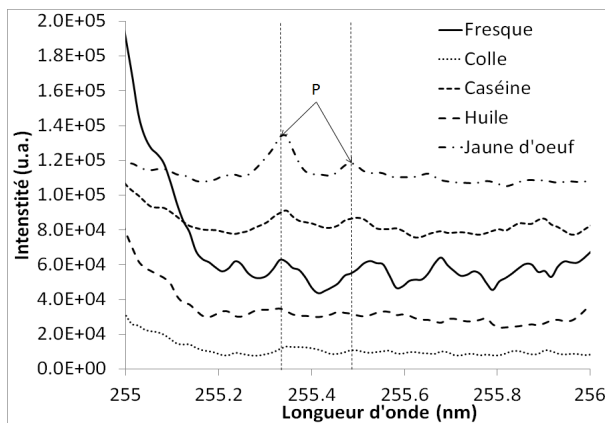
(b) ocre jaune



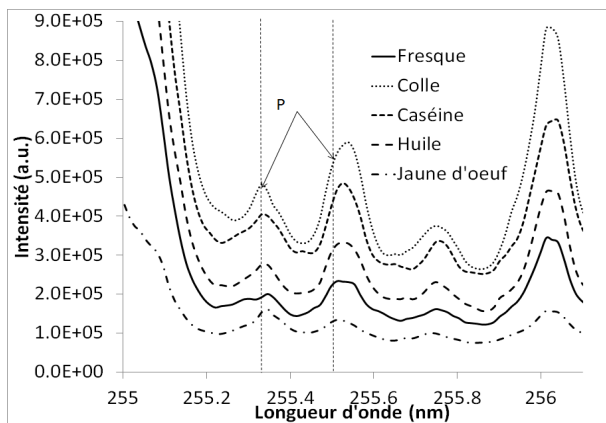
(c) azurite



(d) ocre jaune



(e) azurite



(f) ocre jaune

FIGURE 4.4 – Bandes d'émission CN violet (4.4(a) et 4.4(b)), C₂ Swan (4.4(c) et 4.4(d)) et raies de phosphore (4.4(e) et 4.4(f)) pour les peintures au jaune d'oeuf, à la colle de peau de lapin, de caséine, d'huile de lin et à la fresque

sur les 2 autres pigments à ceci près que les CN pour les échantillons à fresque présentent un signal proche de ceux à la colle et à la caséine. Les signaux de C₂ montrent eux aussi un comportement similaire à celui observé dans le cas du cinabre, sauf qu'il est plus fort pour les échantillons au jaune d'œuf que pour ceux à l'huile. Enfin, si le comportement du phosphore est le même dans le cas des peintures à l'azurite que dans celui des peintures au cinabre, ce n'est pas du tout le cas des peintures à l'ocre jaune. En effet dans ce cas-là, le phosphore présente un fort signal pour la colle et la caséine, intermédiaire pour la fresque et l'huile et faible pour le jaune d'œuf. Il s'avère en fait que les raies de phosphore interfèrent avec des raies mineures de fer (255.3 et 255.5 nm) qui ne sont visibles que dans le cas de l'ocre jaune à cause de la concentration supérieure en fer (comparé au cinabre et à l'azurite). Cependant, on peut remarquer une inversion de maximum d'intensité de ces deux raies dans le cas du jaune d'œuf. La raie de fer à 256 nm est moins intense dans ce dernier cas. Ces deux points semblent montrer que les raies observées sont du phosphore dans le cas du jaune d'œuf et du fer dans les autres cas.

Le tableau 4.4 résume les résultats observés.

TABLEAU 4.4 – Résumé des signaux de C₂, CN et P pour les 5 techniques de mise en œuvre étudiées (sauf dans le cas d'interférences spectrales). - représente un signal faible ou non détectable, + un signal intermédiaire et ++ un fort signal

Technique de mise en œuvre	C ₂	CN	P
Fresque	-	-	-
Huile	+(+)	++	-
Colle	-	+	-
Caséine	-	+	+
Jaune d'œuf	++	++	++

En conclusion, la technique à fresque peut être identifiée, car elle ne présente pas de liant organique, induisant des signaux faibles ou inexistantes de phosphore, de C₂ et de CN. La caséine peut être discriminée de la colle animale grâce au signal de phosphore, sauf dans le cas de pigment riche en fer. Le jaune d'œuf peut quant à lui être différencié de l'huile par le signal fort de phosphore. Ainsi, par simples comparaisons de signaux de phosphore, de C₂ et de CN, les 5 techniques de mise en œuvre de 3 pigments différents ont pu être identifiées.

4.2.2 Produits de restauration purs

Différents produits sont utilisés pour la conservation des peintures murales, comme des consolidants, des adhésifs ou des vernis. La première étape est d'étudier les possibilités de discrimination de ces matériaux purs (i.e. non appliqués sur une peinture murale) par l'utilisation de traitements de données déjà présentés dans ce manuscrit (rapports de raies et chimométrie, cf chap 2).

Dans le chapitre 3, les rapports C₂/CN et O/N se sont révélés très intéressants pour la

séparation de matériaux organiques. Ces rapports ont donc été testés en premier lieu pour la différenciation des produits de conservation. La figure 4.5 présente le ratio O/N en fonction du ratio C₂/CN pour les produits étudiés. Comme dans le chapitre 3, les barres d'erreurs représentent la variation sur les 25 points de mesures.

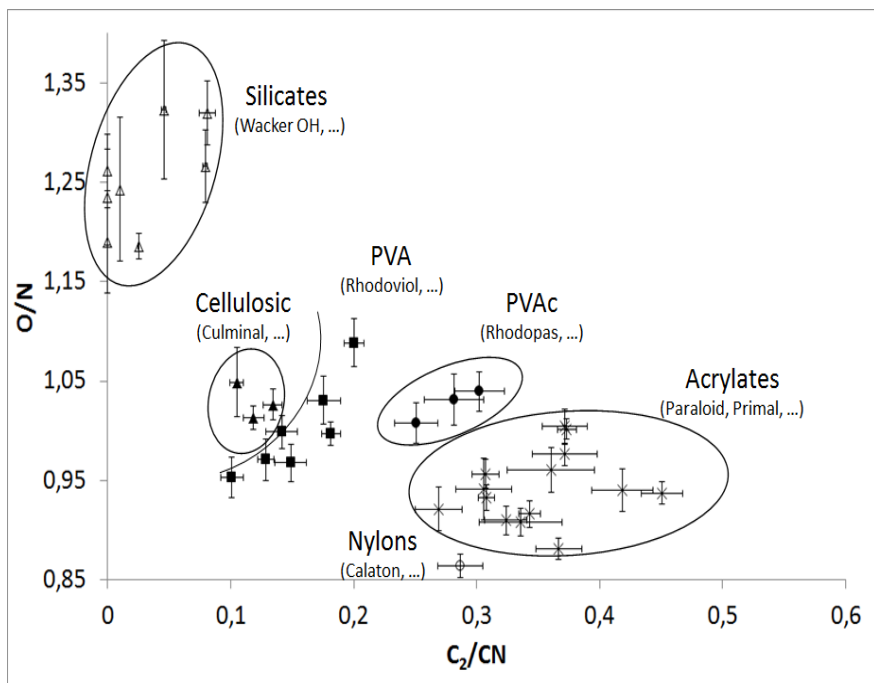
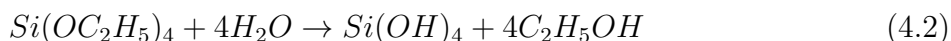


FIGURE 4.5 – O/N en fonction de C₂/CN. Les intensités représentent l'intégration des raies

Les silicates d'éthyle peuvent être identifiés, car le rapport C₂/CN est plus faible que pour les autres produits. Ce comportement est dû à un signal C₂ très faible. En effet, quand le film de silicate d'éthyle se forme, il se crée du polysiloxane avec production d'éthanol volatile. Une très grande partie des liaisons C-C de la matrice est ainsi vaporisée avec l'éthanol. La réaction en jeu est la suivante :



Pour expliquer les autres différences observées dans la figure 4.5, il est nécessaire de connaître la concentration en certains éléments dans les produits étudiés. Le tableau 4.5 liste les taux théoriques d'oxygène et de liaisons C-C dans ces produits analysés.

Les polymères acryliques contiennent moins d'oxygène que les autres polymères à part le nylon. Or, la figure 4.5 montre que le rapport O/N pour les acryliques est globalement plus faible que pour les autres polymères, sauf le nylon. Étant donné l'importance du signal d'oxygène dans ce rapport (voir chapitre 3), ce dernier permet la distinction de produits utilisés en conservation par leur taux d'oxygène.

En utilisant des rapports de raies et de bandes moléculaires, toutes les familles de

TABLEAU 4.5 – Concentration théorique de liaisons C-C et d’oxygène dans les produits de conservation étudiés

Produit	Polymère	O (%)	C2 (%)
Acrylique	PMMA	13.34	26.67
Acrylique	PEMA	11.11	27.78
Acrylique	IsoBuMA	8.34	29.17
Acrylique	NBuMA	8.34	29.17
Acrylique	PMA	16.67	25
Acrylique	PEA	13.34	26.67
PVA	PVA	14.29	28.57
PVAc	PVAc	16.67	25
Nylon	Nylon	5.26	26.32
Cellulosique	MC	variable	variable
Cellulosique	HPC	variable	variable
Cellulosique	MHEC	variable	variable

produits étudiés ont pu être séparées. Cependant, les PVA semblent proches des cellulosiques, tout comme le nylon des acryliques. Afin de les distinguer au mieux, ces données ont été traitées par chimométrie. L’ACP a été utilisée dans cette étude pour affiner la discrimination de ces matériaux. Ce traitement a été réalisé en utilisant le logiciel Unscrambler.

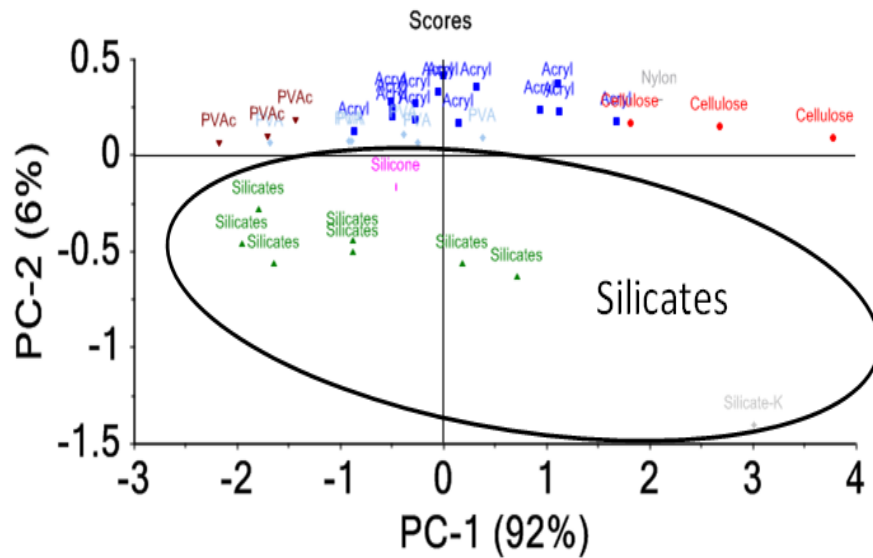
La figure 4.6(a) montre le score plot d’une ACP guidée sur les raies et bandes typiques des matériaux organiques ($C = 247.8$ nm, $CN = 388.3$ nm, $C2 = 516.5$ nm, $H = 656.3$ nm, $N = 746.8$ nm and $O = 844.6$ nm). Les silicates sont encore une fois facilement séparables des autres polymères. Ils ont donc été ôtés pour recalculer une ACP sur les échantillons restants. Le résultat est représenté en figure 4.6(b).

Les autres produits sont différenciables entre eux via une ACP guidée après avoir ôté les spectres des silicates.

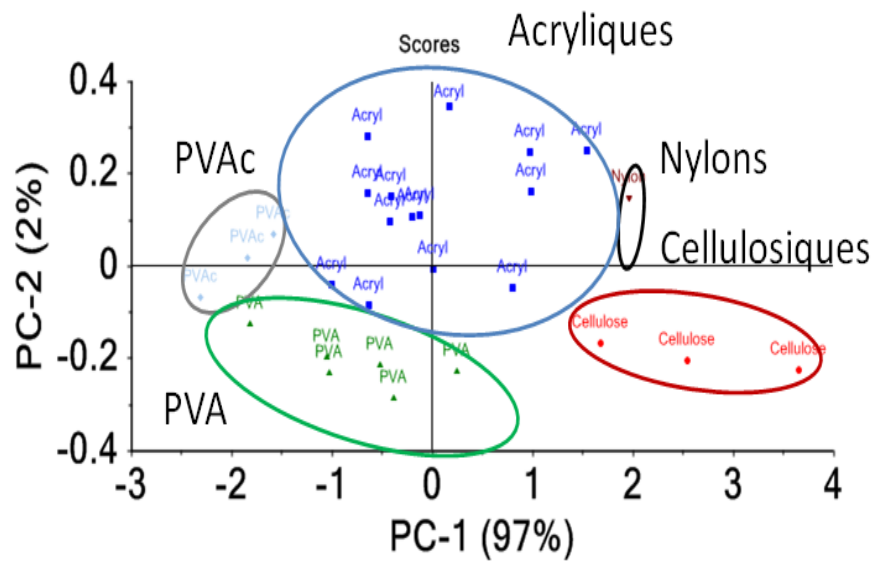
En conclusion, les produits utilisés pour la conservation des peintures murales ont pu être séparés par ACP utilisant les raies atomiques et les bandes moléculaires caractéristiques des matériaux organiques. Ceci a pu être réalisé sur des matériaux purs (non appliqués sur des polychromies et sans ajout de solvant). L’effet de la matrice picturale sur la détection en LIBS de ces produits doit maintenant être étudié.

4.2.3 Polychromies restaurées

Les sections précédentes ont montré les possibilités d’identification des techniques de mise en œuvre des polychromies en fonction des liants utilisés et celles de séparation des produits de conservation purs. Cette section va maintenant se pencher sur les capacités de détection des liants et de ces mêmes produits de conservation en cas de polychromies



(a)



(b)

FIGURE 4.6 – Figure 4.6(a) : ACP guidée sur les raies et bandes d’émission (C 247.8 nm, CN 388.3 nm, C2 516.5 nm, H 625.3 nm, N 756.8 nm et O 844.6 nm). Figure 4.6(b) : ACP obtenue après avoir ôté les silicates

restaurées. Le but est donc de vérifier si ces produits sont tous identifiables sur une même matrice picturale.

La première étape est donc de vérifier si la présence des produits de conservation gêne

l'identification du liant utilisé. La deuxième partie de cette section visera à identifier les produits utilisés pour la restauration.

a) Identification des liants d'origine dans des peintures restaurées

- **Rapports de raies** Lors des sections précédentes, il a été établi que les signaux moléculaires et celui de phosphore permettaient la séparation des techniques de mise en œuvre. Ce paragraphe vise à vérifier si cette discrimination est toujours réalisable dans le cadre de peintures restaurées.

La figure 4.7 montre le rapport C_2/CN en fonction du rapport P/C.

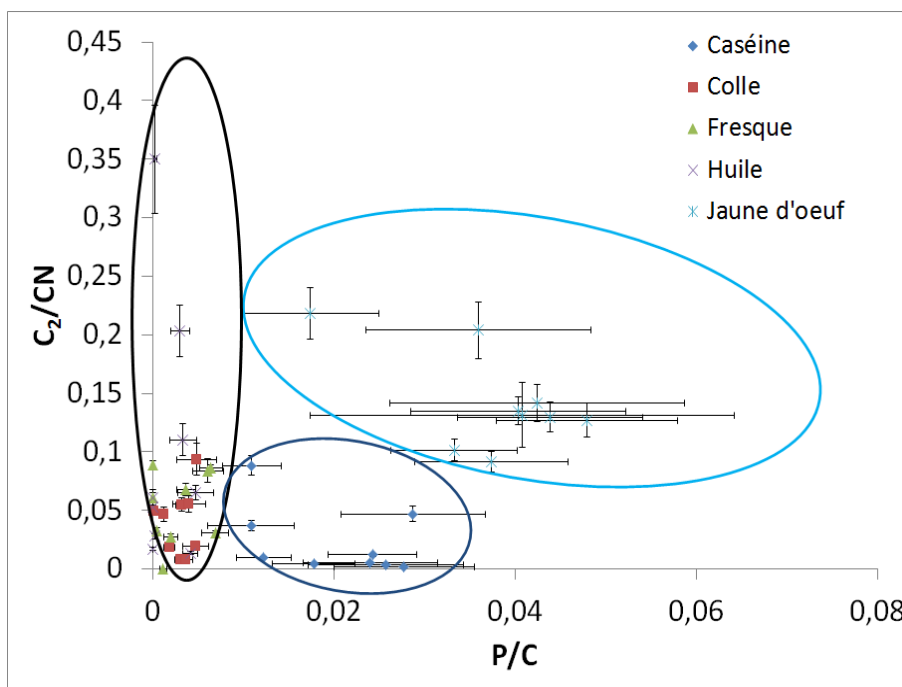


FIGURE 4.7 – C_2/CN en fonction de P/C. Les intensités représentent l'intégration des raies

Suivant l'axe des abscisses, le rapport P/C permet de séparer les peintures à la caséine et au jaune d'œuf des autres peintures. Ceci est dû à la présence de phosphore dans la caséine et le jaune d'œuf. Le rapport C_2/CN suivant l'axe des ordonnées permet quant à lui de séparer ces deux techniques entre elles, car la présence de lipides dans le jaune d'œuf augmente le signal de C_2 . Même dans le cas de peintures restaurées, ces techniques de mise en œuvre sont identifiables. Il est notable ici que le rapport C_2/CN est très dispersé dans le cas des peintures à l'huile. Ce phénomène a été pointé lors de l'analyse des plaquettes non restaurées. Le signal de C_2 semblait en effet très peu constant dans le cas des peintures à l'huile (figure 4.4). Ceci peut être dû à un faible pouvoir couvrant de ce liant dans le cas de peintures murales.

- **ACP** Les rapports de raies ne semblent pas à même de séparer les autres techniques entre elles. Nous avons donc eu recours à l'ACP.

La figure 4.8 montre une ACP guidée sur le carbone à 247.9 nm, l'hydrogène à 656.3 nm, l'azote à 746.8 nm, l'oxygène à 844.2 nm, les CN à 388.3 nm et les C₂ à 516.5 nm pour les échantillons restaurés de peintures à la fresque, à la caséine et à la colle.

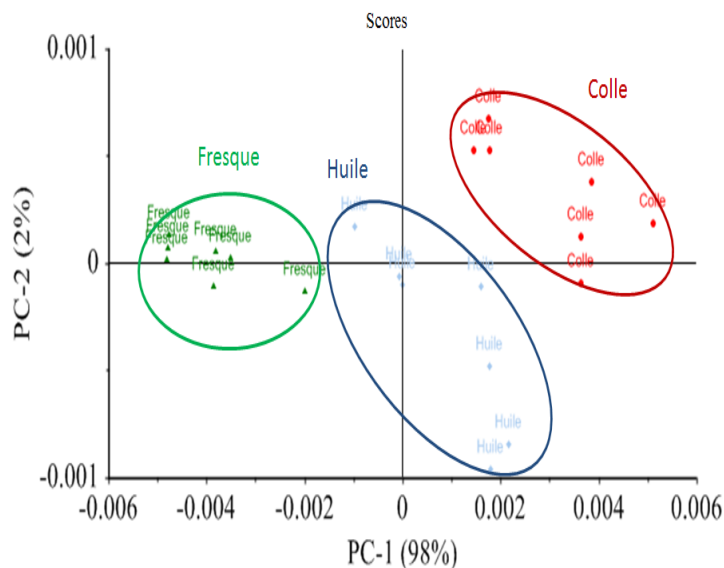


FIGURE 4.8 – ACP guidée sur les raies de C (247.9 nm), H (656.3 nm), N (746.8 nm), O (844.2 nm), CN (388.3 nm) (C₂ à 516.5 nm) pour les échantillons restaurés de peintures à la fresque, à la caséine et à la colle

Ces résultats montrent que ces trois techniques de mise en œuvre sont discriminées quel que soit le produit de conservation utilisé.

Finalement, les 5 liants utilisés dans cette étude restent identifiables même dans le cas de peinture restaurée. La prochaine étape est donc d'identifier les différents produits de restauration en utilisant les mêmes spectres.

b) Identification des produits de conservation utilisés pour la restauration

- **Atomes spécifiques** Parmi tous les produits de conservation étudiés, les silicates d'éthyle ne présentent pas ou peu de liaisons C₂ (cf section précédente). Cette particularité seule ne permet pas leur détection sur des peintures à fresque. Cependant, contrairement aux autres produits, la chaîne principale de ces polymères est constituée principalement de silicium. Cet atome devrait donc permettre l'identification de ces silicates sur des polychromies restaurées.

La figure 4.9 montre le signal de silicium pour la raie à 288.2 nm pour tous les échantillons observés ici.

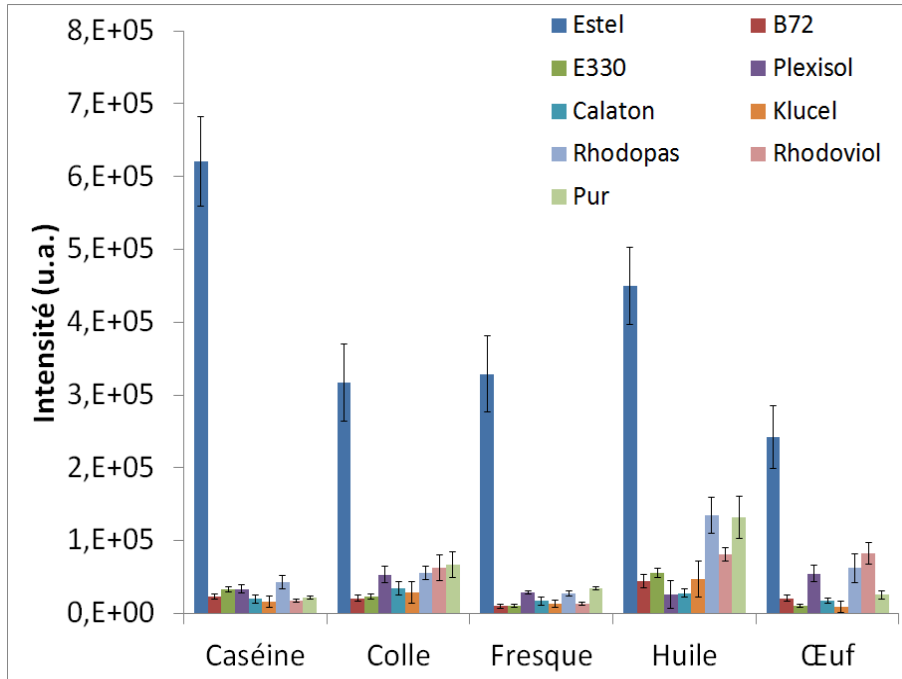


FIGURE 4.9 – Intensité de la raie de silicium à 288.2 nm. Les intensités représentent l’intégration des raies

Ces résultats montrent que quelle que soit la technique utilisée, le signal de silicium est beaucoup plus fort dans le cadre de peintures restaurées au silicate d’éthyle. Ces dernières semblent être identifiables facilement par LIBS via leur signal de silicium.

- Rapports de raies Pour les autres produits de restauration, des rapports de raies typiques des matériaux organiques ont été testés. La figure 4.10 présente le rapport C_2/CN pour les cinq techniques de mise œuvre et pour les produits de restauration utilisés.

La peinture à l’huile restaurée au Plexisol et celle à l’œuf restaurée à l’E330 présentent un rapport C_2/CN élevé par rapport aux autres échantillons. Dans le premier cas, ceci est dû à une pellicule de matière organique (probablement l’E330) sur la zone d’analyses (figure 4.11).

Le comportement du rapport C_2/CN dans le cas de la peinture au jaune d’œuf restaurée au Primal E330 reste en revanche inexpliqué.

Mis à part ces deux échantillons et quelle que soit la technique de mise en œuvre, la disparité du rapport C_2/CN en fonction du produit utilisé pour la restauration présente le même profil. Les peintures restaurées au Paraloid B72 présentent le rapport le plus élevé pour chaque liant, celles au Calaton un rapport intermédiaire. Les autres sont plus dispersés et il est difficile de sortir une tendance.

Une fois les liants identifiés, certains produits de restauration peuvent l’être à leur tour.

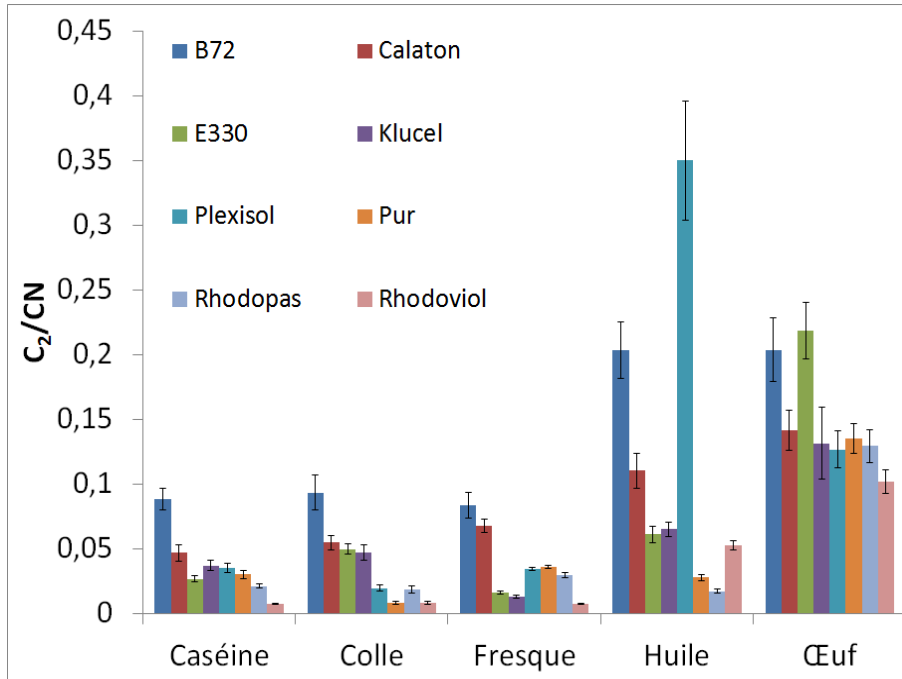


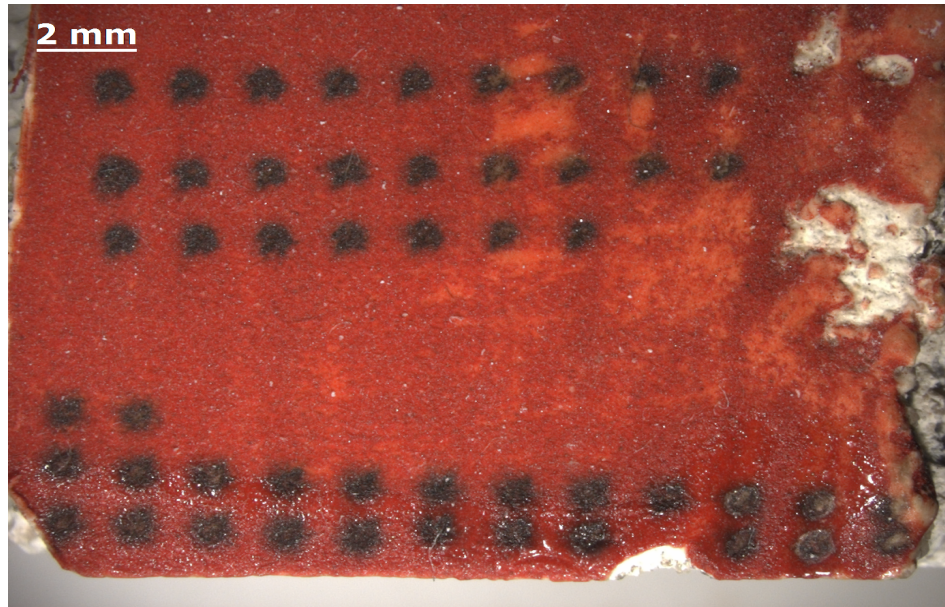
FIGURE 4.10 – Rapport C₂/CN. Les intensités représentent l'intégration des raies

Les silicates sont détectables par un fort signal de silicium, alors que le Paraloid B72 et le Calaton sont séparables des autres produits de par leur rapport C₂/CN.

Afin de comprendre pourquoi les autres produits ne sont pas identifiables, les échantillons ont été analysés en spectroscopie IR en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Ce mode nécessite d'être en contact de l'échantillon et permet des analyses de surface [5]. La figure 4.12 montre les spectres obtenus sur six échantillons en comparaison pour chacun d'entre eux avec les spectres du liant et du produit de conservation utilisés.

Les figures 4.12(a), 4.12(b) et 4.12(c) représentent respectivement les spectres IR de la peinture à l'huile restaurée au Paraloid B72, à la caséine restaurée au Calaton et à la colle restaurée à l'Estel 1000. Dans le premier cas, les deux pics autour de 1000 cm⁻¹ montrent que le spectre obtenu sur la peinture présente la signature du liant (l'huile de lin) et du Paraloid B72. Dans le deuxième, les deux pics de C-H en dessous de 3000 cm⁻¹ attestent ici de la détection du Calaton alors que les signaux vers 1050 et 1450 cm⁻¹ montrent la présence de caséinate de chaux. En ce qui concerne la peinture à la colle restaurée au silicate d'éthyle, les signaux de la colle de peau sont peu visibles alors que le silicate d'éthyle est clairement identifiable. Pour ces trois échantillons, le produit de restauration est identifiable en spectroscopie IR. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus en LIBS (figure 4.10), il est notable que ces trois types de produits sont aussi détectables.

Les figure 4.12(d), 4.12(e) et 4.12(f) montrent respectivement les spectres IR des peintures à fresque restaurées au Klucel et au Rhodopas, et de la peinture au jaune d'œuf restaurée au Rhodoviol. Dans les deux premiers cas, le signal de calcite reste majoritaire et



(a)



(b)

FIGURE 4.11 – Pellicule organique sur la zone d’analyse pour la peinture à l’huile restaurée à l’E330 observée à la loupe binoculaire avec un grossissement de x0.8 (figure 4.11(a)) et x2 (figure 4.11(b))

celui des produits de restauration impliqués est peu ou pas visible. Dans le troisième cas, le spectre de la peinture au jaune d’œuf restaurée au Rhodoviol est très proche de celui du jaune d’œuf, les pics caractéristiques du Rhodoviol n’étant pas visibles. En comparant ces

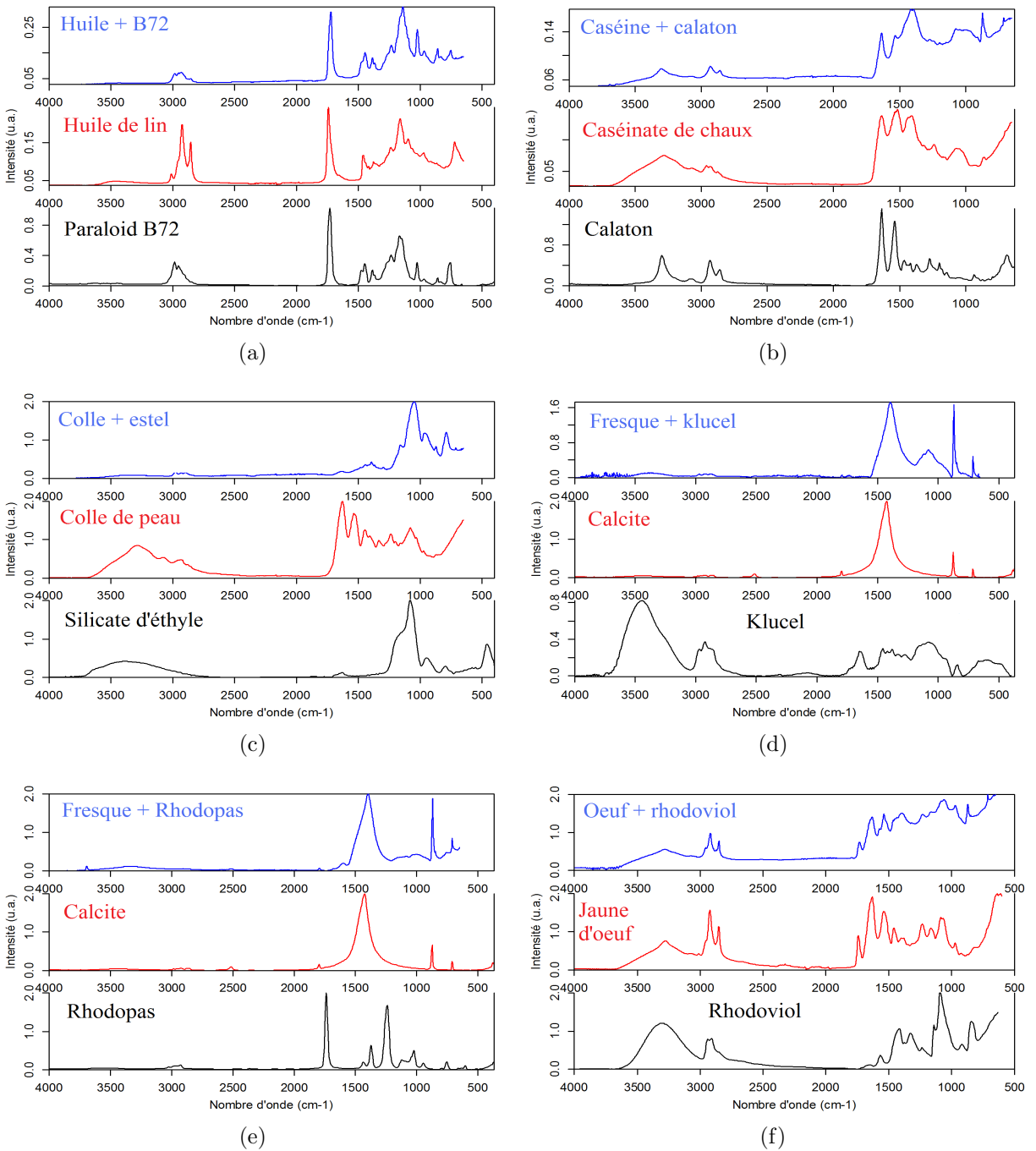


FIGURE 4.12 – Spectres IR de quelques échantillons comparés avec les spectres du liant et du produit de conservation utilisés. Figure 4.12(a) ; Paraloid B72 sur peinture à l’huile. Figure 4.12(b) ; Calaton sur peinture à la caséine. Figure 4.12(c) ; Estel sur peinture à la colle. Figure 4.12(d) ; Klucel sur peinture à fresque. Figure 4.12(e) ; Rhodopas sur peinture à fresque. Figure 4.12(f) ; Rhodoviol sur peinture au jaune d’œuf.

résultats à ceux obtenus en LIBS (figure 4.10), nous pouvons remarquer que ces produits de restauration ne sont pas non plus détectables. Ces observations sont extrapolables aux autres échantillons.

Les analyses en spectroscopie IR et en LIBS sont dans cette étude des analyses de surface. En effet, le protocole expérimental en LIBS comprenait un tir par point d'analyse pour ne pas risquer de traverser la couche picturale. Ainsi, la détection des produits de conservation selon ces deux technique peut dépendre de la présence du produit de conservation en surface, et donc de sa profondeur de diffusion à l'intérieur de la couche picturale. Ce point pourrait expliquer les différences d'identification des produits que ce soit en LIBS ou en spectroscopie IR. L'avantage de la technique LIBS réside dans le fait de pouvoir réaliser des multitirs au même endroit. Si l'identification de ces produits de restauration dépend effectivement de leurs profondeurs de diffusion, la LIBS devrait permettre la discrimination de tous ces types de polymères via des analyses multitirs.

4.3 Conclusion

Ce chapitre avait pour but d'évaluer les possibilités d'identification des liants organiques et des produits de conservation utilisés lors de chantiers de restaurations. Des peintures de référence réalisées par une restauratrice ainsi que des produits de conservation du LRMH ont été utilisés pour cette étude. Qu'elles soient restaurées ou non, les liants des peintures étudiées sont identifiables par des signaux atomiques et moléculaires caractéristiques des matériaux organiques (C, P, C₂ et CN). Les produits utilisés pour la restauration de ces peintures, lorsqu'ils sont purs, sont eux aussi discriminés sur la base de signaux caractéristiques de matrices organiques : C, H, O, N, C₂ et CN. Par rapports de raies ou chimimétrie, ces produits sont séparés en fonction de leur natures chimiques ; acryliques, silicates d'éthyles, alcools polyvinyliques...

Une fois appliqués, certains de ces produits restent détectables. Les silicates sont identifiables grâce à un fort signal de silicium, alors que le Paraloid B72 et le Calaton sont identifiables par le rapport C₂/CN. Les autres produits étudiés ne sont pas identifiables une fois appliqués. Ceci est aussi vrai en les analysant par spectroscopie IR en mode ATR. Les différences d'identification des produits peuvent donc venir de leurs profondeurs de diffusion dans la couche picturale, car des analyses de surface ne permettent pas de tous les détecter. De nouveaux tests en LIBS en travaillant en multitirs devraient permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Ce travail est une étude préliminaire pour l'identification en LIBS sur site des composants des peintures murales à restaurer. Si l'analyse des matériaux minéraux en peintures murales a fait l'objet de nombreuses études, celle des matériaux organiques a été moins traitée. Les résultats encourageants obtenus ici permettent de passer à l'étape suivante qui est de développer une base de données de peintures restaurées afin de connaître les limitations d'identification des différents matériaux en LIBS.

Bibliographie

- [1] R. Bruder. *Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour l'analyse de terrain : un exemple d'application aux œuvres d'art*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2008.
- [2] L. Masschelein-Kleiner. *Liants, vernis et adhésifs anciens*. Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles, 1983.
- [3] S. Duchêne, V. Detalle, R. Bruder, and J.B. Sirven. Chemometrics and laser induced breakdown spectroscopy (libs) analyses for identification of wall paintings pigments. *Current Anal. Chem.*, 6 :60–65, 2010.
- [4] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, C. Boulmer-Leborgne, and A. Luches. A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure nitrogen. *J. Phy. D*, 31(10) :1263, 1998.
- [5] D. Bertrand and E. Dufour. *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. Tec et Doc - Lavoisier, 2005.

Troisième partie

Étude de la formation des molécules dans le plasma

Chapitre 5

Formation des molécules dans le plasma

Les chapitres précédents ont mis en évidence l'intérêt des bandes moléculaires sur l'identification des matériaux organiques. En effet, le signal de bandes moléculaires obtenu en LIBS semble dépendre de la nature moléculaire de la matrice analysée. Cependant, les procédés de formation des molécules dans le plasma ne sont pas encore globalement connus et nécessitent donc des études plus approfondies. En effet, une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans la formation des molécules emmènerait à un contrôle accru du signal moléculaire, et donc à un meilleur pouvoir de séparation des matériaux organiques basé sur ce signal en LIBS.

Le chapitre qui suit va donc se focaliser sur l'étude des bandes moléculaires. Plus précisément, nous observerons les comportements spatio-temporels de certains signaux moléculaires afin de comprendre les procédés de formation possibles et leur impact sur l'analyse des matériaux organiques en LIBS. Cette étude s'articule en trois parties : dans un premier temps, nous nous pencherons sur la littérature pour rechercher les hypothèses déjà émises de formation des molécules dans le plasma et leurs impacts sur l'identification des molécules organiques. La deuxième partie présentera le système d'analyse spatio-temporelle de plasmas utilisé pour cette étude. Enfin, nous analyserons les corrélations entre les comportements spatio-temporels des signaux moléculaires et la nature moléculaire des polymères analysés afin de comprendre les procédés de formation des molécules dans le plasma. Ce dernier point a été réalisé sous diverses conditions de longueur d'onde laser pour évaluer l'impact de cette dernière sur la génération des bandes moléculaires.

5.1 Contexte bibliographique

Si les molécules émettant dans le plasma ont longtemps été considérées comme non représentatives de l'échantillon, plusieurs auteurs [1, 2] ont démontré le contraire. De nom-

breux travaux ont eu pour but de comprendre la formation des molécules dans le plasma en s'appuyant particulièrement sur l'effet des paramètres LIBS sur le signal moléculaire. En effet, si l'on arrive à comprendre comment ces bandes réagissent aux différents paramètres, il sera alors possible de remonter aux phénomènes qui les génèrent, et donc d'optimiser le signal des bandes moléculaires en vue de l'identification des matériaux organiques.

5.1.1 Processus de formation des molécules dans le plasma

Effets des paramètres de mesure sur les bandes moléculaires

Le plus grand nombre d'études sur la génération des molécules dans le plasma porte sur les dépôts de films CN_x par ablation laser de carbone graphite sous atmosphère d'azote. Ce domaine est intéressant pour nous, car il fait intervenir les bandes moléculaires que nous rencontrons usuellement : CN , C_2 . Si le résultat d'une telle manipulation est un film CN_x , il est évident que le carbone issu du graphite et l'azote de l'atmosphère interagissent. De quelle façon ? Les molécules C_2 sont-elles issues de l'échantillon ou le fruit de recombinaisons entre atomes de carbone ? Les CN sont-ils issus de recombinaisons de C et de N ou de collisions entre les C_2 du graphite et les N_2 de l'atmosphère ? Nous allons donc nous baser sur ces études sur l'ablation de carbone graphite, ainsi que sur d'autres réalisées sur des polymères, pour essayer de comprendre la formation des molécules dans le plasma.

Il est possible ici de séparer les bandes qui nous intéressent : en effet, nous traiterons séparément les molécules qui peuvent provenir directement de l'échantillon (les C_2 dans le cadre d'ablation de graphite) et celles qui sont issues de réactions entre les espèces de l'échantillon et celles de l'atmosphère (les CN dans le cadre d'ablation de graphite).

Il faut tout de même signaler que même si le but ici est de comprendre la formation des molécules pour l'analyse des matériaux organiques, nous ne devons pas nous affranchir pour autant de l'information atomique. En effet, pour la différenciation des polymères, l'utilisation de ces deux informations permet des discriminations entre matériaux organiques plus efficaces [3].

Apport de l'échantillon Dans le cadre de l'ablation laser de graphite sous atmosphère d'azote, plusieurs auteurs se sont penchés sur le comportement des molécules C_2 . Dans ces travaux, le carbone ne peut provenir que de l'échantillon de graphite.

Plusieurs mécanismes de formation ont été mis en évidence. Tout d'abord, les molécules C_2 peuvent être issues de recombinaisons d'ions et/ou d'atomes de carbone suivant la réaction 5.1. Cette thèse est soutenue par Thareja et *al.* [4].



Ce mécanisme n'est pas le seul mis en avant. Acquaviva et *al.* ont réalisé une étude sur les bandes C_2 du système Swan et du système Deslandres-D'Azambuja. Ils ont pu remarquer

que les bandes moléculaires de ces deux systèmes ont des comportements spatio-temporels différents. Les bandes du système Deslandres-D’Azambuja semblent émettre beaucoup plus près de la surface de l’échantillon que celles du système Swan (figure 5.1).

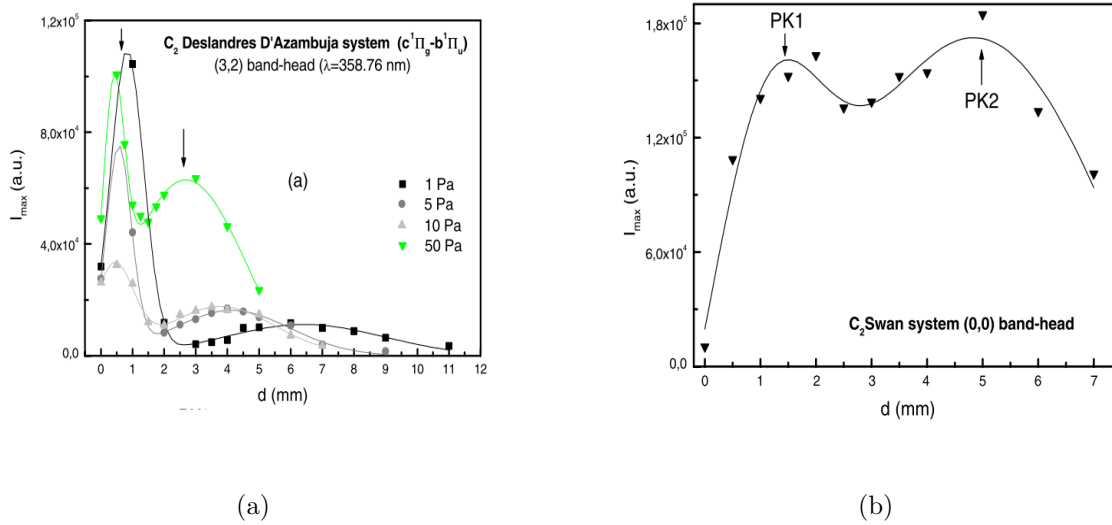


FIGURE 5.1 – Comparaison des comportements des maxima d’intensité des bandes C_2 des systèmes Deslandres-D’Azambuja (3,2) et Swan (0,0) en fonction de la distance à l’échantillon. Laser excimer XeCl à $12\text{J}/\text{cm}^{-2}$. Les bandes Swan ont été étudiées pour une pression de 50Pa. Ces résultats sont issus de [5].

Selon Iida et Yeung, proche de la surface, des groupements de C_x sont dissociés et se fragmentent en plusieurs molécules C_2 [6]. Les transitions du système Deslandres-D’Azambuja (4.25 eV) étant plus énergétiques que celles du système Swan (2.48 eV), elles sont favorisées proches du plasma. Le signal de ces bandes semble donc être plus proche de la réalité de l’échantillon que celles du système Swan.

La génération de groupements semble être en accord avec les résultats de St-Onge et Portnov vus précédemment. De plus, la fragmentation de chaîne carbonée est confirmée par des études réalisées en LIF [7] et sur la génération de films diamant par dépôt de vapeur de fullerènes [8].

En réalité, les deux procédés de formation des C_2 proposés ne sont pas exclusifs. Dinescu et *al.* ont en effet mis en avant le fait que la formation des C_2 dépend de la fluence du laser. Si à basse fluence ($3\text{ J}/\text{cm}^{-2}$ à une pression de 50 Pa pour un laser excimer XeCl de longueur d’onde 308 nm et une durée d’impulsion de 30ns) les C_2 sont principalement formés par fragmentation de groupements carbonés, à plus haute fluence, les C_2 sont majoritairement créés par recombinaisons des ions et atomes de carbone selon la réaction 5.1.

Ces procédés existant dans le cas d’ablation de carbone graphite, les molécules diatomiques (C_2 et CN) peuvent être formées de cette façon dans le cas d’ablation laser de

matériaux organiques. Pour vérifier cela, Baudelet et *al.* [9] ont cherché à identifier des CN natifs (issues de la fragmentation de l'échantillon) et des espèces issues de recombinaisons avec l'air en fonction de la fluence du laser utilisé (Fig.5.2).

Cette étude a mis en évidence le fait que baisser la fluence diminue l'interaction de l'air avec le plasma. Ceci a donc pour effet de diminuer l'influence des éléments et molécules présents dans l'air sur le signal recueilli. Il paraît donc nécessaire de diminuer l'énergie laser, sans passer bien entendu sous le seuil d'ablation.

Cette conclusion a été confirmée par la même équipe via l'observation spatiale du comportement du plasma [10]. Cette étude a aussi permis de comparer l'effet de la longueur d'onde du laser sur la production moléculaire. Ainsi, elle préconise de travailler en UV à basse fluence pour un laser nanoseconde.

Il est donc clair que les espèces moléculaires avec comme seul apport les éléments de l'échantillon (cas des C_2 dans l'ablation de carbone graphite) peuvent être générées par deux types de processus : recombinaison et fragmentation.

Cependant, il convient de rajouter une nuance sur le procédé de fragmentation. En effet, ces recombinaisons peuvent être aléatoires, et risquent d'emmener la perte de la signature de l'échantillon. Mais elles peuvent aussi être générées de façon préférentielle, c'est-à-dire par recombinaisons entre atomes proches voisins dans la molécule d'origine. Ce dernier procédé permet quant à lui de garder dans le signal moléculaire obtenu la signature moléculaire de l'échantillon. Ce point n'a à notre connaissance pas été discuté précédemment.

Apport de l'atmosphère Pour des raisons pratiques, il serait plus simple de travailler sous air ambiant à pression atmosphérique. Pour cela, il est nécessaire de comprendre et d'évaluer l'apport de l'atmosphère sur les bandes moléculaires.

Dans les premiers temps suivant l'impulsion laser, le signal des bandes moléculaires augmente, jusqu'à atteindre un maximum. La grande énergie mise en jeu en début de vie du plasma donne une grande énergie cinétique aux molécules, entraînant un phénomène collisionnel intense. Ceci induit des dissociations moléculaires. Lorsque le plasma refroidit, ces dissociations collisionnelles diminuent.

À partir d'un certain seuil de délai, le plasma continuant à refroidir, les états électroniques correspondants aux transitions visibles dans le spectre sont de moins en moins excités. Ceci induit une diminution du signal de ces transitions. L'effet du délai a été étudié par Harilal et *al.* et Rusak et *al.* après ablation laser de graphite sous air ou sous atmosphère de N_2 [11, 12]. Cet effet est présenté figure 5.3.

Ceci est en accord avec la Fig.2.5, où les signaux moléculaires apparaissent après un certain temps. Cependant, si ce comportement semble vrai pour toutes les bandes moléculaires, la diminution du signal, la distance et le délai maximaux ne sont pas les mêmes selon les molécules.

StOnge et *al.* [2] ont comparé les comportements des bandes moléculaires CN et C_2 et

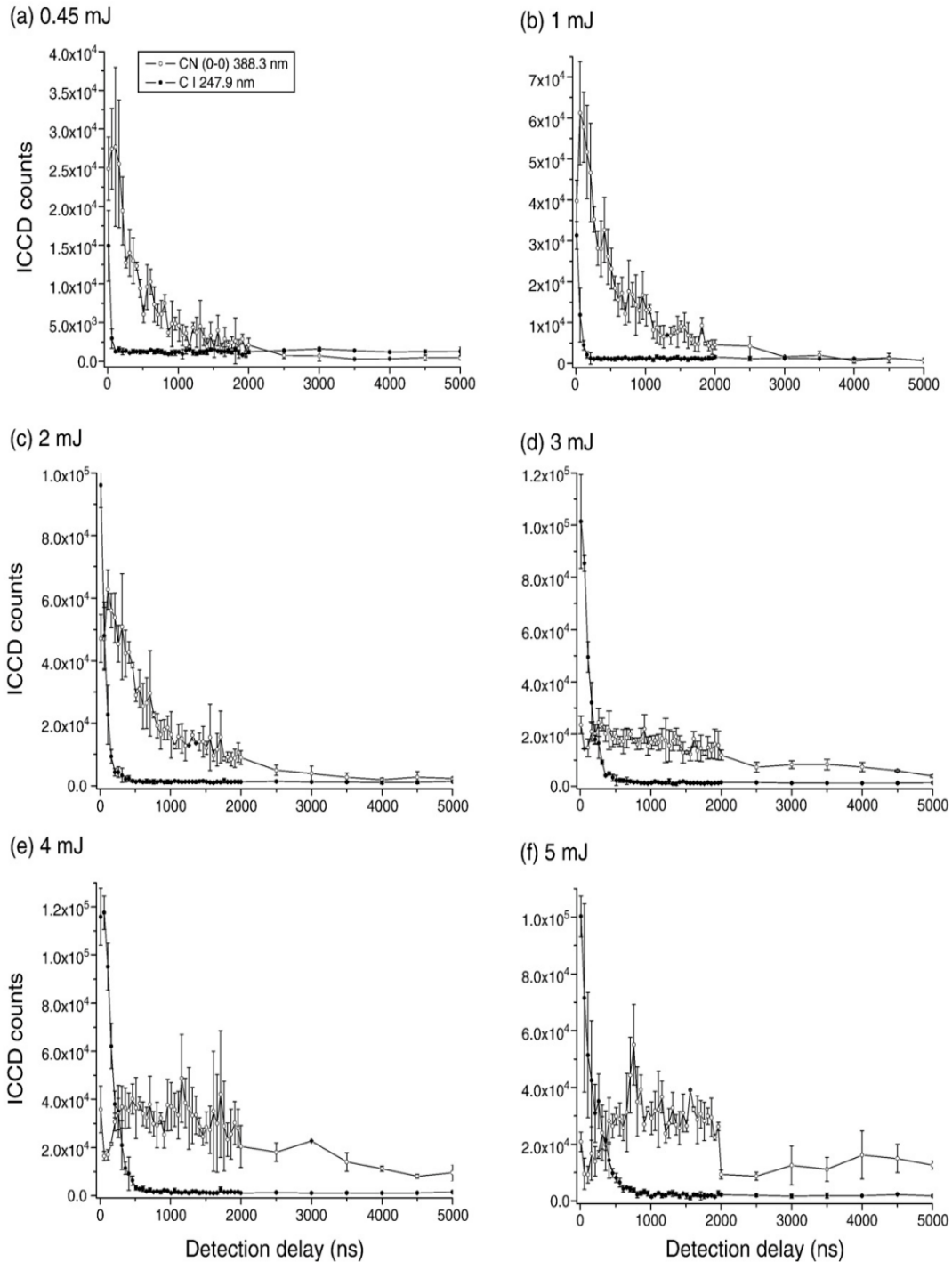


FIGURE 5.2 – Évolution dans le temps de la bande de CN à 388.3nm et de la raie de carbone à 247.9nm. À faible fluence, l'émission des CN diminue dès le début de vie du plasma, indiquant des bandes natives. À plus haute fluence, l'émission augmente puis diminue, indiquant des recombinaisons. Graphes issus de [9].

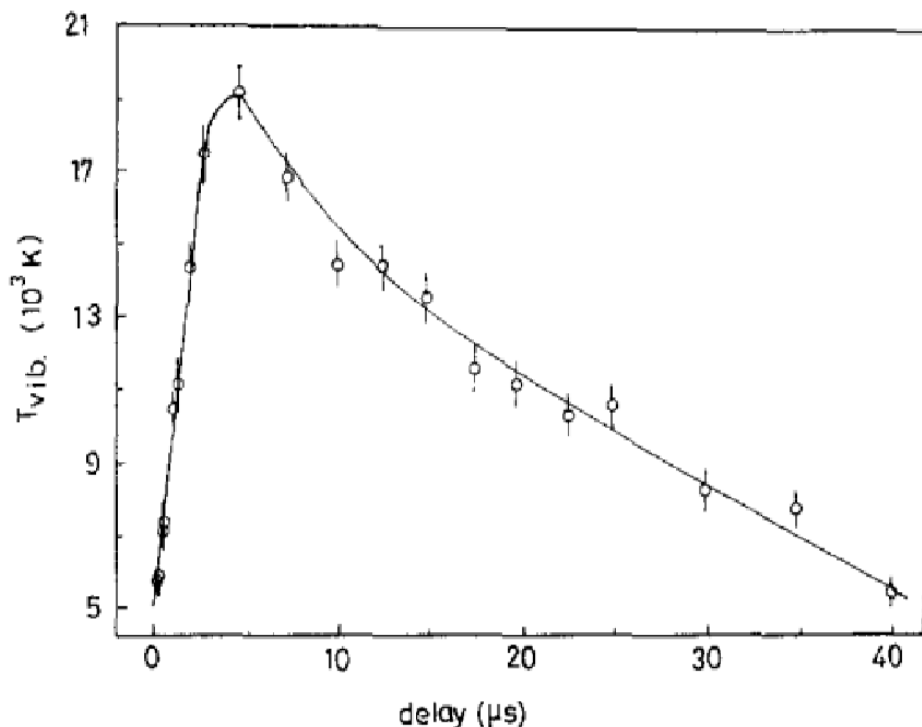


FIGURE 5.3 – Effet du délai sur la température vibrationnelle des bandes CN. La distance à l'échantillon est de 7 mm, la pression P de 0.5mbar, l'énergie du laser d'environ 100mJ pour un laser Nd :YAG à 1064nm à une fréquence de 10Hz. Ce graphe est tiré de [11].

des raies atomiques C. Ils ont pu remarquer une baisse exponentielle des signaux de C₂ et de C, couplée à une baisse plus faible du signal de CN. Ces résultats (Fig.5.4) sont en accord avec Vivien et *al.*, qui ont pu remarquer que la croissance de la bande CN (0,0) à 338.34 nm est corrélée à la décroissance de la bande C₂ (0,0) à 516.524 nm [13] (Fig.5.5). Ainsi, ils ont pu déduire un mécanisme de formation des radicaux CN.



Avec E_{kin} et E'_{kin} les énergies cinétiques des espèces en jeu. Les étoiles indiquent que les espèces CN et C₂ peuvent se trouver dans un état excité ou fondamental.

Ce mécanisme de formation des CN est confirmé par plusieurs auteurs [2, 4, 14–16]. La plupart de ces auteurs ont travaillé sur l'analyse spatio-temporelle de plasmas induits par l'ablation laser de graphite et de molécules organiques pour en arriver à cette conclusion.

Si la réaction 5.2 a été avancée par de nombreux auteurs, d'autres procédés de formation ont été proposés. Ma et *al.* [17] ont pointé la forte énergie d'activation de la réaction 5.2 (1.8 eV) et le fait que les CN sont présents même sans la présence de signal de C₂ pour avancer que cette réaction n'est pas prépondérante dans la formation des radicaux CN. Ce point de

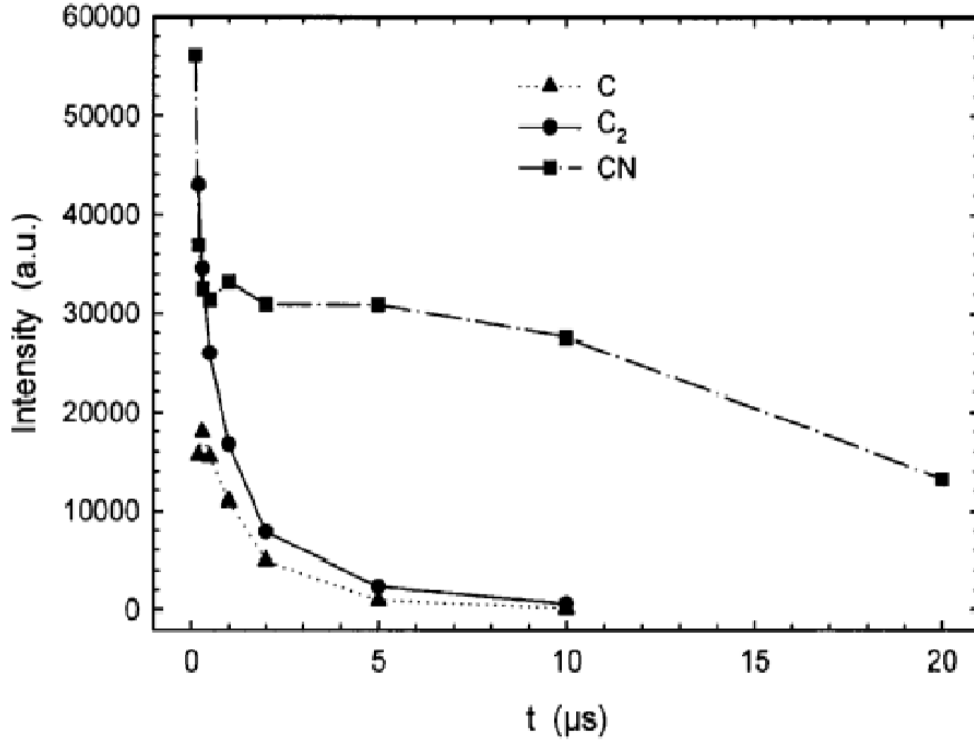


FIGURE 5.4 – Évolution du signal de CN, C₂ et C dans le temps : l'expérience a été réalisée sous air et pression ambiants par ablation de graphite avec un laser Nd :YAG à 1064nm à une fréquence de 2Hz et une durée d'impulsion de 5.5ns. Ce graphe est tiré de [2].

vue est partagé par d'autres auteurs [18, 19]. En se basant sur la simulation des modèles cinétiques des plasmas induits par l'ablation laser de matériaux organiques, ces auteurs ont proposé d'autres procédés de formation ;



La réaction 5.6 a aussi été proposée par d'autres auteurs [20, 21].

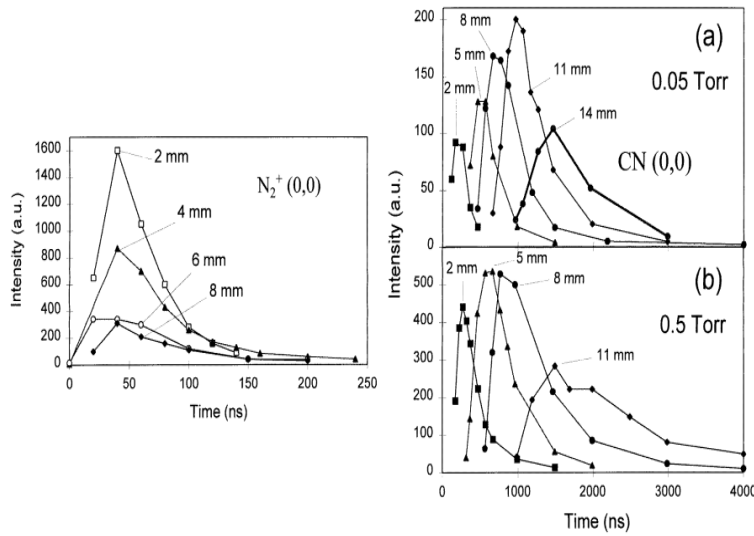


FIGURE 5.5 – Intensité des bandes N_2^+ et CN en fonction du temps pour différentes distances. La bande N_2^+ est donnée pour une pression de 0.5 Torr. Ces graphes sont issus de [13].

En réalité, la formation des CN semble provenir de toutes ces réactions. Abdelli-Mesacci et al. [22, 23] ont réalisé une étude spatio-temporelle des signaux de C, N, C_2 et CN. Ces résultats sont illustrés Fig.5.6 en corrélant les maxima d'intensité en fonction de la distance à l'échantillon et du délai étudié.

Les comportements des raies de CN montrent plusieurs mécanismes de formation. Les espèces CN proches de l'échantillon semblent se comporter de la même manière que les C_2 . Ces radicaux seraient donc certainement formés par la réaction 5.2. Si les C_2 continuent ensuite leur propagation en s'éloignant de la surface de l'échantillon, les radicaux CN générés par la réaction 5.2 semblent rebrousser chemin. Les CN plus éloignés de l'échantillon ont un comportement spatio-temporel proche des espèces atomiques et ioniques (C, C^+ , N^+). Les réactions 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 seraient ici prépondérantes. Cet argument est aussi repris par Fuge et al. [17] en comparant les vitesses de propagation des espèces atomiques, ioniques et moléculaires. Si la réaction 5.2 est en accord avec la formation des radicaux CN de faible vélocité, cette réaction ne permet pas d'expliquer la génération des radicaux CN ayant la propagation la plus rapide dans le plasma.

Il est à noter cependant que la plupart de ces études ont été réalisées sur des cibles graphites sous atmosphère d'azote à faibles pressions (quelques mbar). Cependant, si le plasma issu de l'ablation laser de carbone graphite interagit avec l'azote de l'atmosphère, il est évident que celui issu des tirs sur les matériaux organiques interagissent avec l'air ambiant.

Nous savons donc qu'il existe plusieurs mécanismes de formation des bandes moléculaires impliquant l'atmosphère ambiante. Il faut donc comprendre les mécanismes de for-

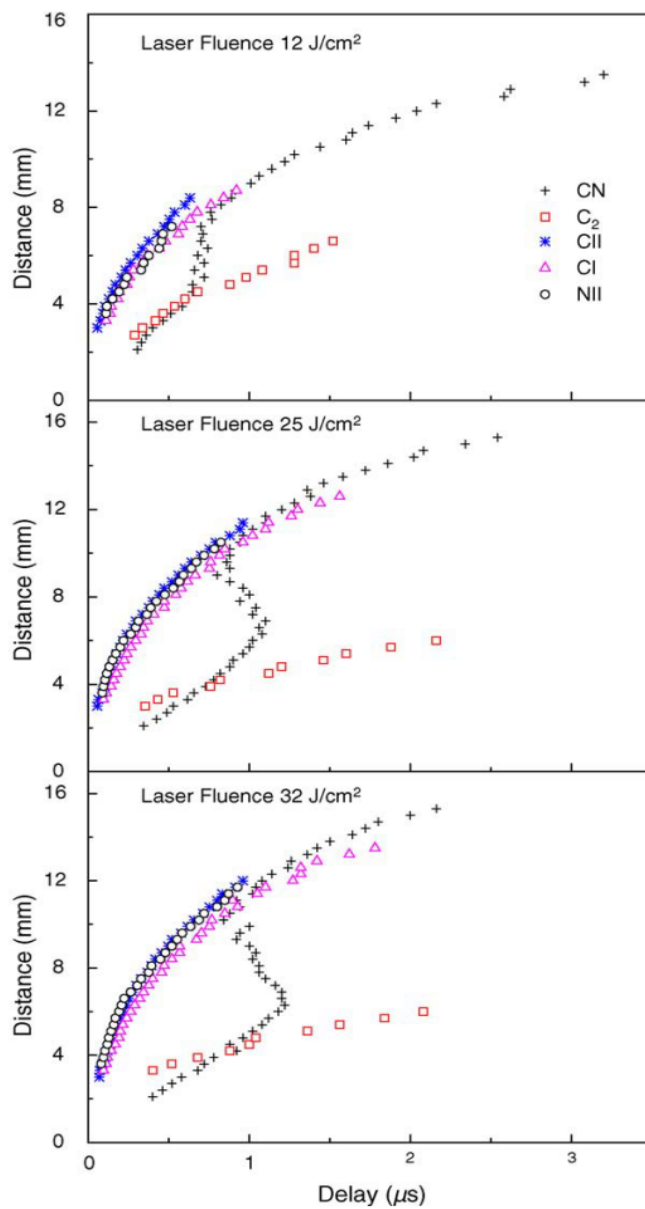


FIGURE 5.6 – Diagramme distance - temps pour les espèces CI, CII, NII, CN, et C₂. Expérience réalisée à 1 mbar de N₂ pour différentes fluences [22].

mation de ces bandes moléculaires pour optimiser leur utilisation pour l'identification de matériaux organiques.

Conclusion

Finalement, les molécules diatomiques émettant dans un plasma induit par ablation laser peuvent être générées par divers processus :

- La fragmentation de gros groupements débouchant sur une multitude de fragments moléculaires diatomiques.

- Les recombinaisons préférentielles : il y'a ici une atomisation complète de la matière, puis des recombinaisons entre atomes plus proches voisins. En d'autres termes, les atomes liés dans la molécule de départ se relient entre eux dans le plasma. Ce procédé de formation des molécules diatomiques garde ainsi l'empreinte de la molécule d'origine, et le signal moléculaire recueilli ensuite permet donc l'identification de cette dernière.

- Les recombinaisons aléatoires plasma - plasma : ici, les espèces interagissent entre elles dans le plasma de façon aléatoire.

- Les recombinaisons plasma - atmosphère : ici, les espèces du plasma interagissent avec l'atmosphère ambiante.

Les différents processus de formation des molécules dans le plasma influent évidemment sur le signal moléculaire, et donc sur l'identification des matériaux organiques en LIBS. Il paraît aussi évident qu'aucun de ces procédés ne permet d'expliquer à lui seul la formation des molécules. La fragmentation des molécules à fortes masses molaires et la recombinaison préférentielle sont extrêmement intéressantes pour l'analyse des matériaux organiques, et ces procédés doivent être identifiés dans le plasma afin de pouvoir optimiser la collection du signal. Cependant, les autres processus de formation doivent aussi être étudiés. En effet, le taux de recombinaisons que ce soit entre les espèces du plasma ou entre le plasma et l'atmosphère ambiante dépend des espèces présentes dans le plasma, et donc dans l'échantillon. Ces voies de formation des molécules peuvent donc aussi jouer un rôle dans l'identification des molécules organiques.

5.1.2 Étude spatio-temporelle de plasmas

L'étude spatio-temporelle de plasmas induits par laser a déjà été utilisée pour de nombreuses problématiques. Une telle étude peut être réalisée avec différents systèmes de détection. Nous regarderons ici les différentes possibilités en ciblant les avantages et les inconvénients des systèmes utilisés.

Focalisation de l'image du plasma sur la fente d'un spectromètre

Avec cette technique, l'image du plasma est focalisée via un système optique dans le plan de la fente du spectromètre utilisé. Bien souvent, le système optique est choisi pour obtenir un grandissement égal à 1 à l'entrée du spectromètre. La lumière diffractée est ensuite recueillie via un détecteur (en général CCD ou ICCD). Ainsi, l'image obtenue sur le détecteur est une image 2D avec dans une direction le spectre d'émission et dans l'autre la répartition des espèces émettrices suivant l'axe normal à la surface de l'échantillon analysé ou suivant l'axe radial (en fonction de l'angle de collection). L'échantillon peut ensuite être déplacé pour obtenir l'autre dimension du plasma.

Ce système permet une analyse complète du spectre et la localisation des éléments émetteurs. Cependant, il nécessite le déplacement de l'échantillon et de la lentille de focalisation du laser pour obtenir des images en 2D, ce qui est contraignant. De plus, les limites de détection du dispositif dépendent du spectromètre, ce qui peut poser des problèmes de détection des éléments en trace.

Cette configuration a permis de remonter à la répartition de la densité électronique et de la température du plasma issu de l'ablation d'échantillons métalliques [24, 25] et de LiNbO_3 . [26]. Aragón et *al* ont aussi comparé les répartitions spatiales des espèces atomiques et ioniques de fer [27] pour les corrélérer avec la distribution de température dans le plasma [28].

En ce qui concerne l'étude sur les bandes moléculaires, de nombreux auteurs cités précédemment ont utilisé ce type de système [4, 11, 15, 20, 22, 23, 23].

Spectroscopie résolue dans l'espace

Ici, une fibre est approchée au plus près du plasma. Elle est déplacée dans le plan orthogonal à la surface de l'échantillon afin d'obtenir des relevés en 2D. La fibre est reliée à l'autre extrémité à un spectromètre, permettant ainsi de cartographier le plasma à l'aide des spectres obtenus.

Ce type de système présente l'avantage par rapport au précédent de ne nécessiter que le déplacement de la fibre plutôt que celui de l'échantillon et de la lentille de focalisation. Cependant, il reste long à mettre en œuvre, particulièrement si l'on recherche une cartographie globale du plasma. Il est en général utilisé pour réaliser des profils d'émission le long de l'axe normal à la surface de l'échantillon. De plus, les limites de détection sont ici aussi dépendantes du spectromètre.

Ma et *al* ont utilisé ce type de système pour focaliser l'image de plasma [29]. La fibre était alors approchée de cette image pour les analyses spatiales. Cette étude visait à étudier les effets de la longueur d'onde laser sur l'expansion de plasmas issus de l'ablation d'aluminium métallique. Bulatov et *al* ont adapté ce système en utilisant un dispositif multifibre [30]. Un tel montage permet d'obtenir une image du plasma en 1 seul tir, où les systèmes classiques nécessitent plusieurs tirs avec déplacement de la fibre entre 2 tirs.

Cette technique d'analyse spatio-temporelle de plasmas a été utilisée dans le cadre d'analyses de bandes moléculaires par plusieurs auteurs dont [5, 21, 31].

Imagerie directe

Pour réaliser une photographie du plasma dans cette configuration, il suffit de focaliser l'image du plasma sur le plan d'un détecteur (CCD ou ICCD). Ce dispositif permet l'imagerie globale du plasma, indépendamment des longueurs d'onde d'émission. Cependant, il est possible de placer un filtre passe-bande sur le trajet optique afin de sélectionner la longueur d'onde d'intérêt.

Ce système a l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre. Il permet une vision globale de l'espèce étudiée en une seule analyse. Cependant, il nécessite l'utilisation d'autant de filtres que d'espèces étudiées, et est fortement soumis aux interférences spectrales (dont l'impact peut être diminué en choisissant des filtres à bande fine). Il présente aussi l'inconvénient de ne pas pouvoir séparer le fond continu de l'émission d'intérêt, ce qui pose problème en particulier à courts délais, où le fond est le plus intense.

Ce dispositif a été utilisé pour étudier les effets de divers paramètres sur la cinétique d'expansion de plasmas induits par l'ablation laser de cibles métalliques : nous citerons par exemple les effets du gaz ambiant [32–34], du diamètre [35] ou de la longueur d'onde du faisceau laser [36].

En ce qui concerne l'étude des bandes moléculaires, ce type de dispositif expérimental a été utilisé par plusieurs auteurs cités précédemment [7, 14, 16, 37–39].

Autres systèmes

D'autres types de systèmes d'imagerie peuvent être utilisés, dont la plupart sont cités par Schechter et Bulatov dans [40]. Nous pourrions ici nommer par exemple les dispositifs d'ombroscopie utilisés par Boueri et *al* pour l'analyse de l'expansion des plasmas issus de polymère en régime IR et UV, la LIF ou encore l'imagerie spectrale par transformée de Fourier. Cependant, les inconvénients déjà pointés pour les systèmes précédents sont aussi applicables à ces montages, par exemple le temps d'analyse dû au déplacement de l'échantillon pour obtenir une image globale du plasma.

Conclusion

Toutes les techniques d'analyse spatio-temporelle de plasmas induits par laser utilisées jusqu'ici présentent des inconvénients. Dans le cadre des études sur la formation des molécules diatomiques dans le plasma, un problème récurrent est celui des courts délais. En effet, lorsque l'on utilise un spectromètre (avec ou sans fibre optique), on est limité par la perte de signal ayant lieu dans les miroirs et réseaux de diffraction, empêchant la détection des signaux

moléculaires à courts délais en raison du fond et du bruit intenses. En imagerie directe, aucun des dispositifs utilisés jusqu'à présent n'a permis de soustraire le fond, empêchant là aussi l'analyse à courts délais.

Nous avons donc développé un système, basé sur l'imagerie directe du plasma, permettant l'étude spatio-temporelle des plasmas induits par laser dès les courts délais (à partir de 5 ns).

5.2 Système expérimental et échantillons

5.2.1 Système expérimental

Montage expérimental

Afin de mieux comprendre l'impact des différentes réactions proposées dans la section précédente sur la formation des molécules dans le plasma, nous allons ici étudier la corrélation entre les comportements spatio-temporels des émissions moléculaires dans le plasma avec la nature moléculaire de l'échantillon analysé.

Le système expérimental utilisé dans ce but est présenté figure 5.7. Des photographies du montage sont représentées sur la figure 5.8.

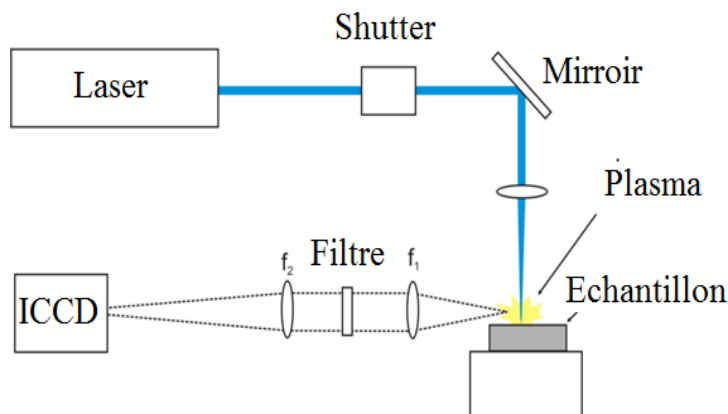


FIGURE 5.7 – Système expérimental d'imagerie des plasmas. Le laser ainsi que la distance focale des lentilles dépendent de la longueur d'onde du laser (266 ou 1064 nm).

Dans le cadre de cette étude, les plasmas sont générés sous air à pression atmosphérique. Deux lasers Nd :YAG ont été utilisés : l'un à sa fréquence fondamentale (1064 nm, IR) et l'autre à la quatrième harmonique (fréquence quadruplée, 266 nm, UV). Tous deux possèdent des durées de pulse de 5 ns et ont été utilisés avec une fréquence de répétition de 10 Hz. Ces lasers délivrent des énergies régulièrement mesurées de respectivement 25 mJ et 18.5 mJ.

Les impulsions laser sont focalisées perpendiculairement à l'échantillon via une lentille de distance focale égale à 50 mm. Les échantillons sont placés sur une platine porte-échantillon automatisée et équipée de vis micrométriques permettant des déplacements fins dans les 3 directions de l'espace. Un shutter placé sur le trajet du faisceau laser permet de contrôler les impulsions délivrées à la surface de l'échantillon.

Le système d'imagerie est lui composé de deux lentilles de distances focales respectivement égales à 7.5 cm et 20 cm placées perpendiculairement au faisceau laser (collection latérale du signal). Le grandissement de ce système est de 2.7 par rapport à la taille réelle du plasma. Une caméra ICCD (Andor iStar) positionnée dans l'axe des deux lentilles permet de recueillir le signal émis par le plasma. La résolution spatiale sur la caméra ICCD est de 5 μm par pixel. Cette donnée a été obtenue en plaçant une règle graduée à la place du plasma.

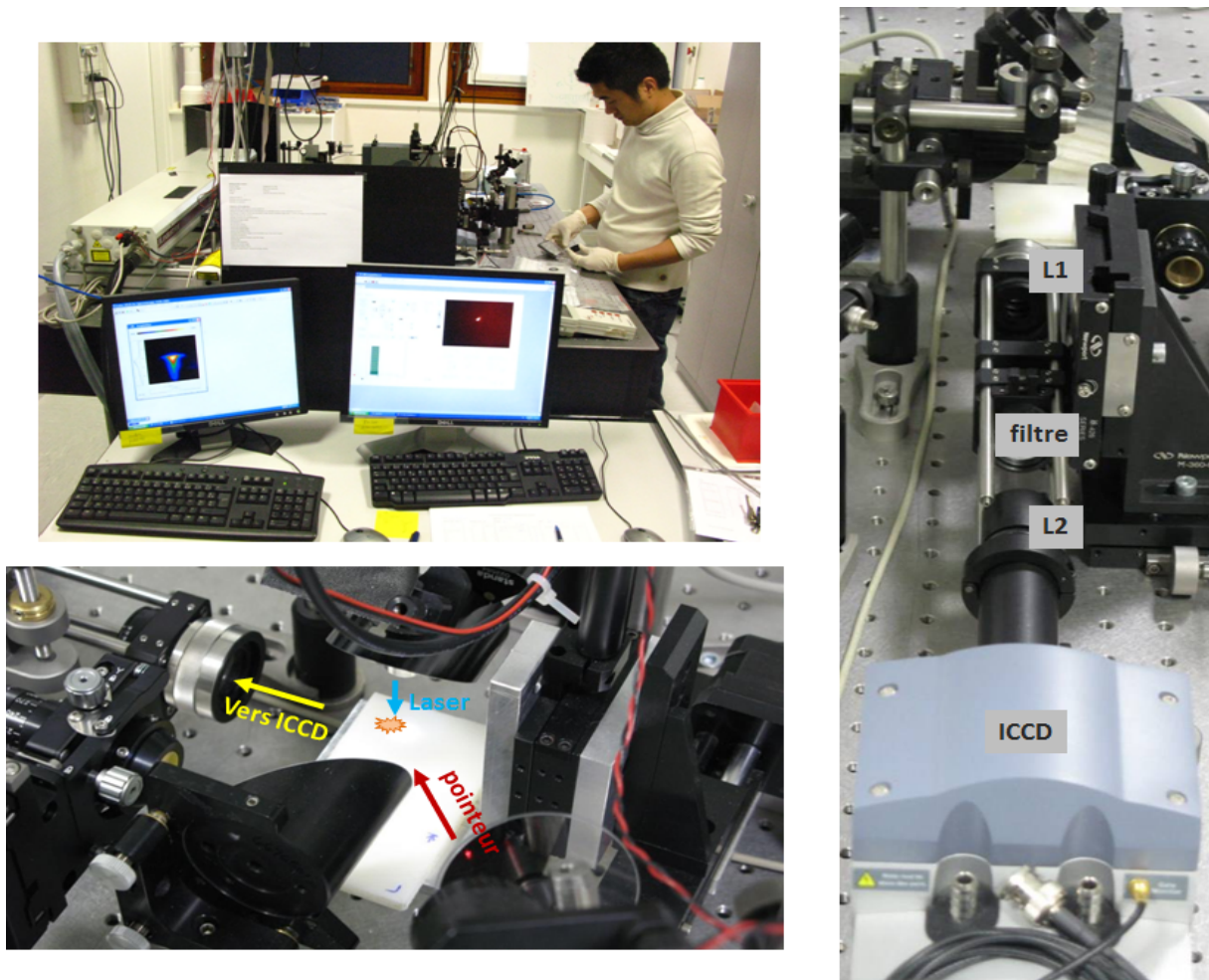


FIGURE 5.8 – Photographies du montage d'imagerie

Afin de sélectionner la longueur d'onde d'intérêt, un filtre passe-bande est placé sur le chemin optique de l'émission collectée du plasma. La caméra ICCD est synchronisée au délai

Q-switch du laser, permettant ainsi la résolution temporelle du plasma à partir de 5 ns après l'impact de l'impulsion laser sur l'échantillon.

La distance entre la lentille de focalisation et la surface de l'échantillon analysé est réglée de manière à ce que les impulsions laser soient focalisées à $550 \mu m$ en dessous de la surface. Ceci a pour but d'éviter un claquage dans l'air. Cette distance est maintenue constante grâce à un système de positionnement trigonométrique de la surface. Ce dernier est constitué d'un pointeur laser focalisé obliquement à la surface de l'échantillon et d'une caméra CCD utilisée pour imager le spot laser. Ainsi, la position du spot sur l'image recueillie par la caméra CCD est dépendante de la distance entre la lentille de focalisation du faisceau et la surface de l'échantillon. La précision d'un tel montage est de $\pm 25 \mu m$. Les images ont été enregistrées en utilisant plusieurs couples de délais-portes.

Chaque image présentée ici constitue la moyenne de 100 tirs lasers (10 cratères, 10 tirs par cratère). Ceci a pour but d'améliorer le rapport signal sur bruit et de prendre en compte l'inhomogénéité des matériaux analysés.

Spectroscopie d'imagerie différentielle

La technique d'imagerie de plasmas présentée ici consiste à utiliser des paires de filtres passe-bande. La bande passante du premier filtre est centrée sur la longueur d'onde (λ_{on}) correspondante à l'émission de l'espèce d'intérêt (atomique ou moléculaire). La bande passante du second filtre est elle centrée sur une longueur d'onde (λ_{off}) proche de la précédente et vierge de toute émission pouvant entraîner des interférences spectrales. Ce second filtre permet donc de recueillir le continuum d'émission. λ_{off} a été choisie la plus proche possible de λ_{on} afin de minimiser les variations de continuum observées sur les filtres λ_{on} et λ_{off} . Pour les plasmas issus d'ablations laser rencontrés dans le cadre de cette étude, un décalage de l'ordre de 30 nm ne change pas significativement l'émission de continuum par rapport à λ_{on} . De plus, les conditions expérimentales (énergie du laser, position de la surface de l'échantillon...) ne doivent pas varier de façon significative pour obtenir la même émission de continuum sur les deux filtres. Si toutes ces conditions sont réunies et en normalisant les courbes de transmission de deux filtres, l'émission obtenue avec le filtre λ_{off} peut être soustraite à celle obtenue avec le filtre λ_{on} afin de n'imager que l'émission optique de l'espèce d'intérêt. Cette technique a l'avantage de pouvoir mesurer l'émission des espèces étudiées dans des délais très courts (≤ 100 ns) où l'émission de continuum est très forte.

Plusieurs filtres commerciaux avec des bandes passantes de l'ordre de 10 nm ont été achetés. Ils ont été choisis pour éviter toute interférence avec l'émission d'autres espèces présentes dans le plasma. Les bandes passantes d'environ 10 nm sont suffisantes pour s'affranchir de toute interférence sur les espèces d'intérêt (C, N, C₂ et CN) et permettent d'obtenir des images avec un bon rapport signal sur bruit. Il est à noter que pour le carbone, dont la longueur d'onde d'émission choisie est dans l'UV (247.856 nm), le choix du filtre a été plus compliqué, car les possibilités dans le commerce sont plus restreintes. C'est pourquoi le filtre correspondant possède une bande passante d'environ 25 nm.

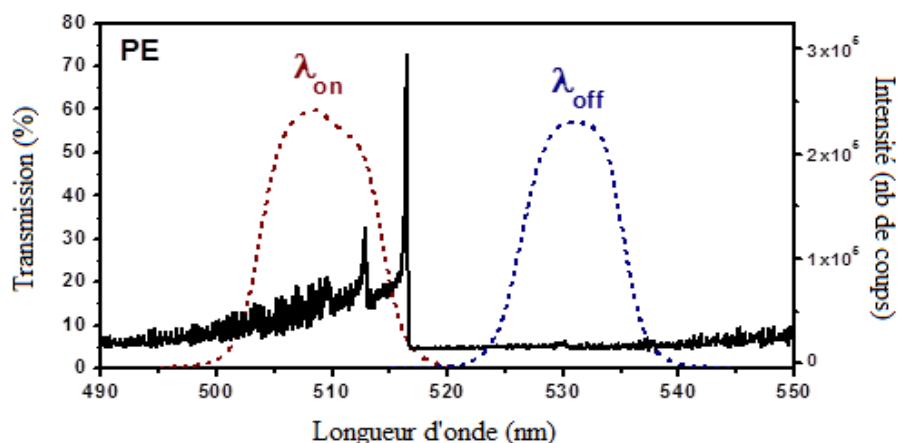


FIGURE 5.9 – Spectre LIBS de PE centré sur la bande de C₂ Swan (0,0). Les courbes de transmissions des filtres choisis pour l'imagerie des C₂ sont aussi représentées.

La figure 5.9 montre le signal LIBS de C₂ obtenu avec l'échantillon de PE. La courbe de transmission des deux filtres choisis pour l'imagerie différentielle des C₂ est reportée sur le graphe. Les deux ordonnées correspondent au coefficient de transmission des filtres et à l'intensité du signal LIBS. Il est à noter que les courbes de transmission des deux filtres possèdent un profil similaire, à un facteur correcteur près, et qu'il n'y a pas d'émission parasite (autre espèce) dans la bande passante du filtre choisi pour l'émission du continuum. Les facteurs correcteurs pour chaque paire de filtres ont été mesurés et appliqués pour chaque image obtenue. Le tableau 5.1 montre les caractéristiques des filtres choisis pour chaque espèce d'intérêt.

TABLEAU 5.1 – Caractéristiques des filtres choisis pour l'imagerie. Le facteur correcteur permet de prendre en compte les variations de transmission des filtres λ_{on} et λ_{off} .

Espèces	Transition	Longueur d'onde	Facteur correcteur	Bande passante	Fabricant
C ₂	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ $\Delta_\nu = 0$	$\lambda_{on} = 510nm$ $\lambda_{off} = 530nm$	1.18		
CN	$B^2\Sigma^+ - X^3\Sigma^+$ $\Delta_\nu = 0$	$\lambda_{on} = 380nm$ $\lambda_{off} = 370nm$	0.97	10 nm	Thorlabs
N	$2s^22p^23s - 2s^22p^23p$	$\lambda_{on} = 750nm$ $\lambda_{off} = 760nm$	1.3		
C	$2s^22p^2 - 2s^22p3s$	$\lambda_{on} = 250nm$ $\lambda_{off} = 214nm$	1.33	25 nm	Spectrogon

Traitements numériques

Les traitements d'images ont été développés sous l'environnement LabVIEW. La fonction première de ce programme est de permettre la soustraction des images obtenues avec les paires de filtres relatifs à chaque espèce étudiée. Il prend aussi en charge les traitements numériques permettant par exemple de lisser et symétriser l'image afin d'appliquer l'inversion d'Abel. Cette dernière permet de visualiser une coupe du plasma, et non plus une intégration des émissions le long de l'axe de collection du système, en se basant sur l'hypothèse d'une symétrie cylindrique le long du faisceau laser incident. Des profils d'émission peuvent aussi être extraits pour faciliter les ajustements sur la surface de l'échantillon. Les prétraitements des images prennent en compte les facteurs correcteurs entre les filtres d'une même espèce et l'incertitude expérimentale sur la position de la surface de l'échantillon à $\pm 25 \mu\text{m}$ près (soit 5 pixels).

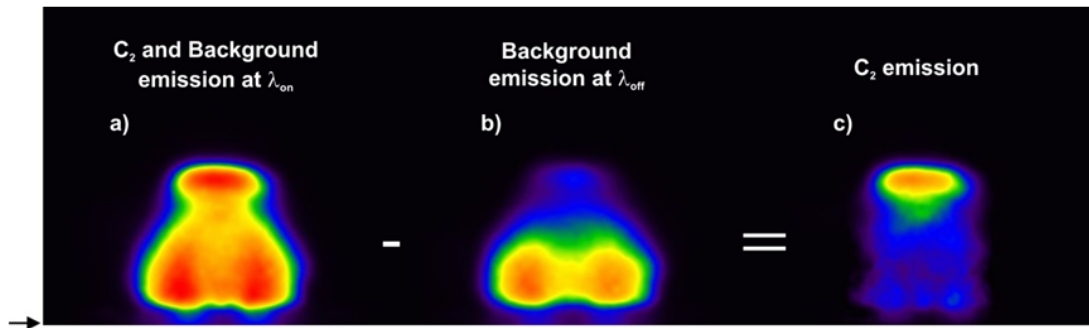


FIGURE 5.10 – Principe de l'imagerie différentielle de plasmas pour l'émission de C_2 issue d'un PE. a) image recueillie par le filtre λ_{on} , b) image recueillie par le filtre λ_{off} c) soustraction de a) par b).

Un exemple de soustraction d'image est donnée figure 5.10. Ces images ont été obtenues sur un échantillon de PE avec un délai de 160 ns et une porte de 20 ns. Nous avons utilisé pour l'image a) le filtre passe-bande de bande passante centrée sur 510 nm (λ_{on}). Le second filtre choisi pour l'imagerie du continuum correspondant était centré sur la longueur d'onde 530 nm (λ_{off}).

De plus, divers outils ont été ajoutés : la possibilité de lisser les images (en utilisant l'écart-type sur la distribution gaussienne), de les symétriser pour appliquer l'inversion d'Abel, cette dernière étant basée sur l'algorithme Nestor-Olsen [41] connu pour être sensible au bruit de mesure (d'où la nécessité de lisser les images pour appliquer l'inversion d'Abel). La figure 5.11 montre un exemple de traitement avec lissage et inversion d'Abel. Il est ici remarquable que des zones d'émission forte de C_2 peuvent être visualisées en lobe proche de la surface de l'échantillon, ce qui n'était pas le cas en imagerie d'émission brute. Étant donné la symétrie cylindrique du plasma, les molécules émettrices semblent plus nombreuses proche de l'axe du faisceau. Ceci est dû au fait qu'en émission brute, l'intégration le long de

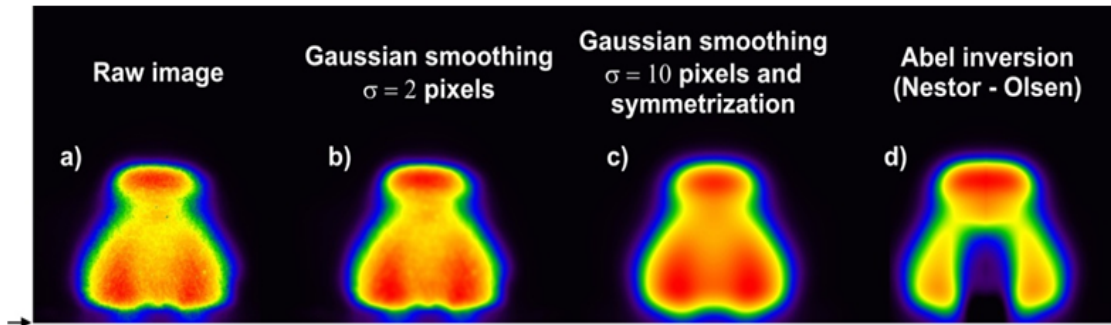


FIGURE 5.11 – Exemple de traitement d'image incluant l'inversion d'Abel.

l'axe de collection fait que la zone d'émission est plus large lorsque ce-dernier coupe l'axe du faisceau. L'inversion d'Abel permet de s'affranchir de ce problème (figure 5.12).

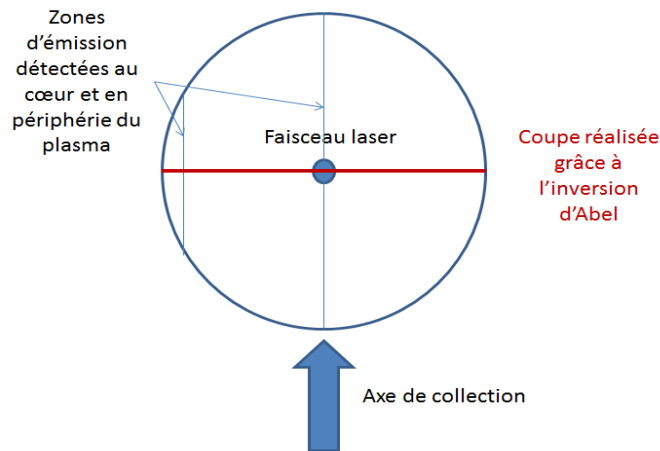


FIGURE 5.12 – Plasma vu du dessus (symétrie cylindrique). Les zones d'émission en bleu correspondent au signal obtenu en imagerie brute. le nombre d'éléments émetteurs est donc supérieur au centre du plasma. L'inversion d'Abel permet de visualiser une coupe du plasma et donc de pouvoir comparer efficacement les zones d'émission au centre et en périphérie du plasma.

Validation

Dans le but de valider la méthode de spectroscopie d'imagerie différentielle proposée ; particulièrement à court délai où l'émission de continuum est généralement plus intense que le signal d'émission dû aux transitions électroniques des espèces, le plasma a aussi été étudié par spectroscopie résolue dans l'espace (seulement réalisé sous régime UV). Les profils vertical et horizontal de l'émission de plasma ont été enregistrés pour un échantillon de PE à 10 délais différents compris entre 50 ns et 1 μ s (sans chevauchement des fenêtres d'acquisition).

La figure 5.13 montre la bande C₂ du système Swan à différents délais.

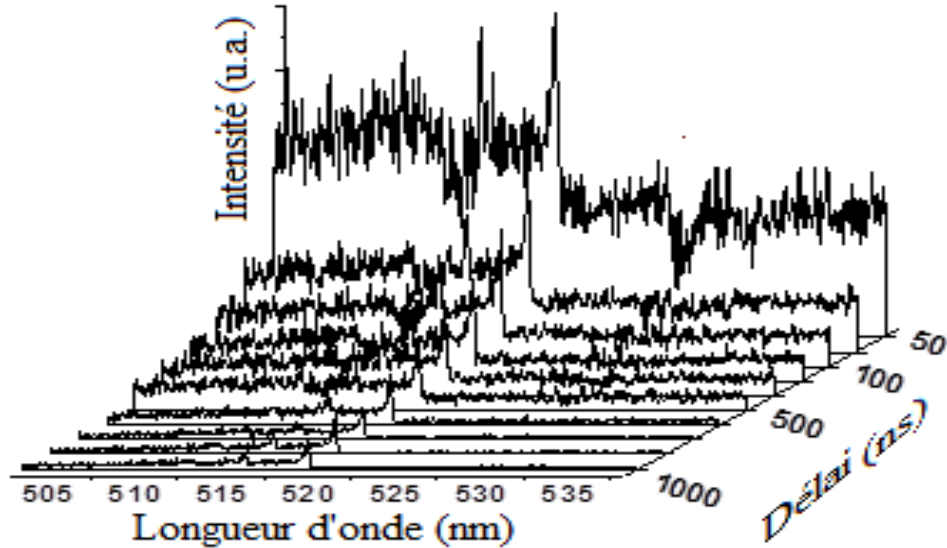


FIGURE 5.13 – Évolution du spectre de C₂ (système Swan) en fonction du délai pour un échantillon de PE.

Les bandes (0-0) à 516.5 nm et (1-1) à 512.9 nm du système Swan des C₂ sont clairement détectées dès 50 ns de délai malgré un continuum et un bruit de fond intenses. Ceci montre la présence de molécules C₂ à courts délais dans le plasma. L'émission nette des C₂ a ensuite pu être obtenue en soustrayant le fond continu au spectre global (la valeur du fond a été moyennée sur plusieurs points de la ligne de fond dans des zones spectrales proches de la raie d'intérêt et dépourvue d'autres raies).

Les profils d'intensités obtenus par spectroscopie résolue dans l'espace ont été comparés pour différents délais avec ceux obtenus directement de l'image soustraite par spectroscopie d'imagerie différentielle (figure 5.11). Les deux types de profils, chacun normalisé par son maximum, sont présentés figure 5.14 pour l'azote et les molécules de C₂ et pour des délais de 50 ns, 100 ns, 200 ns et 400 ns.

Dans cette figure, les profils correspondent pour les délais de 200 ns et 400 ns quelle que soit l'espèce considérée. Cette correspondance est moins évidente pour les plus courts délais. Cependant, la séparation entre les émissions d'azote et de C₂ est clairement visible, ainsi que la présence d'espèces moléculaires à courts délais (≤ 100 ns). Il est à noter que la sensibilité de détection est bien meilleure dans le cas de l'imagerie qu'en spectroscopie résolue. De plus, les mesures en spectroscopie résolue en temps ont été réalisées plusieurs mois après celles issues de la spectroscopie d'imagerie différentielle, avec entre temps un réalignement de la cavité de notre laser Nd :YAG quadruplé. Ces résultats valident la méthode de spectroscopie d'imagerie différentielle pour des délais supérieurs à 50 ns, sachant que d'autres mesures comparatives (profils horizontaux et verticaux) ont été réalisées sur d'autres types d'échantillons et sur

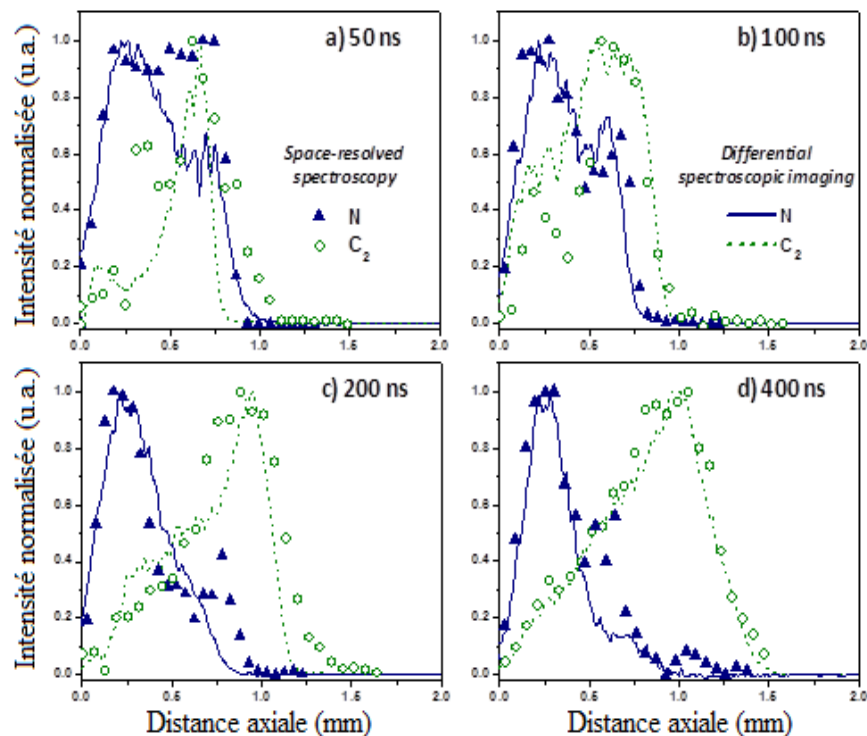


FIGURE 5.14 – Comparaison entre les profils verticaux obtenus en imagerie et par spectroscopie résolue dans l’espace.

d’autres espèces avec toujours une correspondance entre les deux très satisfaisante.

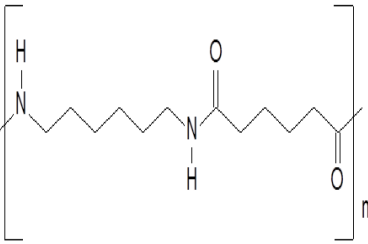
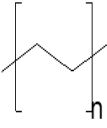
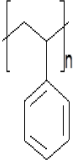
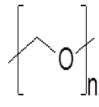
5.2.2 Échantillons

Quatre échantillons de différents polymères ont été utilisés dans cette étude. Un échantillon de PA, un de PE, un de POM et un de PS. Leurs compositions et leurs structures moléculaires sont présentées dans le tableau 5.2

Ces échantillons ont été choisis à cause de la nature de leurs liaisons moléculaires, particulièrement des liaisons C-C, C=C et C-N. Les caractéristiques d’intérêt des 4 polymères choisis sont les suivantes; le PA présente des liaisons C-C et C-N, le PE seulement des liaisons C-C, le PS des liaisons C=C délocalisées (cycle aromatique). Le POM a été choisi comme polymère de référence, car il ne présente ni C-C, ni C=C ni C-N. Les échantillons ont été choisis les plus purs possible pour éviter les interférences avec des émissions atomiques provenant d’éventuelles charges (comme le CaCO_3 ou le Ti venant du TiO_2 par exemple) ou moléculaires provenant d’additifs organiques.

Nous avons réalisé des analyses LIBS pour vérifier l’absence d’impuretés. La figure 5.15 montre les émissions de C_2 et CN pour les 4 polymères concernés. Le système utilisé pour obtenir ces spectres est présenté dans le chapitre 3. Aucune raie n’interfère ici avec les bandes

TABLEAU 5.2 – Caractéristiques des échantillons de polymères étudiés

Polymère	Formule	Formule développée	CC	CN
Polyamide 6-6 (PA6-6)	$((C_{12}H_{22}O_2N_2)_n)$		X	X
Polyéthylène (PE)	$((C_2H_4)_n)$		X	
Polystyrène (PS)	$((C_8H_8)_n)$		X (aromatique)	
Polyoxyméthylène (POM)	$((CH_2O)_n)$			

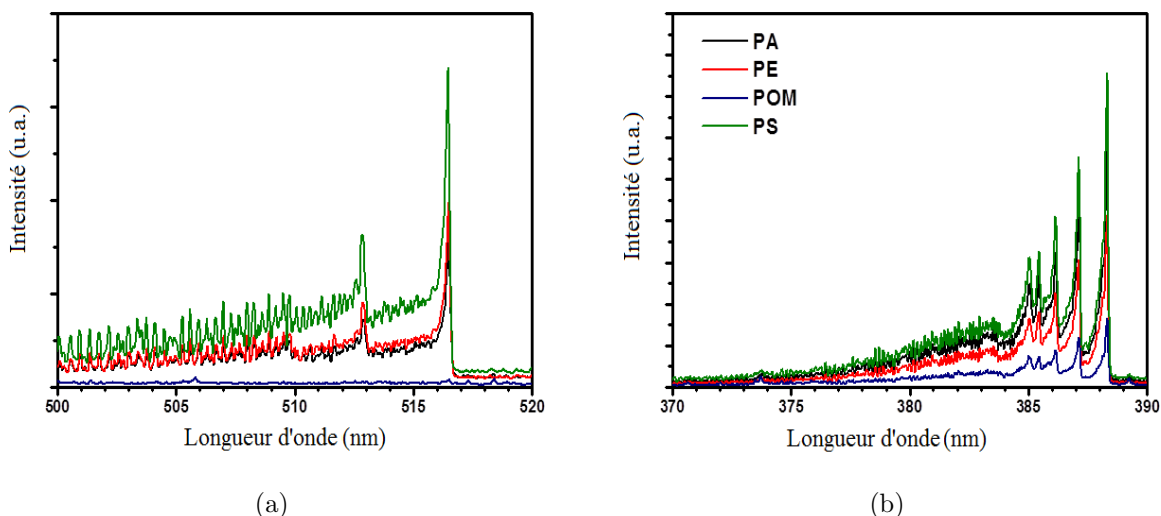


FIGURE 5.15 – 5.15(a) : émission LIBS des molécules C_2 . 5.15(b) : émission LIBS des radicaux CN.

moléculaires. De plus, le spectre de C_2 montre que ce signal est très faible pour le POM. Ce comportement notable, ainsi que la présence de signal de CN pour le POM seront discutés dans la suite de ce rapport.

Afin de vérifier l'absence d'additifs organiques dans ces polymères, nous les avons analysés en spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF). Le spectroscope utilisé est un Vector 22 commercialisé par Bruker. Les résultats obtenus sont présentés en figure 5.16.

Les spectres des quatre échantillons correspondent à des spectres de références de matériaux purs.

5.3 Corrélations entre le comportement spatio-temporel des émissions et la nature des liaisons moléculaires de l'échantillon

Les régimes d'ablation UV et IR étudiés ici engendrent des phénomènes physiques différents. Ceci a pu être observé dans le plasma, mais débute dès l'ablation laser. Dans ce cadre, Garrison et Srinivan [42] ont mis en évidence les processus d'ablation photothermique et photochimique. L'effet photothermique résulte de l'absorption des photons laser par les liaisons moléculaires. Cette interaction excite les niveaux vibrationnels de la liaison, induisant un échauffement de la surface du matériau, allant jusqu'à sa fusion puis sa vaporisation. L'effet photochimique résulte lui aussi de l'absorption de photons laser par les liaisons moléculaires.

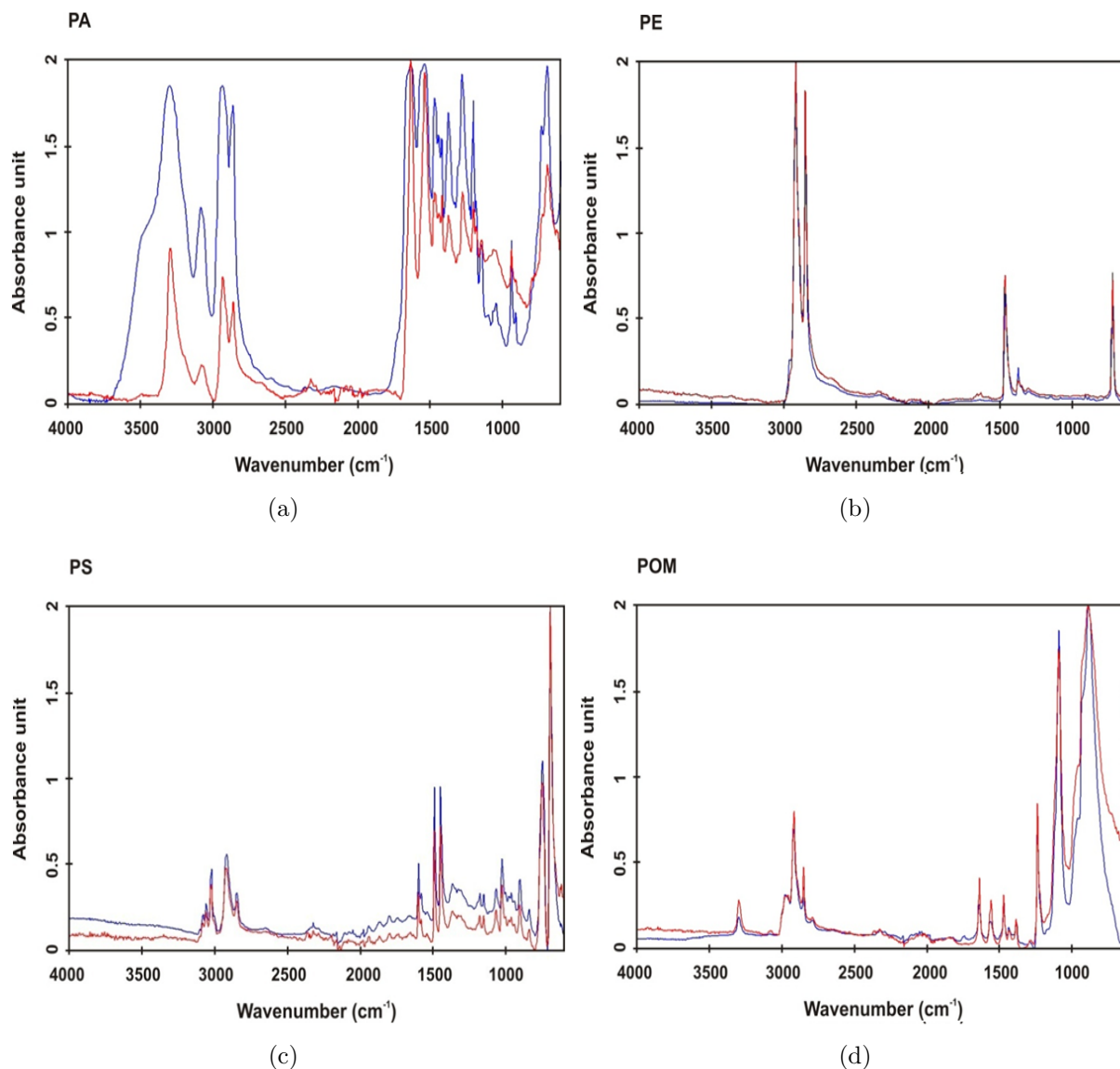


FIGURE 5.16 – Spectres IRTF des 4 échantillons (rouge) comparés à des spectres de référence de matériaux purs (bleu). 5.16(a) spectre du PA, 5.16(b) spectre du PE, 5.16(c) spectre du PS, 5.16(d) spectre du POM.

Cependant, dans ce cas, l'énergie du photon est suffisante pour casser la liaison moléculaire. Dans le cas de photons IR, l'effet photothermique prédomine, et dans le cas de photons UV, c'est l'effet photochimique. Nous avons vu en UV que le signal des bandes moléculaires en LIBS est caractéristique de l'aspect moléculaire de l'échantillon, en particulier pour les liaisons C-C. Or, en IR, les liaisons moléculaires ont moins de chance d'être cassées dès l'interaction laser-polymère (sauf par effet multiphotonique, qui est l'absorption de plusieurs photons en même temps par la même liaison). Nous pouvons donc penser que les bandes

moléculaires en IR sont encore plus représentatives de l'aspect moléculaire de l'échantillon, et il paraît donc possible de séparer plus de polymères par cet aspect moléculaire en IR qu'en UV.

Pour confirmer cette hypothèse, nous nous attarderons sur l'expansion des plasmas en UV et en IR depuis la fin de l'impulsion laser jusqu'à des délais de 20 μs en fonction de la nature moléculaire de l'échantillon utilisé. Nous allons tout d'abord travailler à délai fixe dans les deux cas pour vérifier les possibilités d'identification des matériaux organiques par spectrométrie d'imagerie différentielle. Dans un deuxième temps, nous étudierons l'expansion des plasmas, et plus particulièrement des espèces d'intérêt, dans les deux régimes considérés.

5.3.1 Corrélations moléculaires

Régime UV (266 nm)

Dans le but d'étudier la corrélation entre la distribution spatio-temporelle des espèces moléculaires et la structure moléculaire des échantillons étudiés, nous avons observé l'émission des molécules C_2 et CN pour les quatre échantillons. Ceci permet de mieux comprendre la formation de ces molécules mais aussi d'utiliser cette distribution pour l'identification des matériaux organiques. L'émission atomique d'azote a aussi été observée pour étudier l'influence du gaz ambiant. La figure 5.17 montre les émissions de CN (rouge), C_2 (vert) et N (bleu) pour les quatre échantillons à un délai de 600 ns après l'impulsion laser. Les zones représentées en jaune correspondent à des zones où émettent les C_2 et les CN. Pour chaque image, l'intensité de chaque espèce a été normalisée par son propre maximum pour des raisons de visibilité des résultats. Les intensités relatives de chaque espèce par rapport aux autres ne peuvent donc pas ici être prises en compte. La ligne pointillée correspond ici à la surface de l'échantillon analysé, et les demi-sphères correspondent au cratère laissé par l'impulsion laser après redéposition de la matière du plasma. Ces cratères ont été mesurés à l'aide d'un microscope confocal de chez Zeiss.

La figure 5.17 montre que l'émission d'azote est majoritairement dans les régions proches de la surface de l'échantillon. Cette observation montre que les atomes d'azote à l'état excité $2s^22p^23s - 2s^22p^23p$ sont introduits dans le plasma par sa partie basse quel que soit l'échantillon étudié. En revanche, les comportements moléculaires observés sont différents pour tous les échantillons, particulièrement pour la molécule de C_2 . Pour le PA, le PE et le PS, l'émission des C_2 est majoritaire dans le front du plasma, alors que les CN se situent entre les C_2 et l'azote. Les images obtenues sur le POM présentent un comportement différent ; les C_2 sont ici diffusés dans toute la zone au centre du plasma. Cette différence permet déjà de différencier le POM des autres polymères. Cette différence est aussi dans la figure 5.18 où les profils d'intensité pour le POM et le PS le long de l'axe colinéaire à l'impulsion laser sont présentés (sans normalisation). Le maximum d'émission pour l'échantillon de PS est de près de 65 fois plus intense que pour le POM. Ce comportement différent visualisé pour le POM est en adéquation avec la nature moléculaire de ce polymère. En effet, il est

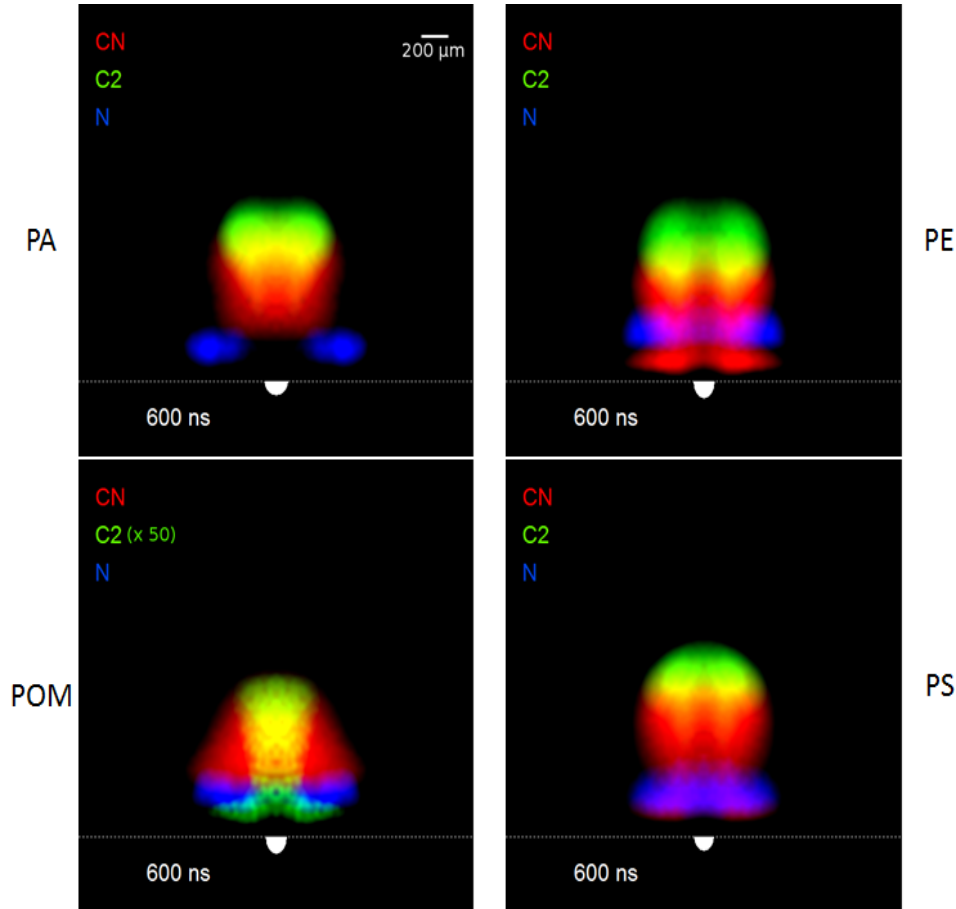


FIGURE 5.17 – Spectroscopie d’imagerie différentielle de plasmas issus de PA, PE, POM et PS sous régime UV. Délai = 600 ns, porte = 100 ns.

le seul des quatre échantillons utilisés ici à ne pas présenter de liaisons C-C. La faiblesse du signal C_2 dans le cadre du POM est donc directement corrélée à la structure moléculaire de l’échantillon. Les 3 échantillons restants contiennent tous des liaisons C-C et les images de C_2 correspondantes présentent toutes une émission depuis la partie supérieure du plasma : peu de différences peuvent être observées entre les images de ces 3 polymères.

La grande différence se situe dans le fait que le PE et le PA contiennent tous les deux des liaisons C-C simples, alors que le PS présente des liaisons doubles C=C délocalisées de par la présence de cycles aromatiques. Afin d’amplifier la différenciation entre les composés contenant des liaisons C-C (PE et PA) et ceux comprenant des liaisons C=C (PS), l’inversion d’Abel a été appliquée sur les images d’émission brute afin d’obtenir les images d’émissivité correspondantes. Ainsi, là où les images d’émission brute fournissent l’intégration de l’intensité d’émission le long de l’axe de collection, les images d’émissivité présentent l’intensité d’émission locale pour l’espèce étudiée. Ce traitement mathématique permet donc de réaliser une coupe du plasma afin voir les émissions sur un plan passant par l’axe du faisceau laser. L’inversion d’Abel est ici réalisée en utilisant l’algorithme de Nestor-Olsen [41] et permet

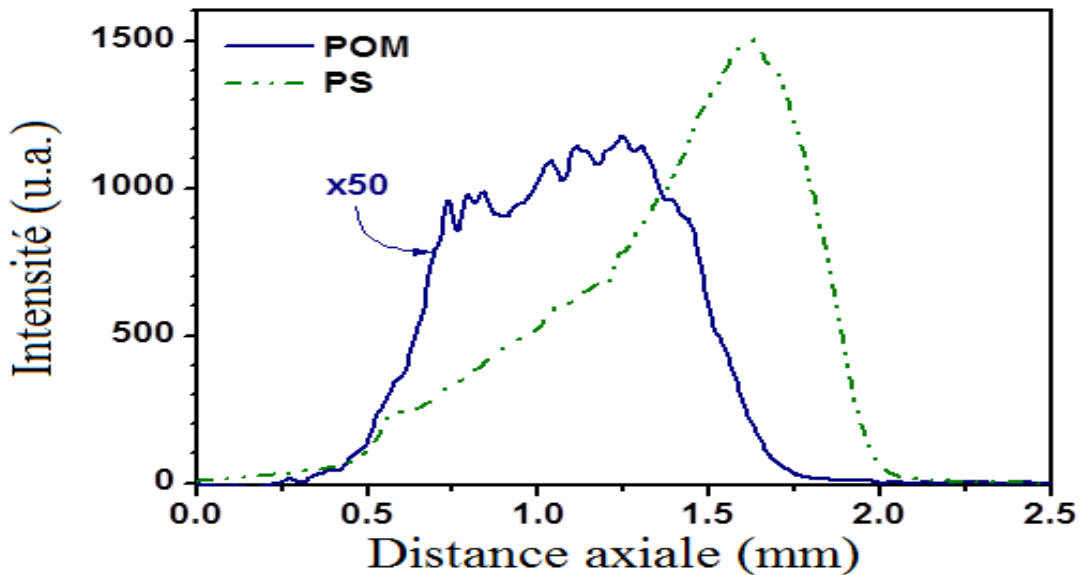


FIGURE 5.18 – Profil d’intensité des C_2 le long de l’axe normal colinéaire à l’impulsion laser pour le POM (en bleu) et le PS (en pointillés verts) sous régime UV. Délai = 600 ns. Les intensités sont normalisées par le maximum de chaque espèce.

de passer de l’émission des espèces à leur émissivité en considérant que le plasma présente une symétrie cylindrique autour de l’axe représenté par le faisceau laser incident (condition nécessaire pour l’inversion d’Abel).

La figure 5.19 présente les images d’émissivité de CN , C_2 et N pour les 4 polymères étudiés. Ces images montrent des différences significatives entre le PS et le groupe composé du PE et du PA. Pour le PS, l’émissivité de C_2 est concentrée dans le front du plasma, au centre, alors que dans le cas du PA et du PE les molécules C_2 émettent en haut du plasma, et présentent une distribution en cercle autour de celui-ci. L’émissivité spécifique des C_2 observée dans le cas du PS représente la signature spatio-temporelle des liaisons $C=C$ délocalisées. La distribution en cercle autour du front du plasma est quant à elle corrélée à la présence de liaisons simples $C-C$ dans le polymère d’origine. Ces observations démontrent donc la corrélation entre la distribution spatiale des émissivités de C_2 et la présence (ainsi que la nature) des liaisons CC dans le matériau étudié. La discrimination entre le PA et le PE, qui présentent tous les deux des liaisons simples $C-C$, nécessite cependant d’autres observables.

Nous allons maintenant nous concentrer sur la distribution spatiale des espèces CN . Dans la figure 5.17, l’émission des CN est sensiblement localisée dans la même zone, au centre du plasma. Même si de légères différences peuvent être observées, elles ne permettent pas de différenciation significative entre les différents polymères. Ces légères différences sont clairement amplifiées lorsque l’inversion d’Abel est appliquée aux images d’émission. Dans la figure 5.19, les différences de comportement d’émissivité des CN entre le PA et le groupe

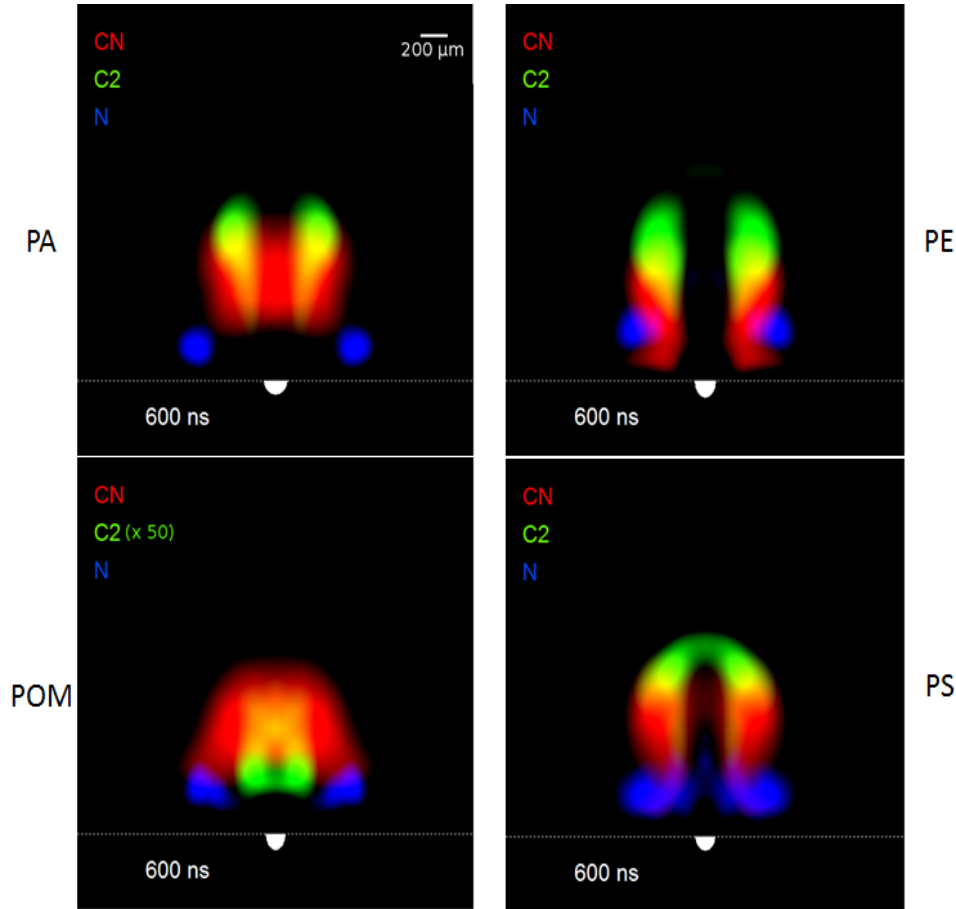


FIGURE 5.19 – Spectroscopie d’imagerie différentielle de plasmas issus de PA, PE, POM, et PS après inversion d’Abel sous régime UV. Délai = 600 ns, porte = 100 ns.

formé par le PE et le PS sont beaucoup plus claires. Dans le cas du PA, qui présente des liaisons CN, les radicaux CN sont présents dans le centre du plasma et en périphérie, alors que pour PE et le PS, seule la zone d’émissivité en périphérie du plasma est visible. Ainsi, en combinant les observations des émissivités des fragments de C_2 et de CN, les 4 polymères étudiés peuvent être discriminés ; le POM est tout d’abord discriminé par la faible émissivité de C_2 , le PS est ensuite identifié par la distribution des C_2 , et le PA est enfin séparé du PE en se penchant sur l’émissivité des CN.

Régime IR (1064 nm)

Le même type de travail peut être réalisé en utilisant le laser Nd :YAG à sa fréquence fondamentale. L’ablation dans ce cas est majoritairement photothermique, contrairement à un laser UV menant à une ablation majoritairement photochimique (cf 5.3). Ces différents procédés d’ablation peuvent mener à divers processus de formation des bandes moléculaires. Cette partie vise à vérifier si le procédé d’ablation influe sur les corrélations entre les dis-

tributions spatio-temporelles des espèces moléculaires et la nature de l'échantillon. Dans le cas de l'ablation IR, nous travaillerons directement sur les images d'émissivité, donc après inversion d'Abel.

La figure 5.20 montre la répartition spatiale des zones d'émissivité des CN(rouge), C₂(vert) et N (bleu) pour les 4 polymères étudiés. Les zones représentées en jaune correspondent à des zones où émettent les C₂ et les CN. Les émissivités sont normalisées par le maximum global, donnant des intensités relatives entre les espèces représentées.

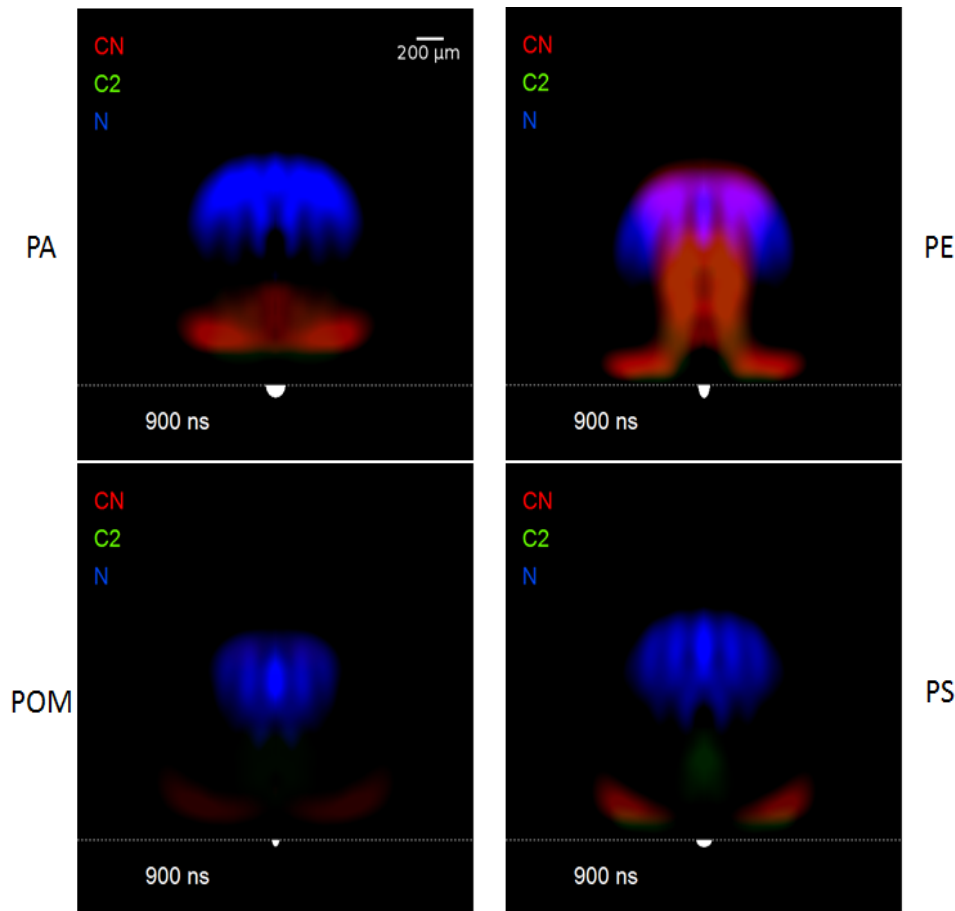


FIGURE 5.20 – Spectroscopie d'imagerie différentielle de plasmas issus de PA, PE, POM et PS après inversion d'Abel sous régime IR. Délai = 900 ns, porte = 100 ns. Les émissivités sont ici normalisées par le maximum global.

Attardons-nous tout d'abord sur l'émissivité de l'azote. Quel que soit le polymère étudié, qu'il contienne de l'azote ou non, la répartition de l'azote est la même : distribuée sur le front du plasma. Ainsi, comme en UV, le comportement de l'azote est le même pour tous les polymères. En revanche ici, l'apport d'azote par l'air ambiant se fait ici par le sommet du plasma, alors qu'il se fait par le bas du plasma en UV. Ce point sera discuté plus amplement dans la section suivante.

Pour des raisons de lisibilité, l'émissivité de l'azote n'est maintenant plus représentée. La figure 5.21 présente donc les émissivités des espèces CN(rouge), C₂ (vert) et N (bleu) pour les 4 polymères étudiés. Comme pour la figure 5.20, les zones représentées en jaune correspondent à des zones où émettent les C₂ et les CN.

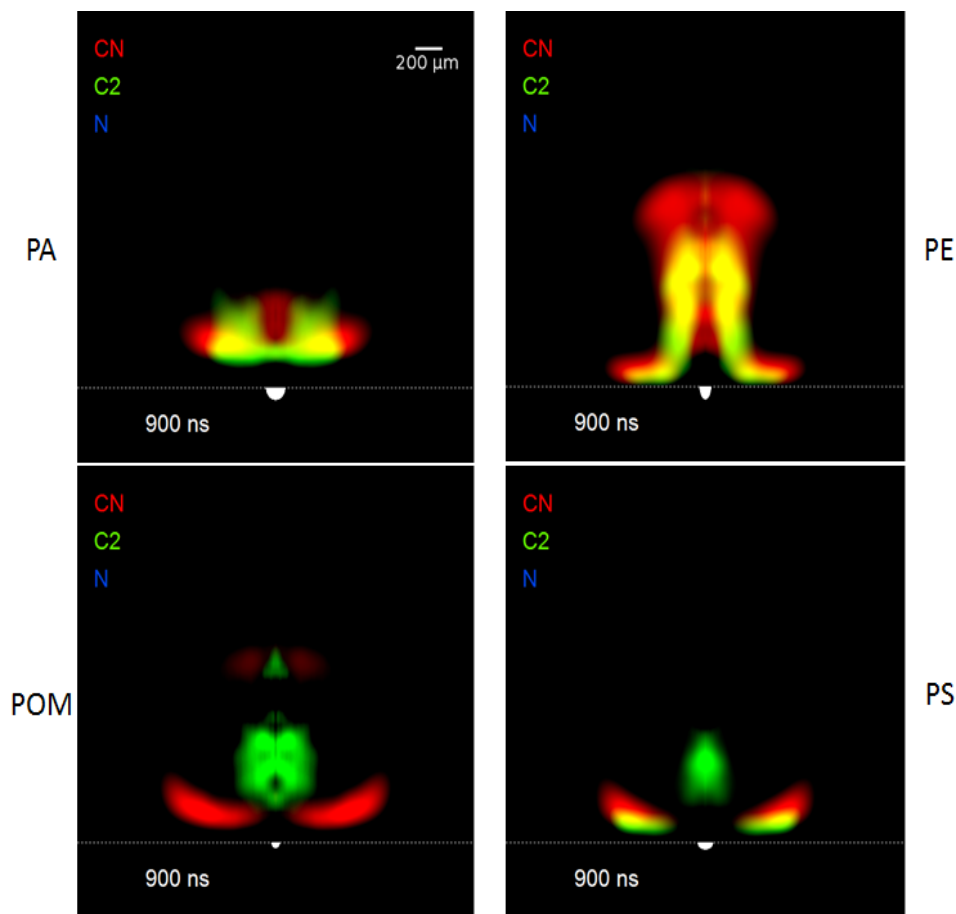


FIGURE 5.21 – Spectroscopie d'imagerie différentielle de plasmas issus de PA, PE, POM et PS après inversion d'Abel sous régime IR. Délai = 900 ns, porte = 100 ns.

Comme pour les images d'émissivité en régime UV, celles obtenues en régime IR montrent des distributions spatiales des émissivités moléculaires différentes pour les 4 polymères étudiés. Dans le cas du PA, du PE et du PS, les molécules de C₂ présentent une forme de cercle dans la partie basse du plasma, proche de l'échantillon. En revanche, cette zone d'émissivité n'est pas présente dans le cas du POM. Cette zone semble être relative aux liaisons simples C-C présentes dans l'échantillon, car seul le POM n'en contient pas. Ainsi, le POM peut être différencié des autres polymères grâce à la distribution spatiale des C₂.

La distribution de la zone centrale de C₂ semble aussi dépendre de la nature moléculaire de l'échantillon ; proche de l'échantillon pour le PA, plus en hauteur pour le POM et le PS, et enfin sur les côtés du plasma pour le PE. Dans le cas du PS, cette zone centrale semble être relative aux liaisons doubles C=C, car il s'agit du seul polymère parmi les 4 étudiés à

en posséder (dans le cas du POM, l'émissivité de cette zone est très faible, tout comme en UV dans la section précédente). En revanche, les zones visibles dans les cas du PA et du PE semblent être issues de recombinaisons. Cette partie sera traitée dans la section suivante.

En ce qui concerne l'émissivité des CN, une zone est présente pour tous les polymères : en cercle, près de la surface. Deux autres zones peuvent être distinguées : une zone centrale proche de l'échantillon pour le PA, et en périphérie le long du plasma pour le PE. Le PA est donc différentiable des autres échantillons par le signal de CN. En effet, ce polymère est le seul parmi les 4 polymères étudiés contenant des liaisons CN.

Ainsi, en combinant la distribution spatiale des fragments de C_2 et CN, les 4 polymères étudiés ont pu être discriminés : le POM et le PS ont été identifiés en utilisant le signal des C_2 , alors que le PE et le PA présentent des disparités dans la distribution spatiale des C_2 et des CN.

Les résultats présentés dans les figures 5.19 et 5.21 valident des études précédentes sur le comportement des émissions moléculaires dans des plasmas induits sur des matériaux organiques. St-Onge et *al* [2] et Portnov et *al* [1] ont mis en évidence des corrélations entre le signal des C_2 et la nature des liaisons C=C dans l'échantillon. Baudalet et *al* [9] ont pu identifier une décroissance plus rapide du signal des CN dans des plasmas issus d'échantillons contenant des liaisons C-N (nylon). Cette corrélation est donc validée par les figures 5.19 et 5.21 en montrant les différences de comportement dans l'espace de fragments liés à des liaisons natives comparées à celui de fragments liés à des recombinaisons aléatoires.

Finalement, les 4 polymères ont pu être discriminés sous les deux régimes d'ablation (UV et IR) en utilisant la spectroscopie d'imagerie différentielle. Cette technique semble donc capable de discriminer les matériaux organiques de façons rapide et efficace et ce à moindre coût. Cependant, les distributions spatiales des fragments moléculaires et des atomes d'azote ne sont en aucun cas comparables dans les deux régimes. Il est donc clair que les phénomènes physiques ayant lieu sous ces deux régimes sont différents. Afin de connaître le régime d'ablation optimisé pour l'identification des polymères, il est maintenant nécessaire de comprendre les procédés de formation des molécules dans le plasma sous ces deux régimes. Dans la prochaine section, nous présenterons donc l'évolution des émissivités en fonction du délai après l'impact de l'impulsion laser sur l'échantillon.

5.3.2 Expansion du plasma et formation des molécules : régimes UV (266 nm) et IR (1064 nm)

Ce paragraphe vise à étudier l'expansion des plasmas sous régime UV et IR. Cette étude est réalisée dans le but de comprendre les procédés de formation des molécules dans les deux cas afin de déduire la meilleure longueur d'onde laser dans le cas de l'analyse des matériaux organiques.

La figure 5.22 montre les émissivités des espèces C_2 , CN et N à divers délais après l'impulsion laser (100 ns, 400 ns, 600 ns, 1400 ns et 2000 ns) dans le cadre d'une ablation UV

(266 nm). Pour chaque image, les émissivités sont normalisées par le maximum de l'image. Les émissivités présentées sont donc ici relatives. La figure 5.23 présente le cas de l'ablation IR (1064 nm). Seuls les délais proposés sont différents, car les plasmas interagissent plus avec le laser à 1064 nm qu'à 266 nm, induisant des plasmas plus chauds et donc ayant des durées de vie plus longues.

Dans le cadre de l'ablation UV, l'émissivité d'azote forme un cercle très proche de la surface de l'échantillon, et ce quel que soit le polymère étudié. Cette émissivité décroît rapidement jusqu'à disparaître pour des délais compris entre 600 ns et 1.4 μ s. Dans le cadre d'ablation IR, l'azote émet dans la partie supérieure du plasma, sur le front, quel que soit le polymère étudié. Comme en UV, cette émissivité décroît rapidement, mais elle disparaît plus tard, au bout de plusieurs μ s. Cette différence de délai est due à la température supérieure du plasma avec une excitation IR, et donc un temps d'émission des espèces accru. Cette inversion des zones d'émissivités de l'azote lorsque l'on travaille en UV ou en IR peut être expliquée de la manière qui suit : en IR, une onde de choc a lieu après 100 ns de délai, comprimant le gaz ambiant sur la partie supérieure du plasma. Cette compression entraîne une hausse de la température, et la génération d'un deuxième plasma dans l'air ambiant. Au bout d'un certain temps, le premier plasma interagit avec celui créé dans le gaz ambiant. Cette hypothèse permet d'expliquer nos observations en IR et semble être confirmée par les résultats de Ma et *al* [29] qui ont étudié la propagation de plasmas induits sur des échantillons d'aluminium métallique sous atmosphère d'argon par des lasers de même longueur d'onde que les nôtres (266 nm et 1064 nm).

En UV, l'émissivité des C₂ est observée sur le front du plasma pour le PA, le PE et le PS (100 à 400 ns). La distribution des C₂ se transforme en lobes latéraux à 600 ns pour le PA et le PE, et à 1.4 μ s pour le PS. Une zone centrale d'émissivité de C₂ réapparaît pour des délais autour de 2 μ s pour le PE et le PA. Pour les plasmas induits sur le POM, à courts délais, l'émissivité des C₂ est plus faible que pour les autres polymères. De plus, cette émissivité disparaît en même temps que celle d'azote (entre 600 ns et 1.4 μ s de délai). Jusqu'à un délai de 600 ns, les CN émettent dans des régions périphériques du plasma pour le PE et le PS. En revanche, en ce qui concerne le PA et le POM, les CN émettent au centre du plasma. Pour de plus grands délais, cette partie centrale n'est observée que pour le PA.

En IR, la répartition des espèces moléculaires est la même pour les quatre polymères à de courts délais (\leq 100 ns). En revanche, pour des délais supérieurs, les espèces moléculaires émettent dans des régions distinctes du plasma en fonction du polymère analysé. L'émissivité des C₂ est présente proche de l'échantillon sur toute la largeur du plasma pour le PA. Dans le cadre du PE et du PS, les C₂ sont présents en lobes proches de la surface de l'échantillon. Ils présentent une partie centrale qui s'étend plus haut dans le plasma pour le PE que pour le PS. Enfin, dans le cas du POM, l'émissivité des C₂ disparaît dans la même plage de délai que l'azote. Enfin, l'émissivité des CN est localisée proche de l'échantillon sur la largeur du plasma dans le cas du PA. La répartition des CN dans le POM et le PS est semblable, avec une émissivité à la base sur les côtés du plasma. À longs délais, la zone d'émissivité des CN remonte via la périphérie du plasma. Dans le cas du PE, les CN présentent plusieurs zones de localisation : sur le front du plasma, le long au centre du plasma, et en lobes proches de

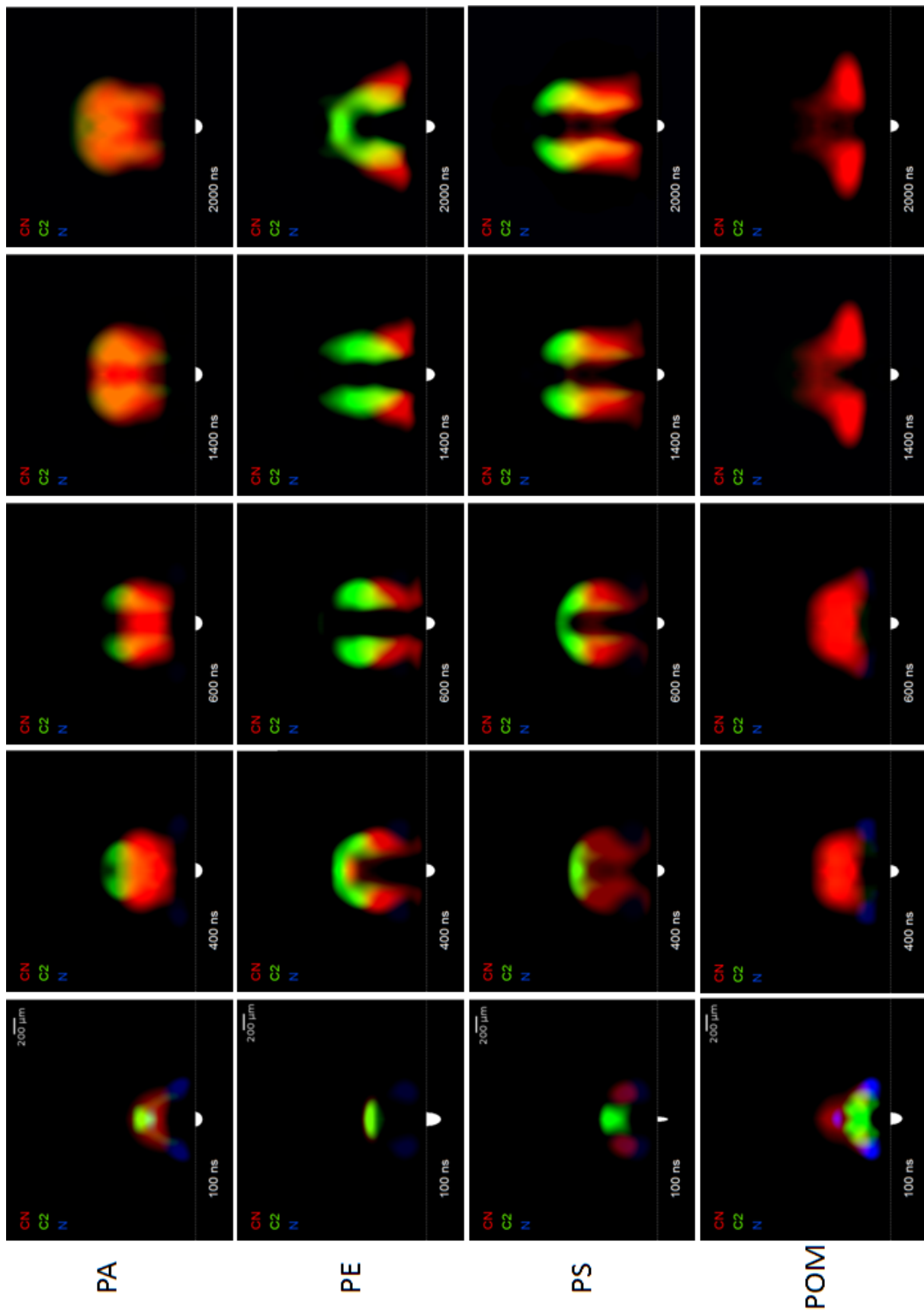


FIGURE 5.22 – Évolution temporelle des émissions de C₂, CN et N dans le cadre d'ablation UV.

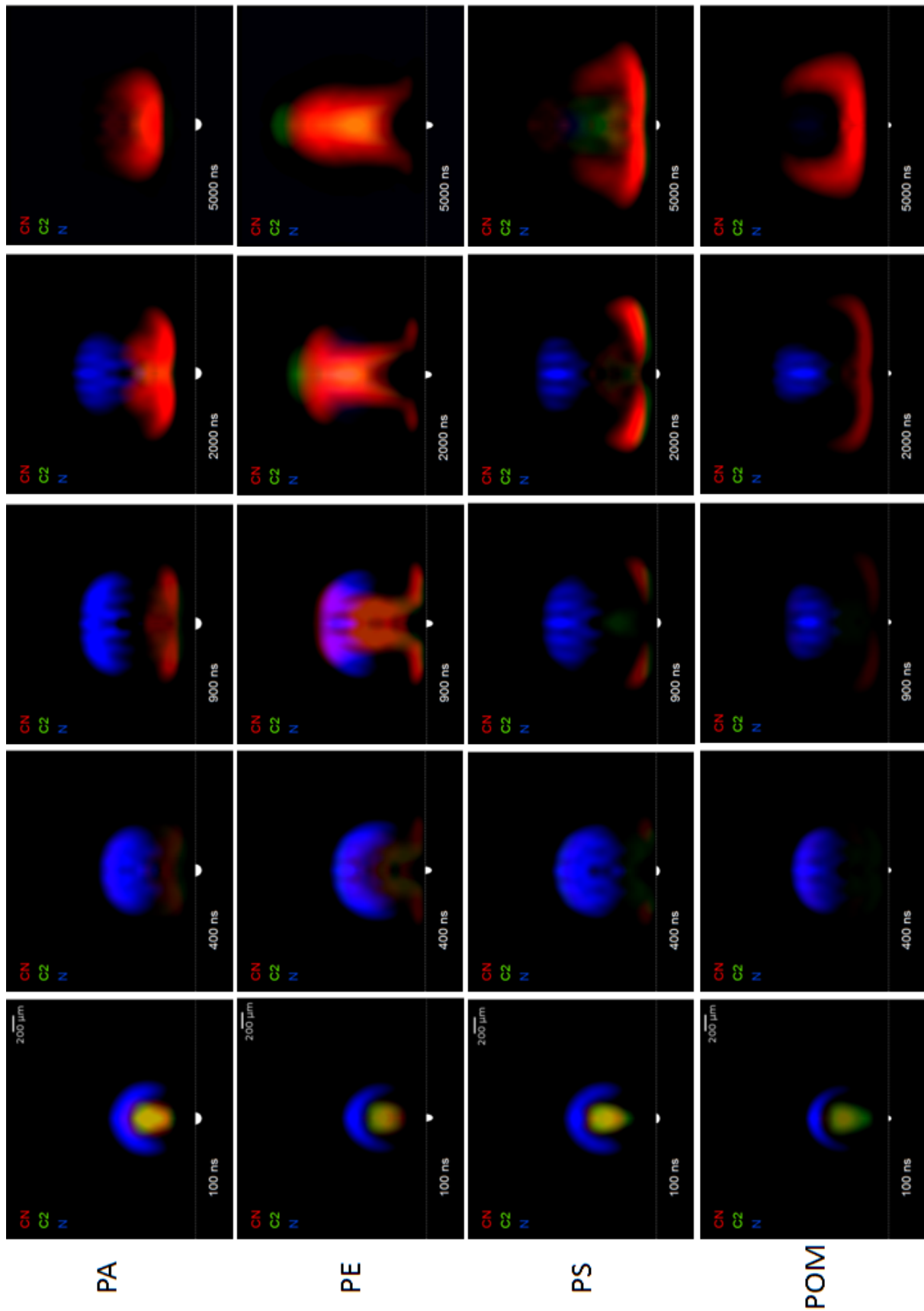


FIGURE 5.23 – Évolution temporelle des émissivités de C₂, CN et N dans le cadre d'ablation IR.

TABLEAU 5.3 – Énergies de liaisons de quelques liaisons moléculaires

Liaisons	Énergie (eV)
C-C	3.60
C=C	6.36
C-N	3.19

la surface de l'échantillon.

Pour tenter d'expliquer les mécanismes de formation des molécules dans le plasma, nous considérerons tout d'abord les C_2 :

Deux comportements temporels sont bien visibles : tout d'abord, pour le POM (qui ne présente pas de liaisons C-C), l'émissivité des C_2 est globalement plus faible que pour les trois autres polymères, et ce dès les premiers délais étudiés : de plus, cette émissivité disparaît en même temps que celle de l'azote. Or nous savons que le carbone présente le même type de comportement temporel que l'azote [23, 43]. Ainsi, les C_2 issus du POM semblent être corrélés à la présence de carbone. Il est donc probable que la réaction ($C + C \rightarrow C_2$) soit ici prépondérante pour la formation des molécules C_2 . En revanche, dans le cadre des autres polymères, la présence des C_2 va bien au-delà de la disparition de l'émission des espèces atomiques. Ceci indique que la réaction précédente n'explique pas à elle seule la formation des molécules C_2 . Ce comportement s'explique par la présence de liaisons C-C dans le polymère originel. Ainsi, ces molécules sont formées par recombinaisons préférentielles ou par ablation de fragments natifs. Ce comportement ne dépend pas de la longueur d'onde du laser utilisé.

Le comportement spatial des C_2 corrélés à la présence de liaisons C-C dépend en revanche de la longueur d'onde incidente. En effet, en UV, ces molécules s'éloignent rapidement de la surface de l'échantillon pour ralentir au-delà de 400 ns. En IR en revanche, la vitesse d'expansion de ces molécules reste relativement constante jusqu'au moins 5 μs de délai. Ce comportement peut être corrélé au fait que les volumes d'ablation présentés dans les figures 5.22 et 5.23 sont plus faibles en IR qu'en UV. L'énergie absorbée par le matériau et induisant l'ablation de matière est donc moins importante en IR. En effet, un photon à 1064 nm (1.2 eV) n'a pas assez d'énergie pour casser une liaison moléculaire du polymère (voir tableau 5.3, alors qu'un photon à 266 nm (4.7 eV) a une énergie supérieure à celle des liaisons moléculaires. Ainsi, une impulsion IR génère des gros groupements qui se fragmentent pour donner des molécules C_2 . Une impulsion UV génère quant à elle une atomisation complète de la matière. Dans ce cas, les C_2 issus de liaisons natives sont alors reformés par recombinaisons préférentielles. Ces observations semblent confirmer celles obtenues par Lei et al [44] qui eux ont travaillé sur des comparaisons de deux lasers UV (266 nm et 355 nm) pour l'ablation de PVC.

Concentrons-nous maintenant sur les radicaux CN. En UV, plusieurs foyers d'émissivité de CN sont visibles. Pour le POM, une partie centrale de forte émissivité de CN est visible tant que les C₂ et les espèces atomiques émettent. Au-delà, les CN émettent en lobes proches de la surface de l'échantillon où les espèces atomiques émettaient auparavant. Pour les autres polymères, les CN se trouvent rapidement en périphérie le long du plasma, avec une composante centrale supplémentaire pour le PA. En IR, les CN sont présents dès 400 ns et jusqu'à 5 μ s de délai en lobes proches de la surface. Le PA et le PE présentent en outre des parties centrales d'émissivité de CN : proche de la surface pour le PA, le long du plasma pour le PE.

Le comportement en UV du POM semble montrer que au-delà de 1.4 μ s de délai, les CN sont majoritairement formés par des réactions atomiques telles que 5.6 ($C + N \rightarrow CN$). Cependant, dans le cas des autres polymères, la dispersion des CN semble corrélée à celle des C₂. Ces observations montrent que les CN sont majoritairement formés par des réactions à partir des C₂, telles que la réaction ($C_2^* + N_2 + E_{kin} \leftrightarrow 2CN^* + E'_{kin}$). Il est tout de même intéressant de remarquer de par nos observations sur le POM que cette réaction doit plutôt s'écrire ($C_2^* + N_2 + E_{kin} \rightarrow 2CN^* + E'_{kin}$). En effet, les temps de radiation des états électroniques mis en jeu ($\tau_{CN(B^2\Sigma)} = 65$ ns et $\tau_{C_2(d^3\Pi_g)} = 170$ ns [45]) montrent que l'émissivité de ces espèces nécessite plusieurs excitations et/ou une reformation des molécules. Or, les CN continuent à émettre sans formation de C₂.

Enfin, nous pouvons remarquer que les CN issus du PA possèdent un comportement spatio-temporel particulier, que ce soit en IR ou en UV. En effet, tout au long de la durée de vie du plasma, une zone centrale d'émissivité de CN est présente pour le PA. Ce phénomène peut être mis en relation avec la présence de liaisons C-N dans ce polymère. Les CN peuvent donc être aussi corrélés aux liaisons natives par recombinaisons préférentielles ou par fragmentation. Comme dans le cas des C₂, la vitesse d'expansion des CN est plus importante en UV qu'en IR dans les courts délais. Dans les longs délais, ces comportements sont inversés. Ainsi, dans le cas des CN comme dans celui des C₂, nous pouvons formuler l'hypothèse d'une ablation de groupements en IR et d'une atomisation complète en UV.

Une question reste malgré tout en suspens. On le sait, les transitions électroniques moléculaires détectables en LIBS nécessitent des températures supérieures aux transitions électroniques des atomes de carbone et d'azote étudiées ici. Ainsi, il est nécessaire de savoir si la dispersion d'émissivité dépend seulement de la présence des espèces ou aussi à des différences de température à l'intérieur du plasma. En combinant les calculs de température réalisés par Lei et al [44] et Ma et al [29] basés sur l'équation de Saha-Boltzman, nous pouvons observer de faibles différences de température entre les zones d'émission des atomes et des molécules. Ceci permet de conclure que les observations obtenues dans ce travail sont bien corrélées à la distribution spatiale des espèces.

5.3.3 Conclusion

L'intérêt de l'utilisation des bandes moléculaires pour l'identification des matériaux organiques en LIBS ne fait plus aucun doute. Cependant, ce signal est optimisable par la compréhension de la formation des molécules émettrices dans le plasma. Si de nombreux procédés de formation ont pu être avancés dans la littérature, les systèmes utilisés n'ont pas permis d'identifier ces procédés de formation dans le temps et dans l'espace, particulièrement à courts délais. Nous avons donc développé un système de spectroscopie d'imagerie différentielle pour l'observation des signaux atomiques et moléculaires dès les premiers instants du plasma. Ce système nous a permis de mieux comprendre la formation des molécules dans des plasmas induits par l'ablation laser de matrices polymères. Particulièrement, nous avons pu remarquer l'effet de la longueur d'onde laser (266 ou 1064 nm) sur la génération des molécules. Enfin, la corrélation entre la nature moléculaire des échantillons analysés et la distribution spatio-temporelle des molécules émettrices a été établie.

Ce dernier point est important, car il permet l'identification des molécules organiques en LIBS par l'utilisation du signal moléculaire. Le signal des C_2 est très faible lorsque la matrice organique ne présente pas de liaisons CC. Ceci induit que le signal des C_2 est dépendant des liaisons natives. De la même façon, les molécules présentant des liaisons C-N possèdent dans leur plasma une composante centrale qui n'apparaît pas pour d'autres échantillons, induisant que cette composante spatio-temporelle est dépendante des liaisons natives. Quel que soit le régime d'impulsion étudié ici, cette corrélation entre la nature moléculaire de la matrice polymère et la signature spatio-temporelle des espèces émettrices a été vérifiée.

Cependant, entre les régimes UV et IR, de fortes différences apparaissent quant à l'expansion de ces espèces. En UV, les espèces moléculaires possèdent une vitesse de propagation supérieure. Cette propagation se fait le long de l'axe du faisceau laser incident. La propagation est bien plus lente sous régime IR. Ce comportement laisse à penser que si la corrélation moléculaire existe entre le plasma et la matrice, les phénomènes subis par ces espèces diffèrent en fonction du régime d'ablation. Compte tenu des énergies de photon dans les régimes étudiés, nous avons pu émettre l'hypothèse que les molécules dans des plasmas IR sont issues de fragmentation de gros groupements, alors que les plasmas UV génèrent une atomisation complète suivie de recombinaisons préférentielles entre atomes plus proches voisins. Les molécules issues de ces types de comportements sont confinées dans des régions précises du plasma. À notre connaissance, aucun modèle théorique ne permet de décrire ces phénomènes. D'autres procédés de formation incluant les espèces de l'atmosphère ambiante pour la formation de molécules CN ont aussi pu être mis en évidence. Particulièrement, les zones d'émission des CN issus de recombinaisons avec les C_2 ont pu être spatialement séparées des CN issus de recombinaisons atomiques avec le carbone du plasma.

Bibliographie

- [1] A. Portnov, S. Rosenwaks, and I. Bar. Emission following laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds in ambient air. *Appl. Opt.*, 42(15) :2835–2842, 2003.
- [2] L. St-Onge, R. Sing, S. Bechard, and M. Sabsabi. Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air. *Appl. Phys. A*, 69 :S913–S916, 1999.
- [3] J. M. Anzano, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, and J.D. Winefordner. Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification. *Polym. Eng. Sci.*, 40(11) :2423–2429, 2000.
- [4] R. K. Thareja, R. K. Dwivedi, and K. Ebihara. Interaction of ambient nitrogen gas and laser ablated carbon plume : Formation of CN. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Section B*, 192(3) :301 – 310, 2002.
- [5] S. Acquaviva and M.L. De Giorgi. High-resolution investigations of C₂ and CN optical emissions in laser-induced plasmas during graphite ablation. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35(4) :795, 2002.
- [6] Y. Iida and E.S. Yeung. Optical monitoring of laser-induced plasma derived from graphite and characterization of the deposited carbon film. *Appl. Spectrosc.*, 48(8) :945–950, 1994.
- [7] K. Sasaki, T. Wakasaki, S. Matsui, and K. Kadota. Distributions of c₂ and c₃ radical densities in laser-ablation carbon plumes measured by laser-induced fluorescence imaging spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 91(7) :4033–4039, 2002.
- [8] D.M. Gruen, S. Liu, A.R. Krauss, J. Luo, and X. Pan. Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions. *Appl. Phys. Lett.*, 64(12) :1502–1504, 1994.
- [9] M. Baudelet, M. Boueri, J. Yu, S.S. Mao, V. Piscitelli, X. Mao, and R.E. Russo. Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis. *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12) :1329 – 1334, 2007.
- [10] M. Boueri, M. Baudelet, J. Yu, X. Mao, S.S. Mao, and R. Russo. Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer. *Appl. Surf. Sci.*, 255(24) :9566 – 9571, 2009.
- [11] S.S. Harilal, R.C. Issac, C.V. Bindhu, P. Gopinath, V.P.N. Nampoory, and C.P.G. Vallabhan. Time resolved study of CN band emission from plasma generated by laser irradiation of graphite. *Spectrochim. Acta Part A*, 53(10) :1527 – 1536, 1997.
- [12] D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, and J.D. Winefordner. Excitational, vibrational, and rotational temperatures in Nd :YAG and XeCl laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta Part B*, 52(13) :1929 – 1935, 1997.
- [13] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, C. Boulmer-Leborgne, and A. Luches. A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure nitrogen. *J. Phys. D*, 31(10) :1263, 1998.

- [14] G.M. Fuge, M.N. R. Ashfold, and S.J. Henley. Studies of the plume emission during the femtosecond and nanosecond ablation of graphite in nitrogen. *J. Appl. P.*, 99(1) :014309, 2006.
- [15] H.S. Park, S.H. Nam, and S.M. Park. Time-resolved optical emission studies on the laser ablation of a graphite target : The effects of ambient gases. *J. Appl. Phy.*, 97(11) :113103, 2005.
- [16] A. Kushwaha and R. K. Thareja. Dynamics of laser-ablated carbon plasma : formation of C2 and CN. *Appl. Opt.*, 47(31) :G65–G71, Nov 2008.
- [17] Q. Ma and P. Dagdigian. Kinetic model of atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds. *Anal. Bioanal. Chem.*, 400 :3193–3205, 2011.
- [18] V.I. Babushok, F.C. DeLucia, P.J. Dagdigian, J.L. Gottfried, C.A. Munson, M.J. Nusca, and A.W. Miziolek. Kinetic modeling study of the laser-induced plasma plume of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX). *Spectrochim. Acta Part B*, 62(12) :1321 – 1328, 2007.
- [19] F.C. DeLucia and J.L. Gottfried. Characterization of a Series of Nitrogen-Rich Molecules using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Propel. Explosives Pyrotech.*, 35 :268–277, 2010.
- [20] S. Acquaviva and M. L. De Giorgi. Temporal and spatial analysis of plasmas during graphite laser ablation in low-pressure N₂. *Appl. Surf. Sci.*, 197-198 :21 – 26, 2002.
- [21] G. Dinescu, E. Aldea, M. L. De Giorgi, A. Luches, A. Perrone, and A. Zocco. Optical emission spectroscopy of molecular species in plasma induced by laser ablation of carbon in nitrogen. *Appl. Surf. Sci.*, 127-129 :697 – 702, 1998.
- [22] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Bendib, S.M. Aberkane, S. Lafane, and S. Malek. Investigation of carbon plasma species emission at relatively high KrF laser fluences in nitrogen ambient. *Appl. Surf. Sci.*, 252(5) :2012 – 2020, 2005.
- [23] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Bendib, and S. Malek. CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment. *Spectrochim. Acta Part B*, 60(7-8) :955 – 959, 2005.
- [24] E.M. Monge, C. Aragón, and J.A. Aguilera. Space- and time-resolved measurements of temperatures and electron densities of plasmas formed during laser ablation of metallic samples. *Appl. Phy. A*, 69 :S691–S694, 1999.
- [25] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, R. Gaudioso, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, and E. Tognoni. Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy measurements. *Spectrochim. Acta Part B*, 63(9) :980 – 987, 2008.
- [26] J. Siegel, G. Epurescu, A. Perea, F.J. Gordillo-Vázquez, J. Gonzalo, and C.N. Afonso. High spatial resolution in laser-induced breakdown spectroscopy of expanding plasmas. *Spectrochim. Acta Part B*, 60(7-8) :915 – 919, 2005.

- [27] C. Aragon, F. Penalba, and J.A. Aguilera. Spatial characterization of laser-induced plasmas : distributions of neutral atom and ion densities. *Appl. Phy. A*, 79 :1145–1148, 2004. 10.1007/s00339-004-2689-8.
- [28] J.A Aguilera and C. Aragón. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions : Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochim. Acta Part B*, 59(12) :1861 – 1876, 2004.
- [29] Q. Ma, V. Motto-Ros, F. Laye, J. Yu, W. Lei, X. Bai, L. Zheng, and H. Zeng. Ultraviolet versus infrared : Effects of ablation laser wavelength on the expansion of laser-induced plasma into one-atmosphere argon gas. *J. Appl. Phy.*, 111 :053301, 2012.
- [30] V. Bulatov, R. Krasniker, and I. Schechter. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by combined multifiber spatial and temporal resolutions. *Anal. Chem.*, 70(24) :5302–5311, 1998.
- [31] A. Kushwaha, A. Mohanta, and R.K. Thareja. C₂ and CN dynamics and pulsed laser deposition of CN_x films. *J. Appl. Phy.*, 105(4) :044902, 2009.
- [32] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, and A. C. Gaeris. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *J. Appl. Phys.*, 93 :2380–2388, 2003.
- [33] S.-B. Wen, X. Mao, R. Greif, and R.E. Russo. Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. ii. experimental analysis. *J. Appl. Phys.*, 101 :023115–1–023115–14, 2007.
- [34] S. George, A. Kumar, R. Singh, and V. Nampoouri. Effect of ambient gas on the expansion dynamics of plasma plume formed by laser blow off of thin film. *Appl. Phy. A*, 98 :901–908, 2010.
- [35] S.S. Harilal. Influence of spot size on propagation dynamics of laser-produced tin plasma. *J. Appl. Phys.*, 102 :123306–1–123306–6, 2007.
- [36] D. Campos, S. S. Harilal, and A. Hassanein. The effect of laser wavelength on emission and particle dynamics of sn plasma. *J. Appl. Phy.*, 108(11) :113305, 2010.
- [37] S. S. Harilal, A. Hassanein, and M. Polek. Late-time particle emission from laser-produced graphite plasma. *J. Appl. Phy.*, 110(5) :053301, 2011.
- [38] K. F. Al-Shboul, S. S. Harilal, A. Hassanein, and M. Polek. Dynamics of C₂ formation in laser-produced carbon plasma in helium environment. *J. Appl. Phy.*, 109 :053302, 2011.
- [39] K. F. Al-Shboul, S. S. Harilal, and A. Hassanein. Gas dynamic effects on formation of carbon dimers in laser-produced plasmas. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :131506–1–131506–3, 2011.
- [40] A.W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) ; Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006.
- [41] O.H. Nestor and H.N. Olsen. Numerical methods for reducing line and surface probe data. *SIAM Rev.*, 2 :200–207, 1960.

- [42] B.J. Garrison and R. Srinivasan. Laser ablation of organic polymers : microscopic models for photochemical and thermal processes. *J. Appl. Phys*, 57 :2909–2914, 1985.
- [43] S. Grégoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, and Y. Holl. Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011. 10.1007/s00216-011-4898-2.
- [44] W.Q. Lei, Q.L. Ma, V. Motto-Ros, X.S. Bai, L.J. Zheng, H.P. Zeng, and J. Yu. Effect of ablation photon energy on the distribution of molecular species in laser-induced plasma from polymer in air. *Spectrochim. Acta Part B*, in press, 2012.
- [45] National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis d'approfondir l'étude de la caractérisation des matériaux en LIBS en l'appliquant aux matériaux organiques et de développer plus avant des questions fondamentales sur la formation des molécules au sein de plasmas induits par ablation laser de matières carbonées.

Une attention toute particulière a été portée à l'élaboration d'un protocole de traitement de données optimal pour l'identification des polymères dans le cadre du tri des déchets plastiques. Il a été développé en se basant sur des rapports de raies et des techniques chimiométriques avancées et, plus marginalement sur la présence d'atomes spécifiques. Ce protocole a pu être développé sous deux longueurs d'onde d'impulsion, et un système optimal a pu être avancé. Il s'agit d'un double pulse laser, avec une impulsion d'ablation UV pour limiter les effets de matrice inhérents à la présence de charges, suivie d'une deuxième impulsion IR permettant des interactions laser-plasma plus importantes entraînant une augmentation du rapport signal-sur-bruit et des RSD optimisés. Bien que ce type de système semble optimal pour cette application, il n'a pas pu être testé dans ces travaux de thèse et doit faire l'objet de travaux d'optimisation. L'effet des masses molaires et de la présence de charges minérales, entraînant d'importants effets de matrice, sur l'identification des polymères, a aussi pu être étudié. Il ressort de ces travaux que ces variations de masses molaires ou la présence de charges n'influent pas sur les possibilités d'identification des polymères en LIBS.

L'identification des matières organiques utilisées pour l'élaboration ou la restauration des peintures murales a aussi été étudiée. Les liants et les produits utilisés pour la conservation des peintures murales ont dans un premier temps été traités séparément. Sur la base des signaux caractéristiques des molécules organiques (élémentaires ; C, O, H, N, P et moléculaires ; C₂ et CN), les liants étudiés ont pu être discriminés sur des plaquettes de référence. Les produits de conservation ont eux aussi pu être séparés en fonction de leurs natures moléculaires (acryliques, vinyliques, cellulosiques...). Pour cela, des rapports de raies et des techniques chimiométriques ont, comme pour l'analyse des polymères appliquée au tri des plastiques, été utilisés. La problématique de l'identification de ces matériaux sur des peintures restaurées a ensuite été développée. La technique de mise en œuvre utilisée reste identifiable par le liant utilisé. En revanche, seuls certains produits utilisés par des restaurateurs sont détectables. Après comparaisons avec des analyses IR de surface, il apparaît que les produits diffusant dans la couche picturale ne sont détectables ni en spectrométrie IR ni en LIBS. Ce comportement est dû au fait que le protocole d'analyse LIBS est surfacique, car chaque

tir est effectué sur une surface propre. En travaillant en multitir, il pourrait être possible de séparer les produits diffusant dans la couche picturale. Ceci n'a malheureusement pu être testé jusqu'à présent.

L'utilisation des signaux moléculaires s'avère primordiale pour l'identification des molécules organiques en LIBS. Si les molécules ont longtemps été considérées comme le résultat de recombinaisons aléatoires entre les espèces présentes dans le plasma, elles peuvent en fait aussi provenir de recombinaisons préférentielles ou de fragmentation directe de la molécule d'origine. Des hypothèses concernant l'optimisation de ces processus ont pu être mises en avant grâce à ces travaux de thèse. Particulièrement, les cinétiques radicalement différentes des espèces moléculaires sous ablation IR et UV laissent à penser que la fragmentation de gros groupements moléculaires est favorisée sous ablation IR (ablation majoritairement photothermique) alors qu'une ablation UV favoriserait les recombinaisons aléatoires (ablation majoritairement photochimique). Quel que soit le procédé d'ablation cependant, le comportement spatio-temporel des espèces moléculaires reste lié à la nature moléculaire de l'échantillon, expliquant le fait que les matières organiques restent identifiables sous ces deux régimes d'ablation. Des mesures à très faibles délais (à partir de 5 ns) ont été réalisées, mais sont pour le moment difficilement interprétables. L'observation des phénomènes à courts délais permettrait de confirmer ou d'infirmer les hypothèses proposées ici. Le développement d'un modèle théorique incluant ces observations expérimentales est aussi extrêmement intéressant pour la compréhension des phénomènes physiques régissant la formation des molécules dans les plasmas induits par ablation laser de matières carbonées.

Ce travail a donc permis de pousser plus loin les possibilités d'identification des matières organiques par LIBS tout en approfondissant la connaissance des phénomènes régissant la formation des molécules dans le plasma. Ces travaux ont ouvert un champ de recherche très vaste, en particulier au sujet de l'imagerie de plasmas. Les perspectives de suite à ces travaux sont nombreuses :

- Le développement d'un démonstrateur pour le démantèlement manuel des pièces plastiques. L'idée est de créer un prototype portable de système LIBS permettant à un opérateur d'identifier rapidement et efficacement les déchets plastiques en vue du tri de ces pièces. Une fois ce démonstrateur développé, la prochaine étape sera de monter un démonstrateur de système LIBS permettant le tri des pièces sur chaîne de tri. Actuellement, ce point est limité par le problème de la focalisation du laser. En effet, si les pièces n'ont pas la même taille, la focalisation du faisceau doit pouvoir être adaptable à ces différences. Les possibilités actuelles ne sont pas compatibles avec la cadence des chaînes de tri.

- Le développement d'une base de données d'échantillons de référence regroupant une liste aussi exhaustive que possible de techniques de mise en œuvre, pigments et produits de restauration utilisés en peinture murale. Les travaux de thèse ont permis de montrer que l'identification de ces matériaux est possible dans de nombreux cas. L'idée de ces futurs travaux est de développer une bibliothèque de spectres de référence permettant, par comparaisons, d'identifier des peintures inconnues directement sur site.

- L'utilisation du système d'imagerie plasma développé dans le cadre de ces travaux

de thèse pour la discrimination de matériaux, organiques ou non. Le fait de ne travailler qu'avec une caméra ICCD diminue le nombre de systèmes optiques présents sur la trajectoire de l'émission plasma. Ainsi, les limites de détection de ce système doivent être sensiblement inférieures à celles d'un système LIBS classique. La possibilité d'utiliser ce type de montage pour la détection accrue des éléments en traces représente un défi intéressant, autant d'un point de vue fondamental (par la compréhension accrue des phénomènes en rajoutant les dimensions spatiales à l'étude des plasmas) qu'applicatif. Citons par exemple la possibilité d'étudier la provenance d'objets d'art par la caractérisation des éléments en traces, d'aller plus loin dans la quantification des additifs toxiques tels que les retardateurs de flammes bromés dans les pièces plastiques.

Annexe A

Recueil des publications

Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification

Sylvain Grégoire · Marjorie Boudinet ·
Frédéric Pelascini · Fabrice Surma · Vincent Detalle ·
Yves Holl

Received: 14 December 2010 / Revised: 14 February 2011 / Accepted: 9 March 2011
© Springer-Verlag 2011

Abstract This study aims at differentiating several organic materials, particularly polymers, by laser induced breakdown spectroscopy. The goal is to apply this technique to the fields of polymer recycling and cultural heritage conservation. We worked with some usual polymers families: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyoxymethylene, (POM), poly(vinyl chloride), polytetrafluoroethylene, polyoxyethylene (POE), and polyamide for the aliphatic ones, and poly(butylene terephthalate), acrylonitrile–butadiene–styrene, polystyrene, and polycarbonate for the aromatic ones. The fourth harmonic of a Nd:YAG laser (266 nm) in ambient air at atmospheric pressure was used. A careful analysis of the C₂ Swan system (0,0) band in polymers containing no C–C (POM), few C–C (POE), or aromatic C–C linkages led us to the conclusion that the C₂ signal might be native, i.e., the result of direct ablation from the sample. With use of these results, aliphatic and aromatic polymers could be differentiated. Further data treatments, such as properly chosen line ratios, principal component analysis, and partial least squares

regression, were evaluated. It was shown that many polymers could be separated, including PE and PP, despite their similar chemical structures.

Keywords Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) · Polymer recycling · Cultural heritage · Molecular signal · Chemometrics · Principal component analysis · Partial least squares

Abbreviations

ABS	acrylonitrile–butadiene–styrene
ICCD	intensified charge-coupled device
LIBS	laser induced breakdown spectroscopy
NIR	near IR
PA	polyamide
PBT	poly(butylene terephthalate)
PC	polycarbonate
PCA	principal component analysis
PdMS	polydimethylsiloxane
PE	polyethylene
PLS	partial least squares
POE	polyoxyethylene
POM	polyoxymethylene
PP	polypropylene
PS	polystyrene
PTFE	polytetrafluoroethylene
PVC	poly(vinyl chloride)
SNR	signal-to-noise ratio

Published in the special issue *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* with Guest Editors Jagdish P. Singh, Jose Almirall, Mohamad Sabsabi, and Andrzej Miziolek.

S. Grégoire · M. Boudinet · F. Pelascini · F. Surma
CRITT Matériaux Alsace,
19 rue de St Junien,
67300 Schiltigheim, France

S. Grégoire · V. Detalle
Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques,
29 rue de Paris,
77420 Champs-sur-Marne, France

Y. Holl (✉)
Institut Charles Sadron, CNRS and University of Strasbourg,
23 rue de Loess,
67034 Strasbourg Cedex, France
e-mail: yves.holl@unistra.fr

Introduction

The recycling of plastics is still an environmentally challenging issue. Identifying online all kinds of plastics in wastes is particularly necessary. Plastics are composed of

an organic-carbon-chain polymer and of different additives that give the materials several chemical and physical properties (flame retardant, pigment, etc.). Recycling of plastics necessitates different treatments depending on the polymers and the additives [1]. Moreover, several plastics have too high concentrations of some toxic additives, such as heavy metals and brominated flame retardants (European Directive 2002/95/CE from 27 January 2003). Several online methods of identification already exist, such as near-IR (NIR) spectroscopy, but none of them allow a global detection of plastics, which means that it is not possible to detect polymers and additives in a single analysis. Furthermore, NIR spectroscopy does not allow analysis of black samples and the signal is dependent on pollution of the sample surface [2]. The development and the improvement of online technologies for the sorting of plastics was the subject of numerous studies [3–6].

The conservation of mural paintings of cultural heritage is another major problem. Such paintings are composed of organic or mineral pigments and organic binders. They need to be conserved and, in certain cases, must be restored to pass on this cultural heritage to future generations. This necessity has been understood since the nineteenth century. Different products, particularly polymers, have been used to consolidate supports or to rebind pictorial coatings. Unfortunately, their impact on the paintings and their durability were not evaluated. We now know that some of those products deteriorate after several years, and many paintings must be restored again [7]. Several analytical techniques exist to detect organic materials (binders and products of restoration) in paintings, such as IR spectroscopy and high-performance liquid chromatography [8–10]. Those techniques necessitate sampling for analysis in a laboratory, involving a delay in the identification of organic materials. So, it is important to develop a technique for in situ identification of polymers.

Finally, the sorting of polymers and the identification of restoration products in mural paintings present the same problem: the in situ identification of organic materials.

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [11, 12] is based on the interaction between a laser pulse and the material. The material analyzed is vaporized, atomized, and ionized by the laser pulse. This leads to the creation of a plasma plume. At the end of the pulse, the plasma cools down and emits radiation dependent on the nature of the sample. The radiation emitted by the plasma can be collected and sent to a spectrometer for the identification of the elements present in the material. LIBS has numerous advantages: it allows fast and multielemental analysis, without contact and without sample preparation. Depending on the instrumentation, it can detect trace elements (from several to hundreds of parts per million depending on the element and the system) and can be portable. Moreover,

LIBS spectra provide molecular information corresponding to rotations and vibrations of diatomic species in the plasma. Those advantages make LIBS a very promising technique for in situ identification of organic materials.

Many works have been conducted to identify additives in plastics using the atomic signal from LIBS [13]. Some of these works focused on the quantification of toxic additives, such as brominated flame retardants [14, 15] and heavy metals [15]. In the same way, the atomic signal was used to identify pigments of mural paintings by qualitative analysis using treatments such as line ratios [16–18] and soft independent modeling class analogy [19]. The complementarity between LIBS and Raman spectroscopy was also investigated for pigment analysis [20]. Furthermore, studies on the atomic signal were also useful to identify polymers with heteroatoms. Sattmann et al. [21] identified poly(vinyl chloride) (PVC) using the 725.66-nm Cl line. Rusak et al. [22] identified polytetrafluoroethylene (PTFE) etched with a sodium/naphthalene solution using the 775.5-nm F line as a function of the depth of ablation. Other studies aimed at identifying some families of polymers using C, O, H, and N atomic signals. Indeed, the authors of such studies decided not to use the molecular signal, making the hypothesis that it is totally caused by recombinations with ambient air, independent of the sample [23, 24]. In contrast, others authors added the molecular signal to the atomic one for the differentiation of organic materials. This was done using different kinds of data treatments: line ratios [21, 25, 26], principal component analysis (PCA) [27], neural networks [21], and partial least squares (PLS) [19]. St-Onge et al. [28] separated aliphatic and aromatic organic materials using the difference between $C_2(1,1)$ Swan and $C_2(2,2)$ band head intensities. This showed that the molecular LIBS signal is dependent on the molecular nature of the sample. Baudelet et al. [29] tried to understand the formation of CN fragments present in the plasma. They spatially and temporally studied the CN (0,0) violet band head to identify the native CN signal from a polyamide (PA) sample. Studies of the same kind were performed to understand CN formation in plasmas resulting from laser ablation of graphite under a low pressure of nitrogen [30–33].

Our work focused on two main axes of research. The first one was to study the temporal behavior of the molecular signal to try to understand the processes of formation of the molecules present in the plasma. Then this signal was optimized to use it for the separation of numerous polymers. The second axis of our study was to evaluate the efficiency of different data treatments for polymer identification. We evaluated line ratios, PCA, and PLS. Special attention was paid to the optimization of the signal-to-noise ratio (SNR) to decrease the limits of detection of our system and to increase the reproducibility.

Experimental

Apparatus

The studies were realized with a commercial system (MobiLIBS IVEA, France). The system is based on a fourth-harmonic Nd:YAG laser (Quantel Brio 266) delivering 5-ns pulses. It can work with a frequency of 20 Hz and delivers energy of 10 mJ. A lens with a focal of 15 cm was used to focus the beam on the surface of the samples. In these conditions, the beam diameter at the focal point is 300 μm . The light emitted by the resulting plasma was collected by an optical fiber and sent to an Andor echelle spectrometer (Mechelle 5000) via an optical fiber. This spectrometer has a resolving power of $\lambda/\Delta\lambda=4700$. The diffracted light was then collected by an intensified charge-coupled device (ICCD) camera (Andor iStar). The spectral range of this system was 200–975 nm. This apparatus allowed us to control the delay and the gate width. A schematic drawing of the LIBS system used in this study is given in Fig. 1.

Samples

Several recyclable polymers having different characteristics were used. They were industrial polymers containing several additives of various natures: mineral, metallic, or organic. These involved the presence of oxygen, nitrogen, or carbon not coming from the polymer chain. Those elements can complicate the analysis of polymers. This choice was made to measure the impact of these additives on the identification of polymers. For this study, we decided to focus on two types of polymers: aromatic ones—polystyrene (PS), polycarbonate (PC), acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS), and poly(butylene terephthalate) (PBT)—and aliphatic ones—PA, polyethylene (PE), polypropylene

(PP), polyoxyethylene (POE), PTFE, PVC, polyoxymethylene (POM), and polydimethylsiloxane (PdMS). Aromatic samples have aromatic rings with delocalized C–C bonds [34], whereas aliphatic ones do not have delocalized bonds. Moreover, POM and PdMS were chosen for the study of the molecular signal because they do not have any C–C bonds. The chemical structures of the polymers studied are presented in Table 1.

Sixty-eight different samples in the form of granules or plastic items of the 12 polymers were studied without any sample preparation.

Analytical protocol

To realize temporal studies and data treatments, two different analytical protocols were used. To try to understand the temporal behavior of the molecular signal and to optimize the global signal, we worked with 3×3 matrices of five shots each. The results represent the average of those 45 shots. This protocol was used to evaluate the reproducibility of our system. For this part, we focused on one PE sample. The second protocol, for polymer discrimination, consisted of 5×5 matrices of 20 shots by point. This choice was made to take into account the inhomogeneity of the polymers. The results were obtained by summing those 25 spectra. The gain was fixed at 200 in all our measurements.

The first step was to define the temporal parameters (delay and gate width) which optimize the SNR of atomic and molecular species, knowing that they behave differently and that both are necessary for the discrimination of polymers. Figure 2 shows the SNR as a function of the delay for a PE sample and for the elements present in organic compounds. A short gate (50 ns) was chosen for each delay studied.

Because PE samples do not have O, N, and CN, those species were produced by recombinations with ambient air. C, N, H, and O signals have maximum intensity at short delays (between 0 and 250 ns) and their intensities decrease dramatically afterward. They are present in the plasma until a delay of 500 ns. The intensities of the molecular bands increase slowly, have a maximum for delays between 250 and 500 ns, then decrease gradually until delays greater than 1.5 μs . Considering those results, we decided to work with a delay of 200 ns and a gate width of 1 μs for the work on the evaluation of the different analytical treatment methods.

A typical spectrum of PE obtained with these temporal parameters is presented in Fig. 3. This sample was chosen because it contained the fewest additives. Many lines of interest can be identified, all listed in Table 2. Atomic signals were detected as lines of carbon, hydrogen, oxygen, and nitrogen. Molecular signals were also identified, as CN and C₂ bands, and are also listed in

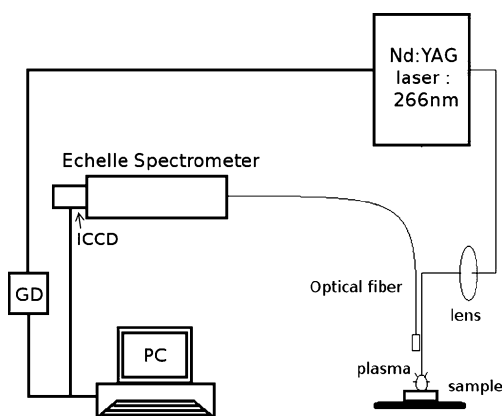


Fig. 1 Our laser induced breakdown spectroscopy system. ICCD intensified charge-coupled device

Table 1 Polymers studied in this work

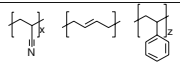

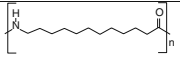

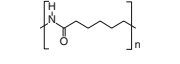

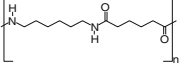

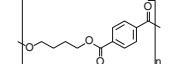

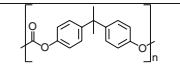

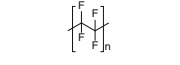

Polymers	Formula	Structure	Number of samples	Polymers	Formula	Structure	Number of samples
Acrylonitrile–butadiene–styrene	$(C_3H_3N)_x$, $(C_4H_6)_y$, $(C_8H_8)_z$		4	Polyethylene	$(C_2H_4)_n$		15
Polyamide 12	$(C_{12}H_{23}ON)_n$		12	Polyoxyethylene	$(C_2H_4O)_n$		1
Polyamide 6	$(C_6H_{11}ON)_n$			Polyoxymethylene	$(CH_2O)_n$		3
Polyamide 6-6	$(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$			Polypropylene	$(C_3H_6)_n$		15
Poly(butylene terephthalate)	$(C_{12}H_{12}O_4)_n$		2	Polystyrene	$(C_8H_8)_n$		5
Polycarbonate	$(C_{16}H_{14}O_3)_n$		5	Poly(vinyl chloride)	$(C_2CH_3)_n$		3
Polytetrafluoroethylene	$(C_2F_4)_n$		1	Polydimethylsiloxane	$(C_2H_6SiO)_n$		2

Table 2. Several authors, such as Sattmann et al. [21], also mentioned the C 247.8-nm line in the second order (495.7 nm) and the H_β line (486.1 nm). However, the second order of the C 247.8-nm line was not visible with our system, because we used an echelle spectrometer that avoids second orders, and the H_β line was located between two orders of our spectrometer. For these reasons, we worked only with C 247.8 nm and H_α (656.3 nm) lines for carbon and hydrogen.

Considering the nature of this PE sample, we expected to see the molecular signal corresponding to CH radicals. Locke et al. [35] saw this radical when investigating gaseous species in the efficient region of a gas-chromatography column. In the condition of the study presented in this paper, the CH signal may be under the limits of detection. In the same way, molecular signals of species such as OH, NH (strongly detected by Adamson et al. [36] at the water/air interface), and CO are never visible in all our spectra, even in polymers having those kinds of bonds. They may also be under the limits of detection of our system.

We can identify in Fig. 3 lines of sodium (Na 589.0 and 589.6 nm) or ionized calcium (Ca I 393.3 and 396.8 nm). They may be due to the presence of additives such as calcium carbonate ($CaCO_3$).

Results and discussion

C_2 radical formation

C_2 signal as a function of the delay

We studied the behavior of the molecular signal as a function of the delay to define the temporal behavior of the radicals present in the plasma. We chose to work with a PE sample because this polymer has C–C bonds but does not have C–N ones. So, we studied the difference between the temporal behavior of radicals produced from recombinations (CN) and that of radicals that can be produced from the sample (C_2) Fig. 4 presents the CN (0,0) and C_2 (0,0) band head intensities as a function of the delay for a sample of PE. The results were obtained with a constant gate (50 ns).

The results show that the C_2 signal is maximum for short delays (between 0 and 150 ns), whereas the CN signal rises to a maximum (around 250 ns) before decreasing. These behaviors can be explained as follows: C_2 radicals appear soon in the plasma (directly ablated from the sample or by recombination, or both) and, following the processes described by Vivien et al. [30] ($C_2 + N_2 \leftrightarrow 2CN$), form CN radicals. This is in accord with the fact that PE does not

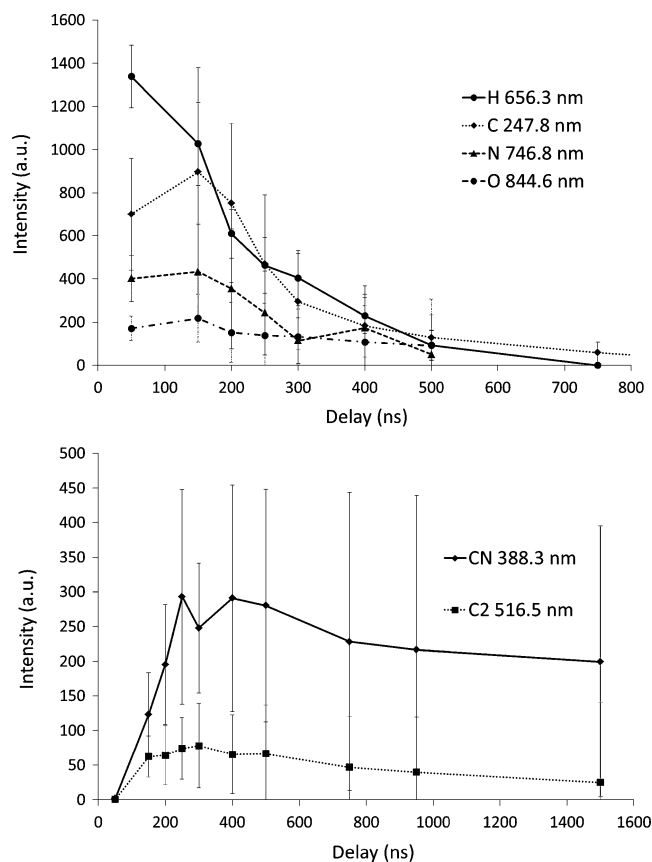


Fig. 2 Signal-to-noise ratio for H (656.3 nm), C (247.8 nm), N (746.8 nm), O (844.6 nm), C₂ (516.5 nm), and CN (388.3 nm) as a function of the delay for a polyethylene (PE) sample

have C–N linkages, but has C–C ones. Moreover, considering the low amount of CO₂ (388 ppm) compared with nitrogen (N₂, 78.08%) in air and the energies of the C = O bond in CO₂ (804 kJ/mol) and the N ≡ N bond in N₂ (940 kJ/mol), the contribution of recombinations with air to

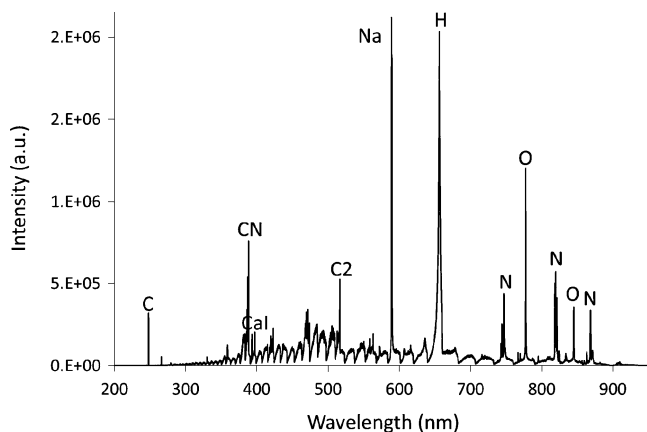


Fig. 3 Spectrum of a PE sample with a delay of 200 ns and a gate of 1 μs. This spectrum represents the sum of the 25 points (20 shots each) realized on the sample

Table 2 Molecular groups and atomic lines identified in spectra

Species	Name	Transition	λ (nm)
C ₂	Swan (0,0)	$D^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$	516.5
	Swan (1,0)		473.7
	Swan (2,0)		437.1
	Swan (0,1)		563.5
	Swan (0,2)		619.1
CN	Violet (0,0)	$B^3\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	388.3
	Violet (1,0)		359.0
	Violet (0,1)		421.6
C		$2s^22p^2-2s^22p3s$	247.8
O		$2s^22p^33s-2s^22p^33p$	777.2
			777.4
			777.5
			844.6 (triplet)
N		$2s^22p^23s-2s^22p^23p$	746.8
H	H _α	$2s-3p$	625.3

the C₂ signal compared with the contribution to the CN signal can be disregarded. These results can be compared with the results obtained by Baudelet et al. [29]. Indeed, they studied the effect of the laser energy on the temporal behavior of the CN signal. They worked with a PA sample, having C–N bonds. They also used a Nd:YAG laser with its fourth harmonic and an echelle spectrometer coupled to an ICCD camera (Andor). For a fluence comparable to ours (11.8 J/cm² against 14 J cm² in this work), they found a maximum of the CN signal for a delay between 100 and 200 ns. The maximum of the signal for recombination of CN seems to appear sooner for samples containing CN bonds. So, the native signal seems to appear at shorter delays, whereas the signal from recombinations appears

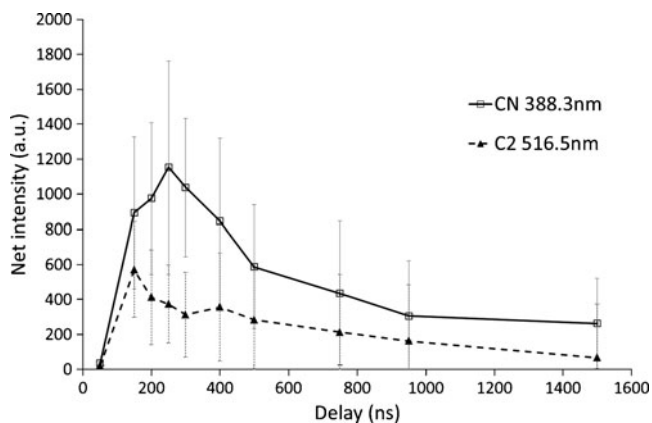


Fig. 4 Temporal behavior of CN (0,0) violet (388 nm) and C₂ (0,0) Swan (516 nm) intensities for a sample of PE

later in the plasma. Baudelet et al. also noticed that this maximum appears sooner when the laser energy decreases. The CN signal produced by recombinations with ambient air appears later for samples without any C–N bonds. The temporal behavior of the C₂ signal for a PE sample can be compared with that of the CN signal for a PA sample at low energies (1 mJ or less). It is possible to imagine from those results that C₂ radicals can be directly extracted from the sample of PE.

Influence of the presence of C–C linkages

To strengthen the validity of the results obtained previously, we studied two polymers without any C–C bonds: POM and PdMS. We compared the C₂ signal from those two kinds of polymers with the C₂ signal from polymers containing C–C bonds (PE, PS, PP, and PC).

Figure 5 shows C₂ (0,0) and (1,1) Swan signals for several types of polymers. Each spectrum is the sum of 5 × 5 points (20 shots each) on one sample.

Those results show that PC, PS, PP, and PE have a strong C₂ band. In contrast, POE and even more so POM and PdMS have a low C₂ intensity. The low C₂ signal in POE can be explained by the low number of C–C bonds in this polymer (14% against 33% for a PE sample) (Table 3). The absence of a C₂ signal for POM and PdMS can be explained by the absence of C–C bonds in these polymers. Moreover, Fig. 5 shows that the C₂ signal is lower for PE and PP than for PS and PC. This behavior will be discussed in the next section.

Figure 6 shows H/C₂ and H/C line ratios for several polymers, including POM. Each bar represents one sample (20 × 25 shots). The H/C₂ ratio is much greater for POM than for all the other polymers. In contrast, the H/C ratio

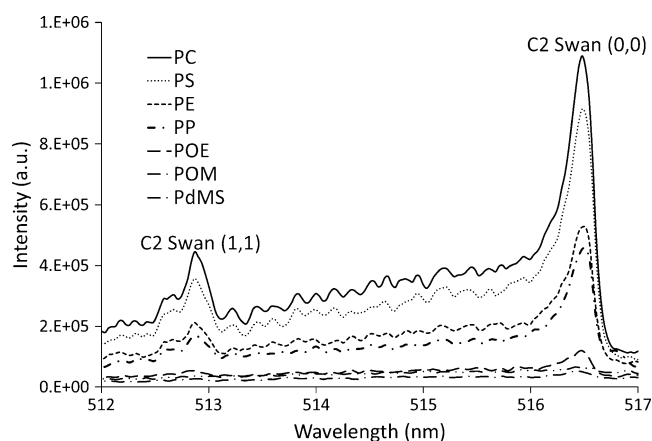


Fig. 5 C₂ (0,0) and (1,1) Swan bands for different polymers: polycarbonate (PC), polystyrene (PS), PE, polypropylene (PP), polyoxyethylene (POE), 1 polyoxymethylene (POM), and 1 polydimethylsiloxane (PdMS). The spectra represent the sum of 20 shots for a delay of 200 ns and a gate of 1 μs

Table 3 Theoretical amount of C and C–C bonds for several polymers

Polymer	Presence of C (mol%)	Presence of C–C (mol%)
Polydimethylsiloxane	20	0
Polyoxymethylene	25	0
Polyoxyethylene	28.5	14
Polyethylene	33	33
Polypropylene	33	33
Polycarbonate	48	46
Polystyrene	50	53

does not allow a separation of POM samples. Those results are in accord with the theoretical amounts of C and C–C in the different polymers (Table 3). Indeed, the carbon concentrations in POM and in other polymers do not present large differences (25% in POM compared with 33% in PE or PP). Those results agree with the hypothesis of an influence of C–C bonds on the C₂ signal. So, the C₂ signal could come from native C₂ radicals.

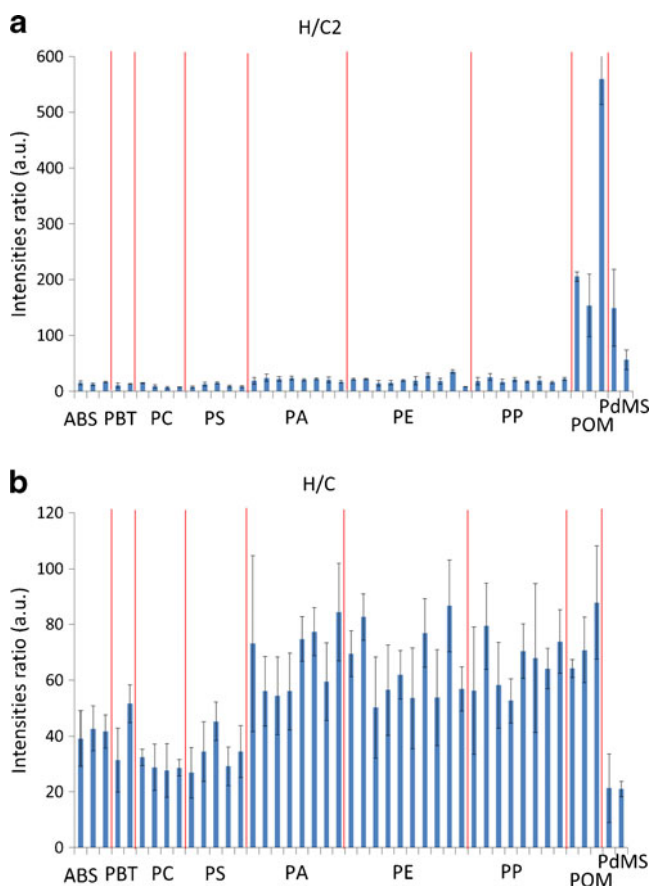


Fig. 6 H/C₂ and H/C ratios for different polymers. The H_α (656.2 nm), C (247.8 nm), and C₂ Swan band heads were chosen. ABS acrylonitrile–butadiene–styrene, PBT poly(butylene terephthalate), PA polyamide

Influence of the nature of C–C linkages

We demonstrated that the presence of C–C bonds in the materials investigated had an influence on the LIBS molecular signal. We then wanted to check the influence of the nature of the C–C bonds on this signal. This work focused on aromatic samples of ABS, PBT, PC, and PS and aliphatic samples of PE, PP, PTFE, PVC, and PA. The difference is the presence of aromatic rings with delocalized C–C bonds in aromatic polymers.

Figure 7 presents the net intensity of the C_2 (0,0) Swan signal for the two types of polymers. The results show that the C_2 signal is stronger for aromatic than for aliphatic polymers. This can be explained by the fact that delocalized C–C bonds are more energetic. Indeed, the energy of this kind of bond is located between the energy of a single bond (348 kJ/mol) and the energy of a double bond (614 kJ/mol) [34]. So, for the same laser fluence, more single C–C bonds are broken. This result is in accord with previous works on organic materials. St-Onge et al. [28] and Portnov et al. [37] separated aliphatic and aromatic compounds by LIBS using the C_2 signal. They worked with two different laser wavelengths (1,064 nm for St-Onge et al. and 532 nm for Portnov et al.). This demonstrates that the separation of aliphatic and aromatic materials using their C_2 signal does not depend on the system but only on the nature of the C–C bonds in the samples. This result can be used for polymer discrimination.

We demonstrated that the molecular signal was influenced by the composition of the sample and by recombinations with ambient air. This behavior could be the result of native radicals, but it could also be caused by several phenomena: preferential recombinations in the plasma, recombinations with ambient air, etc. The next step will be to check the effect of various parameters on the intensities of those two signals to understand their formation and the way they can be optimized for analytical purposes.

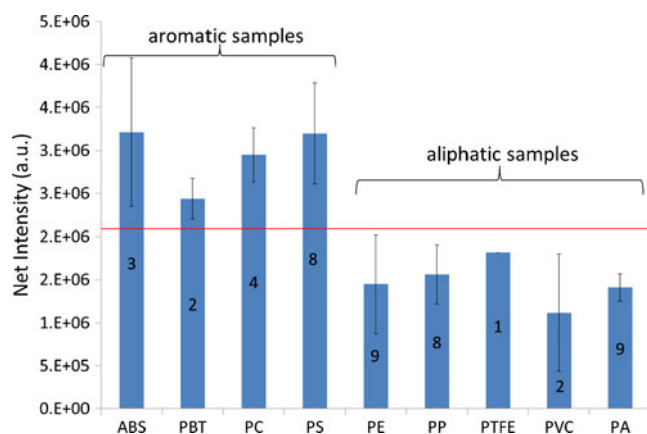


Fig. 7 C_2 (0,0) Swan net intensity for several polymers. The number of samples for each type is indicated. *PTFE* polytetrafluoroethylene, *PVC* poly(vinyl chloride)

Evaluation of treatment methods for polymer identification

As seen previously, we decided to work with 12 different kinds of polymers, corresponding to 68 samples. Some of them can be identified easily because they have heteroatoms. For example, PVC can be identified using the signal of Cl [21] and PTFE can be identified using the signal of F [22]. Furthermore, we saw previously that polymers can be separated using their molecular signal. POM can be identified because it does not have any C–C bonds, and aliphatic and aromatic polymers can be separated because of the presence of delocalized C–C bonds in aromatic compounds. This last characteristic allows us to treat these polymers separately.

We evaluated the power of separation of several methods already used in the literature: lines ratios, PCA, and PLS.

Evaluation of line ratios

Line ratios are commonly used for a qualitative identification of polymers [26, 38]. To evaluate line ratios for the identification of polymers, we decided to focus on aromatic samples, particularly ABS, PC, and PS. We used several line ratios considering the composition of our samples (ABS contains nitrogen, PC contains oxygen and PS does not contain either of them).

Figure 8 presents the O/N ratio for several samples of the three polymers. The results indicate a greater O/N ratio for PC than for ABS and PS. The presence of oxygen in PC explains the results, but the presence of nitrogen in ABS does not allow its identification via an O/N ratio. This can be explained by the strong presence of nitrogen in air (78.08%). The N signal may be principally due to nitrogen from the atmosphere, with the variation in the N signal due to atoms from the samples not being greater than the standard deviation corresponding to our 25×20 shots. This kind of reasoning can be made for several line ratios.

We found that line ratios can be used to separate several types of polymers. But this treatment has limitations. For example, we cannot differentiate among PE, PP, and PA and or between ABS and PS.

Evaluation of chemometric methods; PCA and PLS

PCA evaluates the wavelengths explaining the differences between spectra. We chose first to test PCA using the PCA module of the AnaLIBS (IVEA) program. To confirm previous results and to try to separate PE, PP, and PA, PCA was tested on aromatic (PS, PC) and aliphatic (PA, PE, PP) polymers. This choice was made to confirm previous results and to try to separate PE samples from PP samples. We used guided PCA on wavelengths corresponding to C, H, O, N, CN, and C_2 because

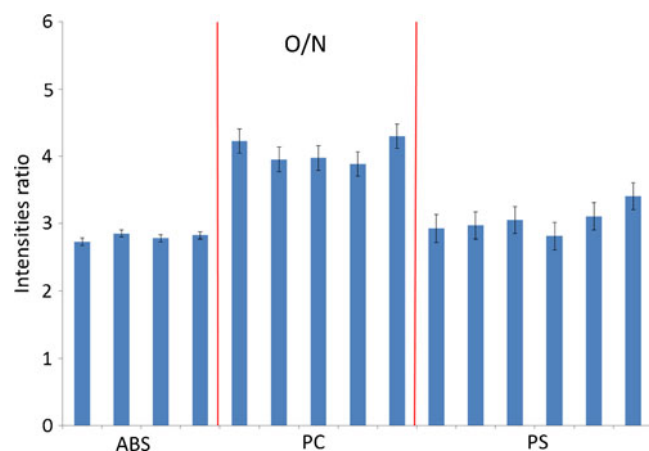


Fig. 8 O/N ratios for ABS, PC, and PS

a PCA on the global spectrum is influenced too much by the lines corresponding to additives (Ti, Ca, Na, Ba, etc.).

Figure 9a shows the results of a PCA on PC, PS, PE, PP, and PA samples. Each point represents the sum of five

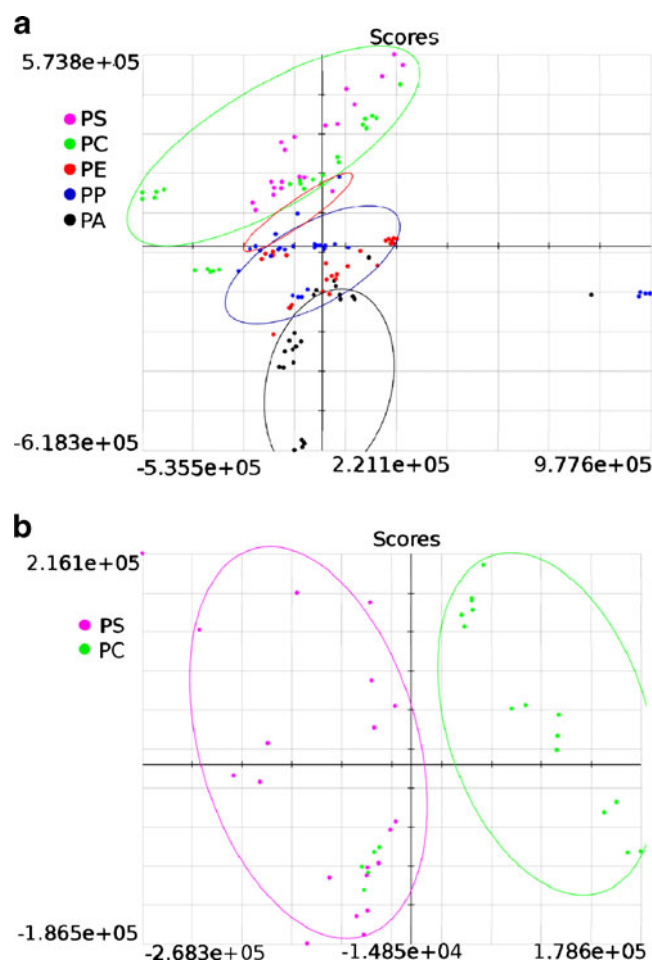


Fig. 9 Guided principal component analysis for PE, PP, PA, PC, and PS samples

points of a 5×5 matrix on a sample, as described earlier. So, each sample is represented by five points. Figure 9a presents a separation in three groups: the first one (green) corresponds to PC and PS samples, the second one (blue) is composed of PE and PP samples, and the last one (black) groups PA samples. The red group is actually a copolymer of PE and PS. Those results confirmed the separation of aromatic (PC and PS) and aliphatic (PE and PP differentiated from PA) polymers. This differentiation is only possible because the C_2 signal is lower for aliphatic polymers. But this treatment is not efficient enough to separate PC from PS and PE from PP. For these two kinds of polymers, another PCA was realized. Although PC and PS can be separated (Fig. 9b), a PCA calculation cannot differentiate between PE and PP because these two polymers are too close in structure.

The results obtained previously with the net intensity of C_2 (aliphatic and aromatic polymers) and with line ratios (separation of PC and PS) were confirmed. The possibility to separate PA samples from PE and PP was also demonstrated. However, PCA was not able to separate PP from PE.

We decided to treat those polymers with another chemometric method. PLS is a prediction method, in contrast to PCA, which is a description method. We created a model with known samples. It takes into account wavelengths and, in contrast to PCA, the expected response of the model, which is the type of polymers. After this learning step, we injected other known polymers as a validation step. This method evaluates the probability that a spectrum belongs to a given family of polymers. Then it can predict whether unknown samples belong to a family.

We used 23 PE and PP samples for the learning step with wavelengths and types of polymers. Four other sample spectra were used for the validation step. Finally, four last samples known to be PE and PP ones were injected deliberately as unknown samples. The PLS result for those 31 polymers is shown in Fig. 10.

Figure 10 was realized with the Unscrambler[®] program. It presents the prediction of the model for samples

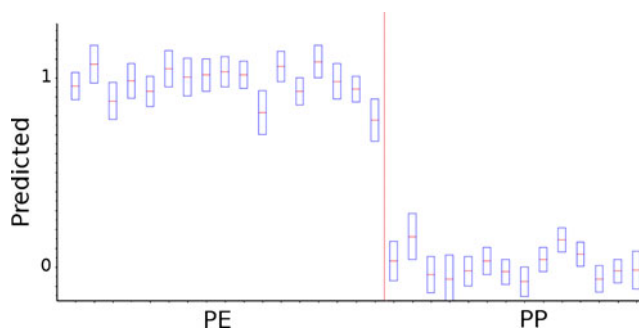


Fig. 10 Partial least squares graph for PE and PP samples

of PE or PP with the uncertainty of the model. The 23 spectra used for the modeling are, of course, separated. The eight samples used for test and validation are also well separated.

Finally, we demonstrated that several methods of separation can be used for the discrimination of organic materials. Each method can separate several families of organic materials, and this work evidenced that none of them can identify all organic materials. So, the next point will be to develop a protocol to use these methods for the identification of organic compounds. For example, the presence of specific species can be investigated first to identify polymers such PVC, POM, and PTFE. Then, we can separate aliphatic polymers from aromatic polymers. The final step will be to apply line ratios and chemometrics to identify each polymer in these two kinds of materials (aliphatic and aromatic).

Conclusion

This work was the first step of a study on in situ discrimination of organic materials by LIBS.

We investigated two axes of research to identify polymers by LIBS. As shown previously, the molecular signal has a recombination component. This phenomenon is very important for CN radicals, because of the high nitrogen concentration in air. But we showed that the composition of the sample has an influence on the molecular LIBS signal. Indeed, we demonstrated that it is possible to separate several organic compounds using their C_2 signal, because it is dependent on the nature and the concentration of the C–C linkages in the sample. Radicals in the plasma might be produced by recombinations with air or between species present in the plasma, but they might also be fragments of molecules ablated from the sample. It has been well established that the C_2 signal plays a crucial role in improving the separation of different polymers using line ratios, PCA, or PLS. Without this molecular signal, separating aliphatic and aromatic polymers would not have been possible. We now want to develop a spatiotemporal study of the plasma to identify, and maybe isolate, this part of the signal. Indeed, it could improve our results on polymer identification.

Moreover, we showed that polymer identification is possible using several data treatment methods; we could even identify PE and PP, which are the most difficult to separate because of their similar structures. We also saw that this discrimination will necessitate an identification protocol using all the data treatment methods. Future work will focus on the identification of the best protocol for data treatments for polymer discrimination.

Acknowledgements The authors would like to acknowledge financial support from ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) and ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie). We also want to especially acknowledge J. Yu and V. Motto-Ros (Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire, Lyon, France) for helpful discussions.

References

1. Goodship V (2007) Introduction to plastic recycling, 2nd edn. Woodhead, Cambridge
2. Eisenreich N, Rohe T (1996) *Kunststoffe* 2:222–224
3. Florestan J, Lachambre A, Mermilliod N, Boulou JC, Marfisi C (1994) *Resour Conserv Recycl* 10:67–74
4. Hearn GL, Ballard JR (2005) *Resour Conserv Recycl* 44:91–98
5. Shent H, Pugh RJ, Forssberg E (1999) *Resour Conserv Recycl* 25:85–109
6. Wienke D, van den Broek W, Melssen W, Buydens L, Feldhoff R, Kantimm T, Huth-Fehre T, Quick L, Winter F, Cammann K (1995) *Anal Chim Acta* 25:85–109
7. Carretti E, Dei L (2004) *Prog Org Coat* 49:282–289
8. Duran A, de Haro MC Jimenez, Perez-Rodriguez JL, Franquelo ML, Herrera LK, Justo A (2010) *Archaeometry* 52:286–307
9. Bianchin S, Casellato U, Favaro M, Alessandro Vigato P, Perla Colombini M, Gautier G (2008) *J Cult Herit* 9:179–183
10. Marras S, Pojana G, Ganzerla R, Marcomini A (2008) *Microchem J* 96:397–405
11. Cremers DA, Radziemski LJ (2006) *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Wiley, Chichester
12. Miziolek AW, Palleschi V, Schechter I (2006) *Laser-Induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. Cambridge University Press, Cambridge
13. Fink H, Panne U, Niessner R (2002) *Anal Chem* 74:4334–4342
14. Kaski S, Hakkanen H, Korppi-Tommola J (2004) *J Anal At Spectrom* 19:474–478
15. Stepputat M, Noll R (2003) *Appl Opt* 42:6210–6220
16. Bicchieri M, Nardone M, Russo PA, Sodo A, Corsi M, Cristoforetti G, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E (2001) *Spectrochim Acta B* 56:915–922
17. Bruder R, L'Hermite D, Semerok A, Salmon L, Detalle V (2007) *Spectrochim Acta B* 62:1590–1596
18. Brysbaert A, Melessanaki K, Anglos D (2006) *J Archaeol Sci* 33:1095–1104
19. Duchêne S, Detalle V, Bruder R, Sirven JB (2010) *Curr Anal Chem* 6:60–65
20. Bruder R, Detalle V, Coupry C (2007) *J Raman Spectrosc* 38:909–915
21. Sattmann R, Monch I, Krause H, Noll R, Couris S, Hatziaepostolou A, Mavromanolakis A, Fotakis C, Larrauri E, Miguel R (1998) *Appl Spectrosc* 52:456–461
22. Rusak DA, Weaver KD, Taroli BL (2008) *Appl Spectrosc* 62:773–777
23. Jasik J, Heitz J, Pedarnig JD, Veis P (2009) *Spectrochim Acta B* 64:1128–1134
24. Anzano JM, Gornushkin IB, Smith BW, Winefordner JD (2000) *Polym Eng Sci* 40:2423–2429
25. Anzano JM, Lasheras RJ, Bonilla B, Casas J (2008) *Polym Test* 25:705–710
26. Tran M, Sun S, Smith BW, Winefordner JD (2001) *J Anal At Spectrom* 16:628–632
27. Lazic V, Palucci A, Jovicevic S, Poggi C, Buono E (2009) *Spectrochim Acta B* 64:1028–1039

28. St-Onge L, Sing R, Bechard S, Sabsabi M (1999) *Appl Phys A* 69:S913–S916
29. Baudelet M, Boueri M, Yu J, Mao SS, Piscitelli V, Mao X, Russo RE (2007) *Spectrochim Acta B* 62:1329–1334
30. Vivien C, Hermann J, Perrone A, Boulmer-Leborgne C, Luches A (1998) *J Phys D* 31:1263–1272
31. Abdelli-Messaci S, Kerdja T, Bendib A, Malek S (2005) *Spectrochim Acta B* 60:955–959
32. Thareja RK, Dwivedi RK, Ebihara K (2002) *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 192:301–310
33. Dinescu G, Aldea E, De Giorgi ML, Luches A, Perrone A, Zocco A (1998) *Appl Surf Sci* 127–129:697–702
34. Bruice PY (2010) *Organic chemistry*. Prentice Hall, Cambridge
35. Locke RJ, Morris JB, Forch BE, Miziolek AW (1990) *Appl Opt* 29:4887–4892
36. Adamson M, Padmanabhan A, Godfrey GJ, Rehse SJ (2007) *Spectrochim Acta B* 62:1348–1360
37. Portnov A, Rosenwaks S, Bar I (2003) *Appl Opt* 42:2835–2842
38. Anzano J, Casanova ME, Bermúdez MS, Lasheras RJ (2006) *Polym Test* 25:623–627

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the characterization of organic materials in mural paintings

Sylvain Grégoire, Marjorie Boudinet, Frédéric Pelascini, Fabrice Surma, Yves Holl, Vincent Motto-Ros, Stéphanie Duchêne and Vincent Detalle

ABSTRACT Detection and identification of organic materials in mural paintings are needed in order to determine appropriate conservation strategies. This work focuses on the identification of painting techniques and the analysis of older conservation materials, exploiting the polymer identification capabilities of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), which provides atomic and molecular signals that allow the characterization of the materials under investigation. Fifteen painted plates were used for the identification of painting techniques while 38 standard polymeric products were used to differentiate the conservation materials. Correlations between the painting techniques and the signals for three species – C₂, CN and phosphorus (P) – were established. Using specific data treatment techniques, such as properly chosen line ratios and principal component analysis (PCA), several conservation products used in mural paintings could be discriminated.

Introduction

Since the nineteenth century, awareness has increased of the need to conserve mural paintings and, in certain cases, for restoration so that this culturally important heritage can be preserved for future generations. Different products, particularly polymers, have been used to consolidate supports or to re-adhere paint layers. Unfortunately, their impact on the paintings and their durability were not fully evaluated prior to their use and it is now known that some of those products deteriorate fairly rapidly, after only a few years, and many mural paintings require further conservation.¹ To develop an adequate conservation strategy, it is necessary to have a general knowledge of the materials used in mural paintings: pigments, binders and conservation products, such as polyvinyl alcohol (PVA) (e.g. Gelvatol), polyvinyl acetates (PVAc) (e.g. Rhodapas) or acrylates (e.g. Paraloid). Several analytical techniques exist to detect the organic materials in paintings (e.g. binders and conservation products), such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR),^{2–4} Raman spectroscopy,^{5–8} microspectrofluorometry,^{9, 10} high performance liquid chromatography (HPLC),⁴ and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS).^{11–13} These techniques all require sampling of the paint layer prior to analysis in a laboratory setting, implying a 'deterioration' of the object and a delay in the identification of the organic materials, therefore it is useful to develop a technique for *in situ* identification of organic binders and conservation products.

LIBS is a technique based on the interaction between a laser pulse and a material.^{14, 15} The material is vaporized, atomized and ionized by the laser pulse, leading to the creation

of a plasma plume. Once the pulse ends, the plasma cools down and emits characteristic radiation that depends on the chemical nature of the sample. The radiation emitted by the plasma is collected and sent to a spectrometer that enables the identification of the elements present in the material. LIBS presents numerous advantages for the analysis of mural paintings: it is fast; can be used *in situ*; offers complete multi-elemental analysis without requiring sampling or even contact; a paint layer located under a pollution layer can be analysed without prior preparation; and an in-depth analysis can be conducted thanks to its micro-destructivity. Finally, LIBS can potentially be used to identify both inorganic and organic materials. The identification of mineral pigments by LIBS has already been achieved.^{16–19} In fact, the atomic signals have been used to identify pigments and/or painting techniques using different data treatment techniques such as line ratios and soft independent modelling class analogy (SIMCA).¹⁹

The identification of organic materials by LIBS has already been the subject of several studies, with emission lines, band ratios and chemometrics often used for that purpose. Some authors have succeeded in differentiating between several polymers using the atomic emission lines of carbon (C), hydrogen (H), oxygen (O) and nitrogen (N).^{20–22} In addition, LIBS spectra present molecular information corresponding to rotations and vibrations of diatomic species in the plasma, which makes LIBS a very promising technique for *in situ* identification of organic materials. St Onge *et al.*²³ and Portnov *et al.*²⁴ have been able to distinguish aliphatic organic compounds (with single C–C bonds) from aromatic species (with delocalized double C=C bonds). They have shown the existence of a correlation between the C₂ molecular signal and

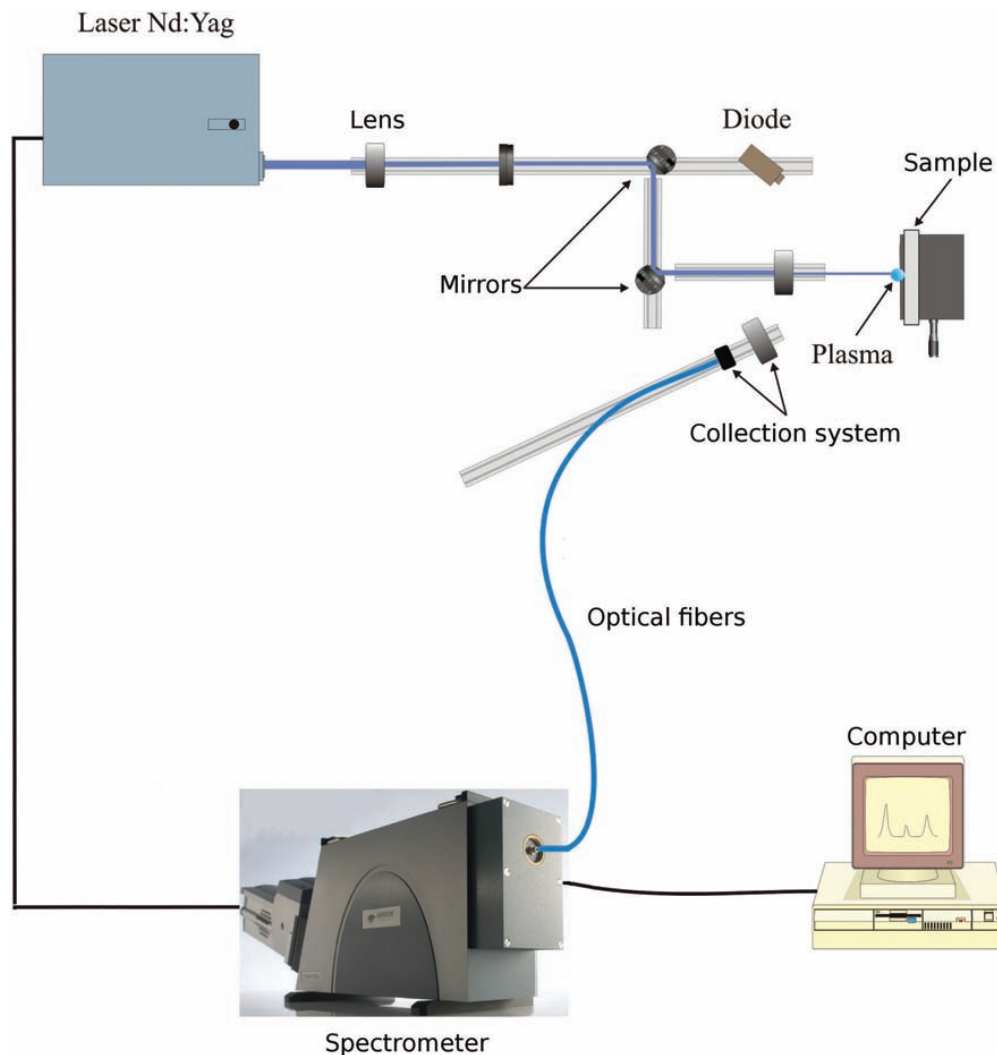


Figure 1. Schematic diagram of the LIBS system used.

the molecular nature of samples. Our group expanded on those results by showing that polymers without C–C bonds, such as polyoxymethylene (POM) or polydimethylsiloxanes (PdMS), present a weak C_2 signal compared to polymers containing C–C bonds.²⁵ Many temporal studies have been carried out to examine the formation of molecules in the plasma, particularly those based on CN.^{26–30} The signals were used to determine emission line ratios to differentiate several organic materials.^{25,31,32} Finally, some authors have used chemometrics such as principal component analysis (PCA),^{25,33} neural networks²¹ and partial least square (PLS).²⁵ All these studies were carried out on industrial organic materials.

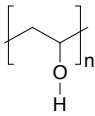
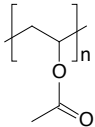
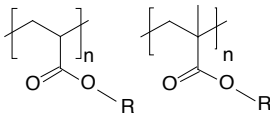
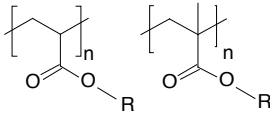
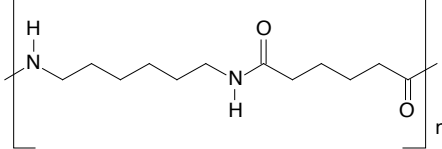
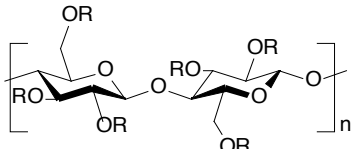
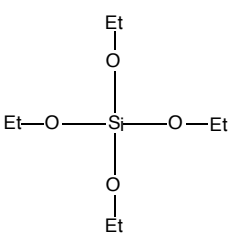
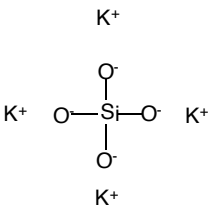
This work aims at distinguishing different organic materials present in mural paintings by using data treatment techniques developed for the identification of industrial polymers. The results of the spatio-temporal analysis of plasmas from polymers are presented followed by a discussion of the identification of organic binders corresponding to different painting techniques. Finally, the study focuses on the differentiation of conservation products for mural paintings.

Experimental

Apparatus

The experiments, carried out using the LIBS system at the Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Paris, are shown schematically in Figure 1. This system is based on a fundamental harmonic Nd:YAG laser (1064 nm) delivering 5 ns pulses. The energy of the laser was 35 mJ, giving a fluence of $18 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. A lens with a 12 cm focal length was used to focus the beam on the sample surface. In these conditions, the beam diameter at the focal point was 500 μm . The light emitted by the resulting plasma was collected and sent to an Andor Echelle spectrometer via an optical fibre. The resolving power of this spectrometer is wavelength dependent and can be determined using $\lambda/\Delta\lambda = 4700$. The diffracted light was then collected by an intensified charge-coupled device (ICCD) camera. The spectral range of this system was 200–975 nm. This apparatus allows control of the temporal parameters (delay and gate width) of the acquisition.

Table 1. Conservation products studied.

Product	Chemical nature	Formulae	No. of samples	Developed formulae
Gelvatol, Rhodoviol, Rhodoviol 4/20	PVA	$(C_2H_4O)_n$	7	
Rhodopass, Rhodopass M	PVAc	$(C_4H_6O_2)_n$	3	
Primal AC-33, Primal E330, Primal, Plextol	Acrylates/methacrylates Dispersion	$(C_3H_3O_2-R)_n$ $(C_4H_5O_2-R)_n$	4	
Paraloid B67, Paraloid B72, Plexigum	Acrylates/methacrylates Solution	$(C_3H_3O_2-R)_n$ $(C_4H_5O_2-R)_n$	10	
Calaton	Nylons	$(C_{12}H_{22}O_2N)_n$	1	
Culminal C8053, Culminal MPC60000, Thylose MH300	Cellulosic	$(C_{12}H_{14}O_{10}-R)_n$	3	
RC-70, RC-80, Wacker OH, PKSE (28, 30, 40), Drifilm	Ethyl silicates	$Si(OC_2H_5)_4$	9	
Potassic silicate	Alkaline silicates	$Si(OK)_4$	1	

Samples and protocol

The protocol and samples used for plasma imaging have already been described elsewhere.³⁴ The samples were chosen because of their chemical nature: polyamide (PA) presents native CN bonds, polyethylene (PE) simple CC bonds, and polystyrene (PS) delocalized double CC bonds. POM was chosen as a reference because it contains neither CC nor CN native bonds.

For the identification of painting techniques, 15 sample plates were prepared with three different pigments. Five plates were painted with red cinnabar (HgS), five with blue azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$), and five with yellow ochre ($FeO(OH)$). Each pigment was applied using five different painting techniques: fresco; mixed with linseed oil; mixed with rabbit-skin glue; mixed with casein; and mixed with egg yolk. In the fresco technique, the pigment is not mixed with any organic binder.

Linseed oil contains saturated and unsaturated fatty acids. Egg yolk contains water, proteins, lipids and phospholipids (2.2% P). Rabbit-skin glue contains collagen and casein, which is a phosphorus-containing protein (0.8% P).³⁵ This last binder was used after mixing with limewater.

Temporal parameters (time delay between the laser pulse and the start of the analysis and gate time of the analysis) were optimized following a process described elsewhere.²⁵ To identify the painting technique, the binders were analysed with a delay of 500 ns and a gate of 7 μ s. The results were obtained by adding the signals from 25 shots, each made on a fresh surface to avoid analysing the support.

For the conservation products, 38 samples were studied; the characteristics of each product category are listed in Table 1. For these measurements, the gate and the delay were also optimized (delay = 400 ns and gate = 4 μ s) and the results are the sum of 500 shots taken at 25 different points using 20 shots per point.

Results and discussion

Spatio-temporal preliminary study of atomic and molecular emissions

It is known that atomic and molecular LIBS signals can be used to distinguish organic materials from one another.^{20–25} This study aimed at characterizing the distribution of several emission lines in the plasma. Polymers with different molecular structures are expected to react differently under ablative laser irradiation, leading to different spatio-temporal distributions of CN and C₂ molecular fragments. Moreover, understanding the formation of those fragments would allow the optimization of their emission. Spatio-temporal analyses of plasmas obtained from industrial polymers were carried out. The results presented here come from a preliminary study, as the complete work has been published elsewhere.³⁴

Figure 2 depicts the spatial distribution of (a) CN, (b) C₂ and (c) N in the plasma for several polymers at a delay of 450 ns. Intensities were normalized to the maximum intensity of each image. Abel inversion was carried out after smoothing each image with Gaussian convolution. Figure 2a shows that CN behaves differently in PA compared to PS and PE. In the plasma from PA, the CN emission is distributed in the centre and at the periphery. For PS and PE, the CN emission is principally present at the periphery. This difference is due to the nature of the samples as PA contains C–N bonds while PS and PE do not have any C–N bonds and the signal comes from interaction with atmospheric nitrogen.²⁵

Figure 2b demonstrates that C₂ is distributed in the front wave of the plasma, in the periphery for PA, compared with in the whole front for PS. PE is an aliphatic polymer, with single C–C bonds ($E_{\text{C-C}} = 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). PS is an aromatic compound with delocalized C=C bonds. The presence of a C₂ emission in the plasma front centre may be due to the energy of these bonds ($E_{\text{C-C}} = 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < E_{\text{deloc}} < E_{\text{C=C}} = 614 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, with E_{deloc} being the energy of delocalized C=C bonds).^{14–16} For POM, the C₂ emission is weak and located close to the surface of the sample.²⁵ The differences can be explained by the absence of C–C bonds in POM.

A similar distribution of nitrogen emission can be seen for all samples in Figure 2c, even for PA, which contains nitrogen.

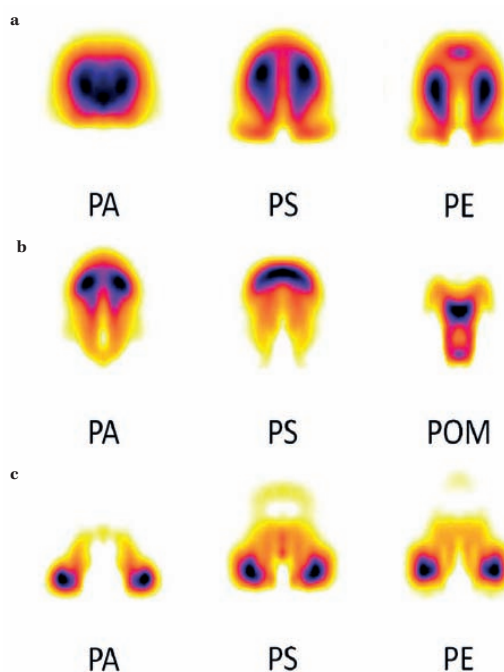


Figure 2. Spatial distribution of (a) CN; (b) C₂; and (c) N emissions (delay: 450 ns) in plasmas of different polymers (PA is polyamide; PE is polyethylene; PS is polystyrene; and POM is polyoxymethylene).

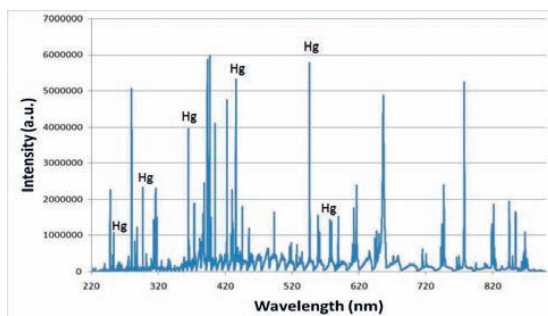


Figure 3. Reference spectrum obtained from painting sample made with cinnabar mixed with linseed oil.

The atomic emissions are present close to the surface of the sample, in the plasma's periphery. The preliminary study shows that the atomic and molecular spatial distributions in the plasma plume depend on the nature of the sample. This supports the use of those signals for the identification of organic materials.

Identification of painting techniques

For painting technique identification, the plates painted with cinnabar were studied initially. Figure 3 shows a spectrum obtained when cinnabar is mixed with linseed oil. Emission lines of mercury can be easily identified. This element is characteristic of cinnabar (or vermilion) and enables it to be distinguished from other red pigments. Other emission lines can be identified, such as calcium, potassium or oxygen.

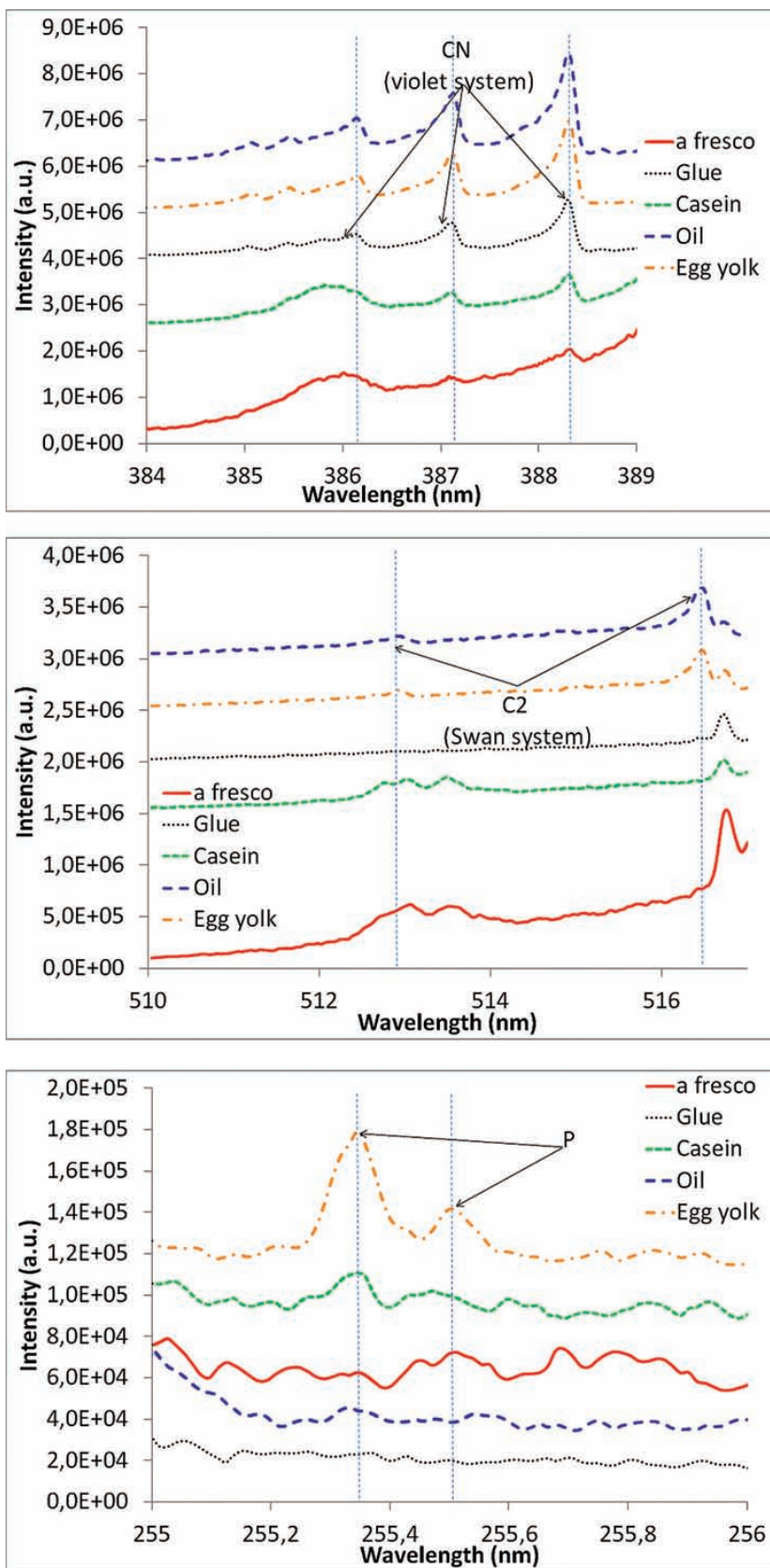


Figure 4. (a) CN (388.3 nm), (b) C₂ (516.5 nm) and (c) P (255.3 nm) emission lines for egg yolk, rabbit-skin glue, casein, oil and fresco techniques. The results were obtained from a sample containing cinnabar (HgS) pigment.

Table 2. Summary of C₂, CN and P intensities for the five painting techniques studied.

Painting technique	C ₂	CN	P
<i>A fresco</i>	-	-	-
Casein	-	+	+
Oil	++	++	-
Egg yolk	++	++	++
Glue	-	+	-

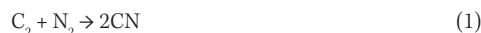
Notes: '-' = a weak or no signal; '+' = an intermediate signal; '++' = a strong signal

Duchêne *et al.*¹⁹ have identified pigments and painting techniques by LIBS using SIMCA on whole spectra. Taking into account these previous results, the molecular bands (C₂ at 516.5 nm and CN at 388.3 nm) and the P line (255.3 nm) were studied. Those bands are characteristic of the different organic materials used as binders: C₂ for lipids, CN for proteins and P for phosphate proteins and phospholipids.³⁵

Figure 4 shows the (a) CN, (b) C₂ and (c) P signals for the five painting techniques on paint samples including cinnabar. It demonstrates that the C₂ signal is stronger for oil and egg yolk binders, while it is not visible for the three other painting techniques. This behaviour is explained by the presence of lipids with long carbon chains in both materials (oil and egg yolk); the greater number of C-C bonds leads to a stronger C₂ signal.

The CN signal is stronger for samples prepared with oil and egg yolk binders, while rabbit-skin glue and casein present intermediate signals with a lowest signal for casein. The signal

for the fresco technique is weak compared to the other four. Casein, glue and egg yolk contain proteins with C-N bonds. Moreover, CN molecules can be formed by the reaction of C₂ molecules present in the plasma with N₂ molecules present in air (equation 1).



This phenomenon could explain the strong CN signal obtained for cinnabar mixed with linseed oil. Atomic carbon can also interact with ambient nitrogen through the reaction shown in equation 2.^{25, 27, 36}



This interaction produces a weak signal for *a fresco* technique that does not contain any organic binder.

The phosphorus (P) emission is observed for the plate painted with egg yolk, which contains lecithin, a phospholipid (2.2% P). The plate painted with casein presents a weaker P signal, as casein contains 0.8% P (in phosphorus-containing proteins). The other binders studied here do not contain any P and therefore do not give any signal. P signals are thus characteristic of the binder used for mural paintings.

The results are reproducible for the other two pigments if there are no interferences between the emission from the organic binder and that from the mineral pigment. For example with iron, emission lines at 255.3 and 255.5 nm interfere with P emission lines. Table 2 summarizes the CN, C₂ and P intensities for the five painting techniques.

In conclusion, *a fresco* can be identified because it does not present any organic binder. Egg yolk can be distinguished from oil because of its strong P signal. Casein can also be differentiated from animal glue by its P intensity. By comparing the spectra, the five different painting techniques can be identified. This was possible only when no emission interferences occurred. Further work is focusing on the use of an inert atmosphere to optimize the signal to noise ratio. This would

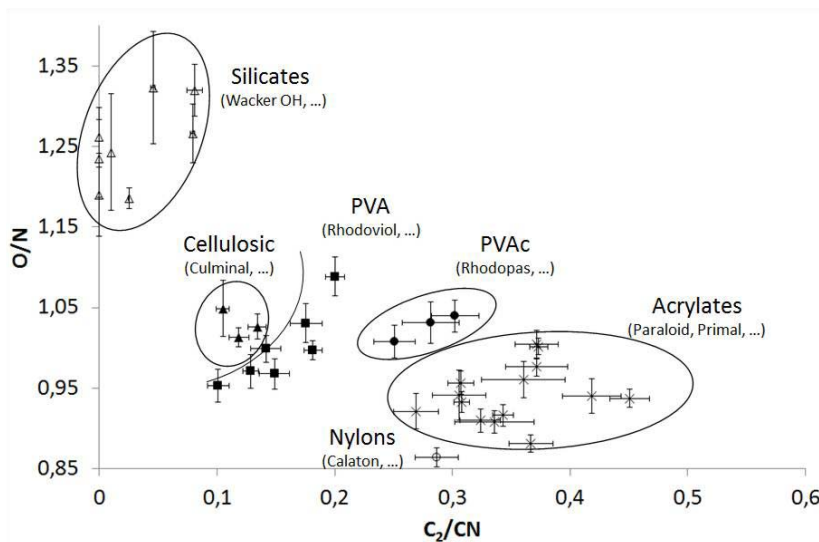


Figure 5. O/N ratio as a function of the C₂/CN ratio.

Table 3. Theoretical amounts of C–C bonds and oxygen in the conservation products studied.

Product	Polymer	O (%)	C ₂ (%)
Acrylic	PMMA	13.34	26.67
Acrylic	PEMA	11.11	27.78
Acrylic	IsoBuMA	8.34	29.17
Acrylic	NBuMA	8.34	29.17
Acrylic	PMA	16.67	25
Acrylic	PEA	13.34	26.67
PVA	PVA	14.29	28.57
PVAc	PVAc	16.67	25
Nylon	Nylon	5.26	26.32
Cellulosic	MC	variable	variable
Cellulosic	HPC	variable	variable
Cellulosic	MHEC	variable	variable

Identification of conservation products

Different products are used for the conservation of mural paintings, such as consolidants and varnishes. The first step is to study pure products, i.e. not applied to paintings. Table 1 presents the samples used for this study. Previous work has used two types of data treatment technique.^{19,20,23,25} The first, presented here, used the ratios of emission lines and bands; it was previously shown that the C₂/CN and O/N ratios are among the most relevant for the identification of polymers.^{24,25} The second type of data treatment presented is chemometrics.^{19,20,33}

Figure 5 presents the O/N ratio as a function of the C₂/CN ratio for the products studied here. Ethyl silicates can be easily distinguished because of their low C₂/CN ratio; this is due to a weak C₂ signal. When an ethyl silicate film is formed, there is a polysiloxane polymerization with the production of volatile ethanol. Roughly all the C–C bonds are vaporized with this ethanol. This reaction is shown in equation 3.



Table 3 presents the theoretical amounts of O and C–C bonds in the products analysed in this study. Overall, acrylic polymers contain a lower amount of oxygen when compared with other polymers, except nylon. Our group demonstrated the relative importance of the O signal compared to that for N in the O/N ratio.²⁵ Figure 5 and Table 3 show that the O/N ratios enable the products to be distinguished by the amount of O they contain.

Using line and band ratios, all the different product families could be separated from one another. However, the PVA and cellulosic groups are close to each other, as are nylon and the acrylates. Previous studies have shown the usefulness of chemometrics for the identification of organic materials using line and band ratios.^{19,20,25,33} Consequently, PCA was used in this study to distinguish between the different mural painting conservation products. PCA is a multivariate method based on a mathematical framework that evaluates the differences between numerous spectra. The results presented here were obtained using Unscrambler software.

Figure 6a presents the PCA scores plot based on emission lines typical of organic materials (C = 247.8 nm, CN = 388.3 nm, C₂ = 516.5 nm, H_α = 656.3 nm, N = 746.8 nm and O = 844.6 nm). This plot separates two groups of spectra: those containing silicates from all the other products. A second PCA was performed after removing the silicate spectra. The results are presented in Figure 6b and show that PCA allows differentiation of the remaining product families. Figure 6c presents the explained variance as a function of the principal component. This graph shows clearly that most of the variance is explained considering the components 1 and 2, validating the results obtained in Figures 6a and 6b. Those results could nevertheless be improved by adding other reference samples, particularly nylons, PVA and celluloses.

In conclusion, products used for conservation of mural paintings could be separated by PCA using atomic line and molecular band ratios. The work carried out on pure products will be continued by working on reference samples from paintings on which these products have been applied. This will study the influence of mineral pigments and organic binders present in the reference samples on the ability of the method

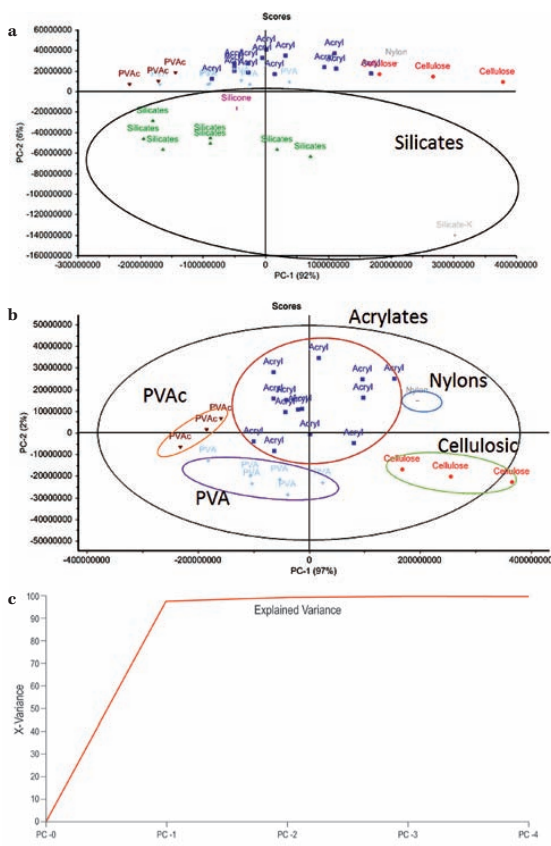


Figure 6. (a) PCA based on C (247.8 nm), CN (388.3 nm), C₂ (516.5 nm), H_α (656.3 nm), N (746.8 nm) and O (844.6 nm); (b) PCA obtained by removing the silicate spectra; and (c) explained variance for the different principal components.

allow the use of minor atomic lines and molecular bands, decreasing the impact of interference, particularly when using this technique under *in situ* conditions.

to distinguish between the different conservation products. A particular focus will be given to reducing the number of pulses, limiting the in-depth pulses to only those needed to analyse the organic coating.

Conclusions

This work aimed to identify organic materials present in mural paintings using LIBS and focused on organic binders and polymers used for conservation. Spatio-temporal studies of plasmas obtained from the polymers were carried out to understand the formation mechanisms of several species. Spatial and temporal distributions of the missions from species (particularly molecules) were found to be dependent on the molecular nature of the samples investigated. The goal now is to optimize signal collection in order to improve the identification of organic materials.

Five different painting techniques (each using a different binder) could be distinguished by comparing the C₂, CN and P signal. This was done using 15 plates with three different pigments: azurite, cinnabar and yellow ochre. The latter pigment created spectral interferences between the iron and phosphorus lines, decreasing the separation power of spectral comparison. Nevertheless, we have validated the results previously obtained by the SIMCA method. Further work will optimize the data treatment techniques (using line ratios and chemometrics) and then carry out tests on original mural paintings to identify the painting technique used and, in certain cases, the conservation products from previous restorations. Work will focus on the use of argon and helium fluxes to improve signal-to-noise ratios and to decrease the impact of air on CN molecule formation.

Current work focuses on the optimization of the laser wavelength for the analysis of organic materials. In the future, we will concentrate on the effects the molecular weight of the products has on the LIBS signal obtained from organic materials.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie).

Suppliers

- Q-Switched Nd:YAG laser, Andor Echelle spectrometer and intensified charge-coupled device (ICCD) camera: www.andor.com
- Unscrambler: www.camo.com

References

1. Carretti, E. and Dei, L., 'Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest', *Progress in Organic Coatings* **49** (2004) 282–289.
2. Bianchin, S., Casellato, U., Favaro, M. and Vigato, P.A., 'Painting technique and state of conservation of wall paintings at Qusayr

- Amra, Amman – Jordan', *Journal of Cultural Heritage* **8** (2007) 289–293.
3. Bianchin, S., Casellato, U., Favaro, M., Alessandro Vigato, P., Perla Colombini, M. and Gautier, G., 'Physico-chemical and analytical studies of the mural paintings at Kariye Museum of Istanbul', *Journal of Cultural Heritage* **9** (2008) 179–183.
4. Marras, S., Pojana, G., Ganzerla, R. and Marcomini, A., 'Study and characterization of mural paintings from the XIX century in a noble Venetian (Italy) palace', *Microchemical Journal* **96** (2008) 397–405.
5. Ropret, P., Centeno, S.A. and Bukovec, P., 'Raman identification of yellow synthetic organic pigments in modern and contemporary paintings: reference spectra and case studies', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **69** (2008) 486–497.
6. Burgio, L. and Clark, R.J.H., 'Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **57** (2001) 1491–1521.
7. Papliaka, Z.E., Andrikopoulos, K.S. and Varela, E.A., 'Study of the stability of a series of synthetic colorants applied with styrene-acrylic copolymer, widely used in contemporary paintings, concerning the effects of accelerated ageing', *Journal of Cultural Heritage* **11** (2010) 381–391.
8. Bersani, D., Antonioli, G., Lottici, P.P. and Casoli, A., 'Raman microspectrometric investigation of wall paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a comparison between two artists of the 16th century', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **59** (2003) 2409–2417.
9. Claro, A., Melo, M.J., de Melo, J.S., van den Berg, K.J., Burnstock, A., Montague, M. and Newman, R., 'Identification of red colorants in van Gogh paintings and ancient Andean textiles by microspectrofluorimetry', *Journal of Cultural Heritage* **11** (2010) 27–34.
10. Matteini, P., Camaiti, M., Agati, G., Baldo, M.-A., Muto, S. and Matteini, M., 'Discrimination of painting binders subjected to photo-ageing by using microspectrofluorimetry coupled with deconvolution analysis', *Journal of Cultural Heritage* **10** (2009) 198–205.
11. Duran, A., Jimenez de Haro, M.C., Perez-Rodriguez, J.L., Franquelo, M.L., Herrera, L.K. and Justo, A., 'Determination of pigments and binders in Pompeian wall paintings using synchrotron radiation-high-resolution X-ray powder diffraction and conventional spectroscopy-chromatography', *Archaeometry* **52** (2010) 286–307.
12. Gautier, G. and Colombini, M.P., 'GC-MS identification of proteins in wall painting samples: a fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences', *Talanta* **73** (2007) 95–102.
13. Kalinina, K.B., Bonaduce, I., Colombini, M.P. and Artemieva, I.S., 'An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lottó', *Journal of Cultural Heritage* **57** (2011) 1491–1521.
14. Cremers, D.A. and Radziemski, L.J., *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley, Chichester (2006).
15. Miziolek, A.W., Palleschi, V. and Schechter, I., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
16. Bicchieri, M., Nardone, M., Russo, P.A., Sodo, A., Corsi, M., Cristoforetti, G., Palleschi, V., Salvetti, A. and Tognoni, E., 'Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy', *Spectrochimica Acta Part B* **56** (2001) 915–922.
17. Bruder, R., L'Hermite, D., Semerok, A., Salmon, L. and Detalle, V., 'Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis', *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 1590–1596.
18. Brysbaert, A., Melessanaki, K. and Anglos, D., 'Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)', *Journal of Archaeological Science* **33** (2006) 1095–1104.

19. Duchêne, S., Detalle, V., Bruder, R. and Sirven, J.-B., 'Chemometrics and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) analyses for identification of wall paintings pigments', *Current Analytical Chemistry* **6** (2010) 60–65.
20. Sattmann, R., Monch, I., Krause, H., Noll, R., Couris, S., HatziaPOSTOLOU, A., Mavromanolakis, A., Fotakis, C., Larrauri, E. and Miguel, R., 'Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification', *Applied Spectroscopy* **52** (1998) 456–461.
21. Anzano, J.M., Gornushkin, I.B., Smith, B.W. and Winefordner, J.D., 'Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification', *Polymer Engineering & Science* **40** (2000) 2423–2429.
22. Tran, M., Sun, S., Smith, B.W. and Winefordner, J.D., 'Determination of C:H:O:N ratios in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16** (2001) 628–632.
23. St-Onge, L., Sing, R., Bechard, S. and Sabsabi, M., 'Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air', *Applied Physics A* **69** (1999) S913–S916.
24. Portnov, A., Rosenwaks, S. and Bar, I., 'Emission following laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds in ambient air', *Applied Optics* **42** (2003) 2835–2842.
25. Grégoire, S., Boudinet, M., Pelascini, F., Surma, F., Detalle, V. and Holl, Y., 'LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) for polymer identification', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **400** (2011) 3331–3340.
26. Baudelet, M., Boueri, M., Yu, J., Mao, S.S., Piscitelli, V., Mao, X. and Russo, R.E., 'Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis', *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 1329–1334.
27. Vivien, C., Hermann, J., Perrone, A., Boulmer-Leborgne, C. and Luches, A., 'A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure nitrogen', *Journal Physics D* **31** (1998) 1263–1272.
28. Abdelli-Messaci, S., Kerdja, T., Bendib, A. and Malek, S., 'CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment', *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005) 955–959.
29. Thareja, R.K., Dwivedi, R.K. and Ebihara, K., 'Interaction of ambient nitrogen gas and laser ablated carbon plume: formation of CN', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **192** (2002) 301–310.
30. Dinescu, G., Aldea, E., De Giorgi, M.L., Luches, A., Perrone, A. and Zocco, A., 'Optical emission spectroscopy of molecular species in plasma induced by laser ablation of carbon in nitrogen', *Applied Surface Science* **127–129** (1998) 697–702.
31. Jasik, J., Heitz, J., Pedarnig, J.D. and Veis, P., 'Vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy analysis of polymers', *Spectrochimica Acta Part B* **64** (2009) 1128–1124.
32. Anzano, J.M., Lasheras, R.J., Bonilla, B. and Casas, J., 'Classification of polymers by determining of C1:C2:CN:H:N:O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)', *Polymer Testing* **25** (2008) 705–710.
33. Lazic, V., Palucci, A., Jovicevic, S., Poggi, C. and Buono, E., 'Analysis of explosive and other organic residues by laser induced breakdown spectroscopy', *Spectrochimica Acta Part B* **64** (2009) 1028–1039.
34. Grégoire, S., Motto-Ros, V., Ma, Q.L., Lei, W.Q., Wang, X.C., Pelascini, F., Surma, F., Detalle, V. and Yu, J., 'Correlation between native bonds in polymers and molecular emission in laser-induced plasmas by dual-wavelength differential imaging', *Spectrochimica Acta Part B* **74–75** (2012) 31–37.
35. Masschelein-Kleiner, L., *Liants, vernis et adhésifs anciens*, Cours de conservation, Brussels (1983).
36. Boueri, M., Baudelet, M., Yu, J., Mao, X., Mao, S.S. and Russo, R., 'Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer', *Applied Surface Science* **255** (2009) 9566–9571.

Authors

- *Corresponding author:* Sylvain Grégoire, CRITT Matériaux Alsace, 19 rue de St Junien, 67300 Schiltigheim, France; Institut Charles Sadron, CNRS and University of Strasbourg, 23 rue de Loess, 67034 Strasbourg Cedex, France; Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France (s.gregoire@critt.fr)
- Marjorie Boudinet, Frédéric Pelascini and Fabrice Surma, CRITT Matériaux Alsace, 19 rue de St Junien, 67300 Schiltigheim, France
- Yves Holl, Institut Charles Sadron, CNRS and University of Strasbourg, 23 rue de Loess, 67034 Strasbourg Cedex, France
- Vincent Motto-Ros, Université de Lyon, F-69622, Lyon, France, Université Lyon 1, Villeurbanne CNRS, UMR 5579, LASIM, France (vmottoros@lasim.univ-lyon.fr)
- Stéphanie Duchêne and Vincent Detalle, Ministère de la Culture et de la Communication, Centre national de la recherche scientifique, Muséum national d'histoire naturelle (LRMH), USR3224, 29 rue de Paris, 77420, Champs sur Marne, France



Correlation between native bonds in a polymeric material and molecular emissions from the laser-induced plasma observed with space and time resolved imaging

S. Grégoire^{a,b,c}, V. Motto-Ros^d, Q.L. Ma^d, W.Q. Lei^d, X.C. Wang^d, F. Pelascini^a, F. Surma^a, V. Detalle^{b,*}, J. Yu^d

^a CRITT Matériaux Alsace, 19 rue de St Junien, 67300 Schiltigheim, France

^b Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France

^c Institut Charles Sadron, CNRS and University of Strasbourg, 23 rue de Loess, 67034 Strasbourg Cedex, France

^d Université de Lyon, F-69622, Lyon, France, Université Lyon 1, Villeurbanne, CNRS, UMR5579, LASIM, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2011

Accepted 12 July 2012

Available online 20 July 2012

Keywords:

LIBS

C₂ molecules

CN radicals

Spectroscopic imaging

Organic material identification

ABSTRACT

Emissions from C₂ molecules and CN radicals in laser-induced plasmas on polymeric materials were observed with time-resolved spectroscopic imaging. More precisely, differential imaging with a pair of narrowband filters (one centered on the emission line and another out of the line) was used to extract emission images of interested molecules or radicals. The correlation between the molecular emission image of the plasma and the molecular structure of the polymer to be analyzed was studied for four different types of materials: polyamide (PA) with native CN bonds, polyethylene (PE) with simple CC bonds, polystyrene (PS) with delocalized double CC bonds, and polyoxymethylene (POM) which neither contains CC nor CN bonds. A clear correlation is demonstrated between emission and molecular structure of the material, allowing the identification of several organic compounds by differential spectroscopic imaging.

© 2012 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Detection, identification and analysis either qualitative or quantitative, of organic materials represent often a crucial need in a wide range of applications. In general, classical analytical chemistry provides solutions suitable for the use in laboratory, which is the case of ICP-OES or ICP-MS for example. Recently emerged applications require however more and more analytical abilities in various operation environments and circumstances, which include the ability to provide in situ and/or online analysis and that of remote or standoff operations. One can mention for such applications, automated or manual sorting of waste plastics, detection and identification of residues of explosives, pigments and organic binders on mural paintings or biological agents. The importance of these applications stimulated since several years the research and development of efficient techniques and methods. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been identified as a promising technique to fill the needs for the above mentioned applications [1–8] because of the possibility of multimaterial analyzes irrespective of the physical and chemical characteristics of the studied sample. The previous works showed the potential of LIBS for these applications but at the same time, the challenge to make it an efficient technique for analysis of organic materials. Indeed the basic mechanisms involved in LIBS determine its predominant nature of elemental analysis technique, since the temperature in laser-induced plasma is in general high enough

to completely atomize the part of the sample irradiated by the laser pulse. The difficulty for the analysis of organic materials arises from the fact that organic compounds are similar from the point of view of elemental composition. The several basic elements, C, H, O, or N, are ubiquitously present in all organic compounds. The detection of these elements or one part of these elements does then not provide specific feature of an organic material, without quantitative analysis.

Two approaches have been investigated for the extension of LIBS to the analysis of organic materials. The first one is based on the use of chemometric procedures for LIBS spectra of organic materials. Such procedures extract the most significant information from the whole spectral range and especially the interrelation between the emission intensities from the different elements or molecules to provide and enhance the specific feature of an organic material for its identification [8–10]. Another approach consists in the detection of characteristic molecules or radicals in the laser-induced plasma from an organic material. In some experimental conditions, such molecular or radical species can be transferred directly from the sample to the plasma and can be detected with time-resolved LIBS [11–13]. In this paper, we will present a new approach to analyze organic materials which consists in the study of the correlation between the molecular structure of a polymeric material and the time- and space-resolved emission from characteristic molecules or radicals, such as C₂ or CN, in the laser-induced plasma. We will demonstrate especially that the existence of such correlation allows potential applications for detection and identification of organic compounds. The technique of dual-wavelength differential spectroscopic imaging [14] is used in this study. The advantage of such technique for

* Corresponding author.

E-mail address: vincent.detalle@culture.gouv.fr (V. Detalle).

the detection of specific feature of molecular emission in the plasma will be therefore emphasized.

2. Experimental setup and studied samples

2.1. Experimental setup

The experimental setup is schematically presented in Fig. 1. Its exhaustive description together with that of the associated data treatment methods can be found elsewhere in Ref. [14]. The setup was an arrangement allowing differential spectroscopic images being taken for plasmas with the use of pairs of narrowband filters specifically chosen for studied species. A quadrupled Nd:YAG laser (266 nm) delivered pulses of 18.5 mJ with 5 ns pulse duration. A 5 cm focal length lens was used to focus the laser pulses at 550 μm below the surface of the sample in order to avoid direct breakdown of the air. The distance between the focusing lens and the sample surface was controlled by a trigonometric system involving a HeNe laser in oblique incidence on the sample surface and a monitoring camera. Ablation was performed in the ambient air and the resulted plasma was imaged along an optical axis perpendicular to the laser beam using an optical system composed by two quartz lenses of $f_1 = 7.5$ cm and $f_2 = 20$ cm respectively. A narrowband filter was mounted between the two lenses, which provided the wavelength selection necessary for differential spectroscopic imaging. The image of the plasma was recorded by an ICCD camera (Andor Technology) with 5 ns time resolution. In the case where the mounted filter was centered at the emission line of specific species (λ_{on}), the camera recorded a 2D emission line image of the plasma correlated to the localization of the species with its corresponding background. A second image was thus taken with a second filter centered at a shifted wavelength (λ_{off}) outside of the emission line, which was however enough close to the mission to have nearly identical continuum and background. The emission image of a species in the plasma therefore resulted from the subtraction of the image with the λ_{on} filter and that with the λ_{off} filter [14]. Each image was an accumulation of 10 subsequent laser shots at a same site on a virgin sample surface, which was polished before experiment.

In our experiment, two molecular species, C_2 and CN were studied since they represent characteristic native bonds for a large variety of organic compounds. Atomic nitrogen was also included to have an insight of the eventual participation to the plasma of the background gas. Table 1 specifies the wavelengths of the pairs of λ_{on} and λ_{off} filters for the studies species together with their emission line used in our experiment. Post-acquisition data treatment applied to raw images included the Gaussian smoothing ($\sigma = 3$ pixels) and the Abel inversion. The last was performed after a symetrization of the images, a strong gaussian smoothing ($\sigma = 10$ pixels) and with the Nestor–Olsen algorithm [15]. The necessity of using such a treatment will be discussed in this paper.

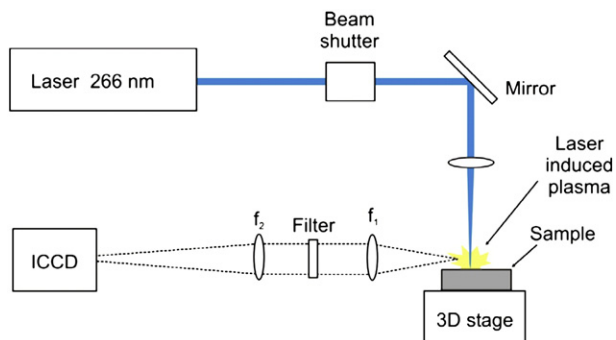


Fig. 1. Experimental setup.

Table 1
Pairs of filters selected for the study of molecules C_2 , CN and atomic N.

Species	Transition of interest	Center wavelength	Bandwidth
C_2	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u\Delta v = 0$	$\lambda_{\text{on}} = 510$ nm $\lambda_{\text{off}} = 530$ nm	10 nm
CN	$B^2\Sigma - X^2\Sigma\Delta v = 0$	$\lambda_{\text{on}} = 380$ nm $\lambda_{\text{off}} = 370$ nm	
N	742.364, 744.229 and 746.831 nm	$\lambda_{\text{on}} = 750$ nm $\lambda_{\text{off}} = 760$ nm	

2.2. Samples

Four different pure polymer samples were chosen for this study: polyamide (PA), polyethylene (PE), polyoxymethylene (POM) and polystyrene (PS). Their composition and molecular structure are presented in Table 2. These compounds have been chosen to study the behaviors of molecular emissions related to different native molecular bonds, in particular C–C, C=C and C–N. Among the 4 polymers, PA presents native CN bonds, PE simple CC bonds, and PS delocalized double CC bonds. POM was chosen as a reference because it does not contain neither CC nor CN in native bonds. The purity of the samples was crucial to avoid interferences from elemental emission, which could be provided by charges and additives (Ti from TiO_2 for example) as well as molecular emissions from organic additives.

We performed LIBS analyses on our sample in order to check the absence of impurities. Spectra showing CN and C_2 emissions using a standard LIBS setup [6] are presented in Fig. 2. We can see from Fig. 2 that C_2 signal is not present in the spectrum corresponding to POM, while it is maximum for PS. This observation is consistent with previous results [6,16,17]. In order to check the absence of additional molecular bonds from organic additives, the samples were analysed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IRTF) (Bruker Vector 22 spectrometer). Fig. 3 presents obtained spectra together with reference spectra from pure PA, PE, POM, PS for comparison. Infrared spectra from our samples match correctly with reference spectra.

3. Results and discussion

3.1. Correlation between the molecular structure in the material and the spatial distribution of molecular fragments in the plasma

In order to study the correlation between spatial distribution of molecular species in the plasma and the molecular structure of the analyzed sample, we recorded emission images of CN and C_2 molecules. Such correlation can provide molecular fingerprint of organic materials for their identification. Atomic nitrogen was also observed to have insight on the influence of the background gas. Fig. 4 shows emission images of CN, C_2 and N for the 4 samples at a delay of 600 ns after the impact of laser pulse on the sample. For each image, intensity of each species was normalized to its own maximum in order to keep a good visibility for all the 3 species. Relative intensities cannot therefore be compared between different species. In Fig. 4, dotted line represent the sample surface, and semi spherical forms under sample represent the craters left on the sample. They were analyzed with a confocal microscope and showed a diameter and a depth of about 150 μm with a near Gaussian depth profile. A pure polyethylene sample was used to test the developed method.

We can remark that for all the samples, nitrogen emission comes from regions located close to the surface of the sample. This observation shows a similar way of introduction of excited atomic nitrogen into the plasma by its lower part for all studied sample. Different behaviors are observed for molecular species especially for C_2 molecule. For PA, PE and PS, C_2 emits around the front of the plasma, while CN is visible between C_2 and N emission zones. A different behavior is observed for POM for which C_2 emission zone is diffused over entire zone in the middle of the plasma. Such difference allows therefore

Table 2
Polymer samples studied in this work and their developed chemical formula.

Polymer	Formula	Developed formulae	C–C	C–N
PA6-6 Polyamide 6-6	$(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$		X	X
PE Polyethylene	$(C_2H_4)_n$		X	
PS Polystyrene	$(C_8H_8)_n$		X (aromatic)	
POM Polyoxymethylene	$(CH_2O)_n$			

discriminating POM against other studied polymers. Difference in emission intensity can also be observed between POM and PS for example as shown in Fig. 5, where the intensity profile along the laser beam axis are presented without normalization. Maximum emission for PS is about 65 times stronger than for POM. This result is in agreement with our previous work [6]. Such different behaviors are

directly correlated to molecular structure of studied polymers. Among 4 studied samples POM is the only one that has not any native CC bonds in its molecular structure. Such absence is correlated to the specific C_2 molecular emission image of the plasma induced from this polymer. The emission image of C_2 provides therefore the molecular fingerprint of the polymer. The 3 remaining polymers contain native CC bonds and the corresponding emission images present all C_2 emission from a zone around the top of the plasma even though small variance can be observed between the image for these 3 samples.

The great difference is however PA and PE contain both native simple C–C bonds, while PS is characterized by native delocalized double C=C bonds due to aromatic rings. In order to magnify difference between compounds with native C–C bonds, like PA and PE, and those characterized by native double C=C bonds like PS, the Abel inversion is applied to raw emission images in order to extract corresponding emissivity images. We specify that a 2-D emission image is resulted from intensity integration along the line-of-sight defined by the axis of the imaging optical system, while emissivity image presents local emission intensity of the studied species. The last is deduces from the first by the Abel inversion. Such inversion is implemented in our data treatment using the Nestor-Olsen algorithm [15] and with the assumption that the plasma has cylindrical symmetry about the laser incident axis.

Fig. 6 shows Abel-inverted emissivity images of CN, C_2 and N for the 4 studied samples. These images show significant difference between PS and the group of PA and PE. For the first, C_2 emissivity is concentrated at the top of the plasma, while for the second, C_2 molecules emit around the top of the plasma within an o-ring formed distribution. The specific C_2 emissivity distribution observed for PS constitutes there the fingerprint of native double C=C bonds in the polymer. O-ring formed C_2 distribution around the top of the plasma is rather correlated to simple C–C bonds in polymers. Our observation demonstrates thus the correlation between C_2 emissivity image of the plasma and the molecular structure of the sample in terms of presence of CC bonds. This observation is in agreement with previous observation using time-resolved emission spectroscopy [6,16,17]. The further discrimination between PA and PE, containing both simple C–C bonds needs therefore supplementary observables.

We will now focus on CN emission. In Fig. 4, we see that its emission zone is sensitively located in the middle of the plasma for all samples. Even though small differences can be observed, they do not lead to significant signature of different polymers. These small differences are clearly amplified when the images are Abel-inverted.

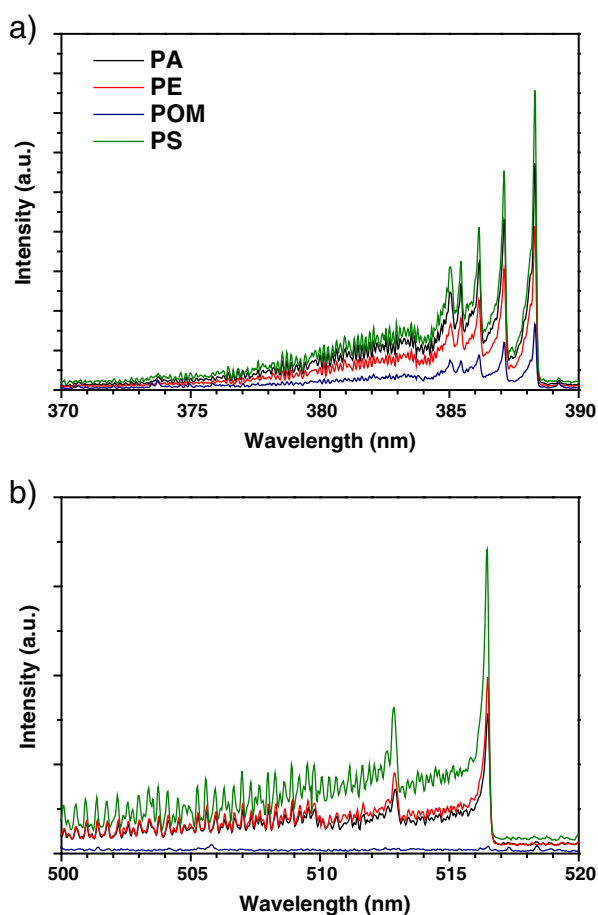


Fig. 2. CN (a) and C_2 (b) LIBS signals for the 4 samples.

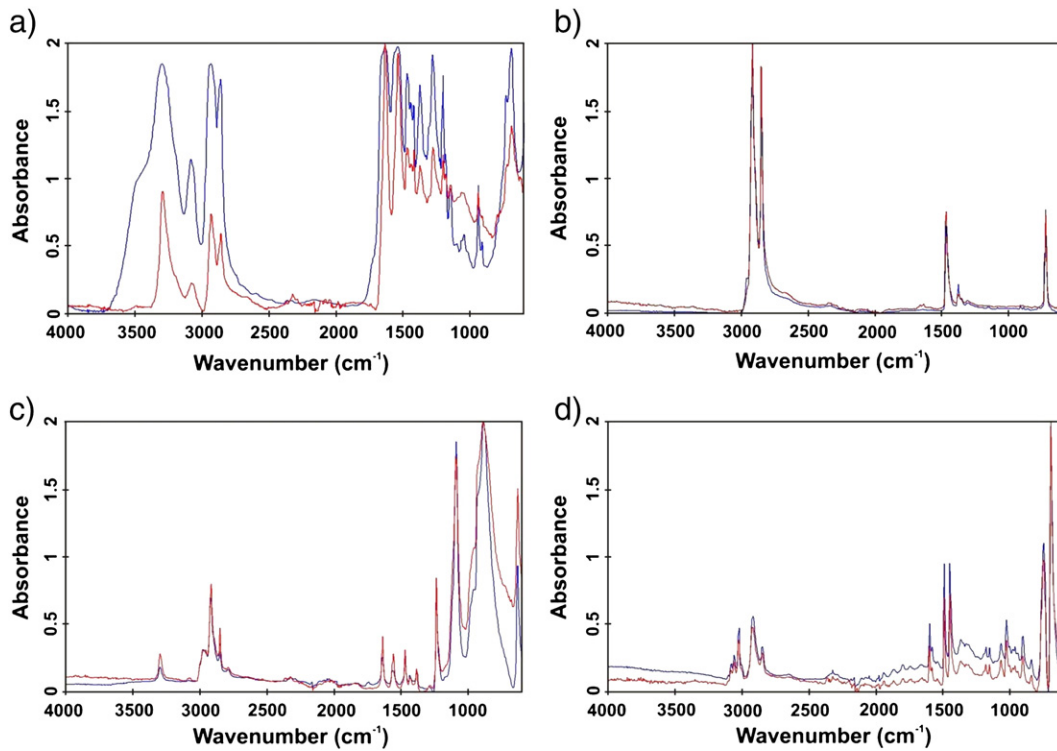


Fig. 3. IR spectrum obtained from the 4 samples (red) compared to the reference spectra from pure polymers (blue). a) PA. b) PE. c) POM. d) PS.

In Fig. 6, we clearly see different behaviors of CN emissivity for PA and the group of PE and PS. Especially for PA which contains native CN bonds in its structure, CN radicals emit from the center of the plasma, while for both PE and PS CN emissivity comes only from peripheral regions of the plasma. Combination of emissivity images of C₂ and

CN provide thus full discrimination of the 4 studied polymers: POM is first separated from the group by looking on its C₂ emissivity image, PS is then identified by its C₂ emissivity image, and the final discrimination between PA and PE is completed by looking at emissivity image of CN.

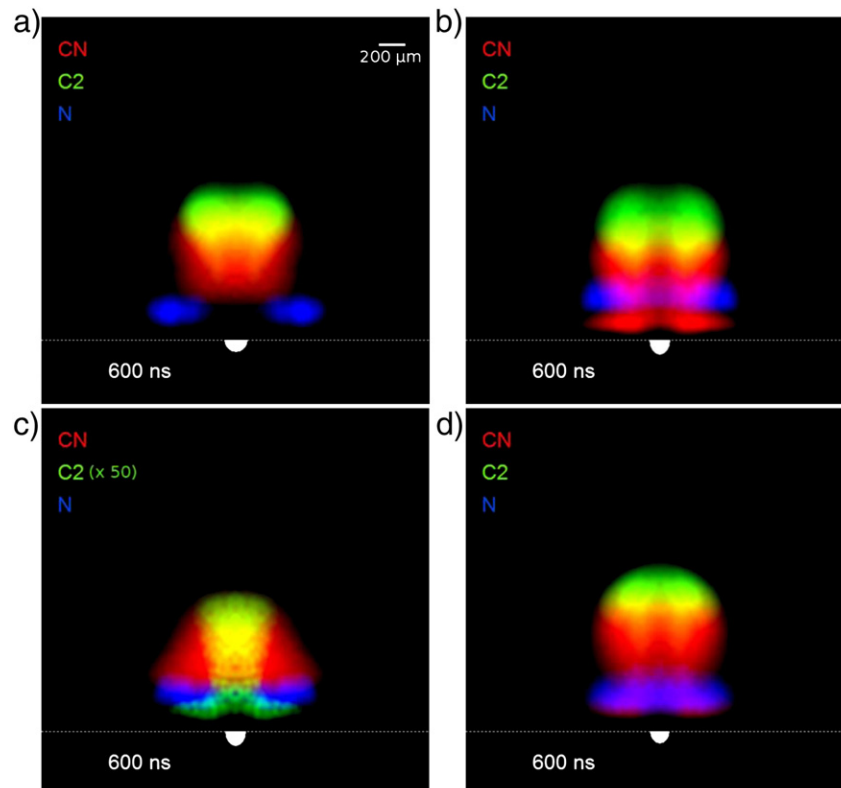


Fig. 4. Differential spectral imaging of polymers. Delay = 600 ns a) PA b) PE c) POM and d) PS.

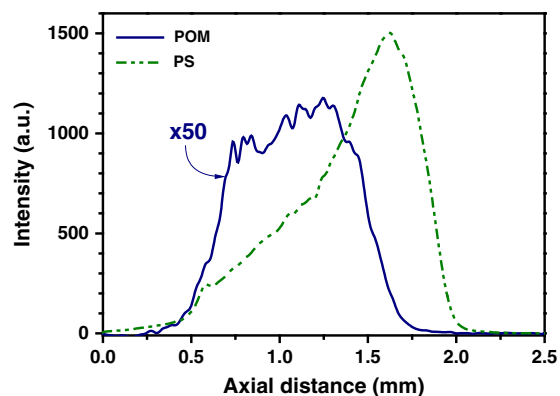


Fig. 5. C_2 intensity profiles taken collinearly to the laser beam for POM (line) and PS (dotted line). Delay = 600 ns.

Results presented in Figs. 4 and 5 validate previous studies obtained on behavior of molecular emission from plasma induced from organic materials. Baudelet et al. [18] worked on the temporal evolution of CN emission, comparing nylon with native C–N bonds with other organic materials. They in particular found an earliest decrease in CN signal for nylon. Moreover, St-Onge et al. [16], Portnov et al. [17] and our group [6] put into evidence correlations between C–C bonds in the sample and C_2 signal in the plasma. Results presented in Figs. 4 and 5 validate this correlation by showing in addition the difference in spatial behavior of fragments related to by native bonds in the sample compared to fragments formed from later recombinations. We have especially demonstrated that spatial distribution of molecular emission allows the identification of some of the native molecular bonds in organic samples. This would allow the classification of several organic compounds using their molecular emission images with differential spectroscopic imaging. In the following section, we will present the

evolution of emission images as function of the delay after the laser impact on the sample.

3.2. Temporal evolution of the spatial distribution of molecular fragments in plasma

Temporal evolution of different emission image is studied in this section with the goal of optimizing the delay for identification of organic materials. Fig. 7 shows temporal evolution of emissivity intensity from CN, C_2 and N for plasmas induced on the four samples. Abel-inverted images are presented in Fig. 7. All images presented in Fig. 7 are normalized with a global maximum of emissivity, allowing observation of relative emissivities from a species to another. Emissivity from atomic nitrogen is present close to the sample surface, decreases rapidly compared to molecular emissivity and disappears after a delay of 1.4 μ s. C_2 emissivity is observed at 400 ns at the top of the plasma for PA, PE and PS. Its distribution transforms into lateral lobes at 600 ns for PA and PE, and at 1.4 μ s for PS. A central C_2 emissivity zone reappears around 2 μ s for PA and PE. For plasmas induced from POM, at short delays, C_2 emissivity is weaker than for other polymers. Up to a delay of 600 ns, CN emit on peripheral regions of the plasma for PE and PS. But for PA and POM it emits from the central part of the plasma. For large delay (1.4 μ s), the central CN emission is only observed for PA.

Our results suggest that C_2 emission from molecules formed by reaction



is weaker than that one related to native C–C bonds. C_2 molecules due to recombination disappear around a delay of 1 μ s and follow the spatio-temporal behavior of atomic species as concluded by Dong et al. [19]. Moreover, C_2 emissivity from the central part of the plasma is observed at longer delays for sample containing double C=C bonds (PS) than for sample with single C–C bonds (PA and PE). It is thus clear that the presence and the nature of native CC bonds influence

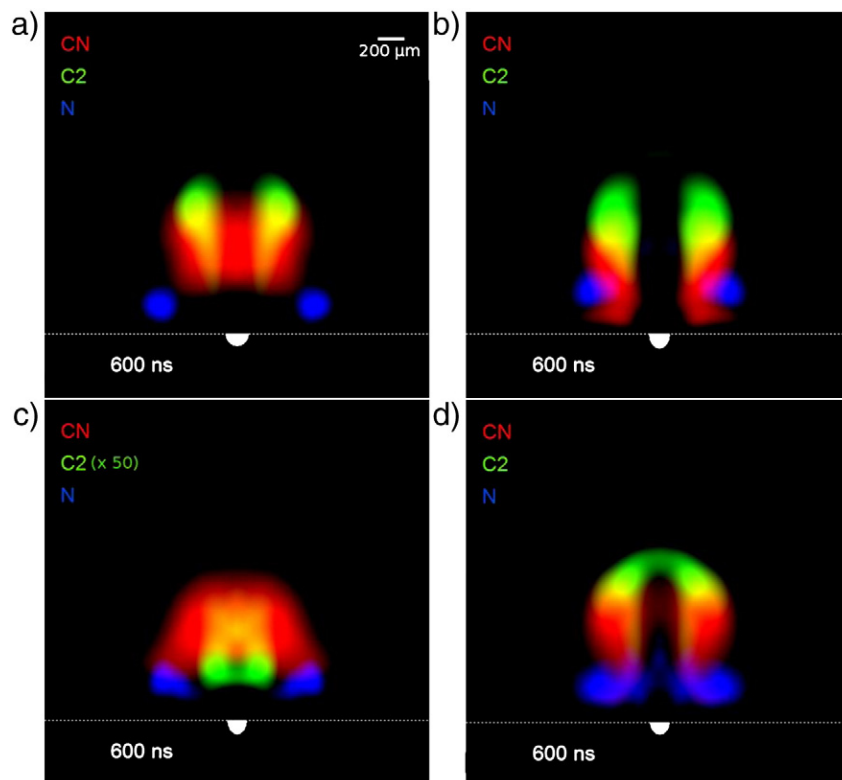


Fig. 6. Differential spectral imaging of polymers after Abel inversion. Delay = 600 ns a) PA b) PE c) POM and d) PS.

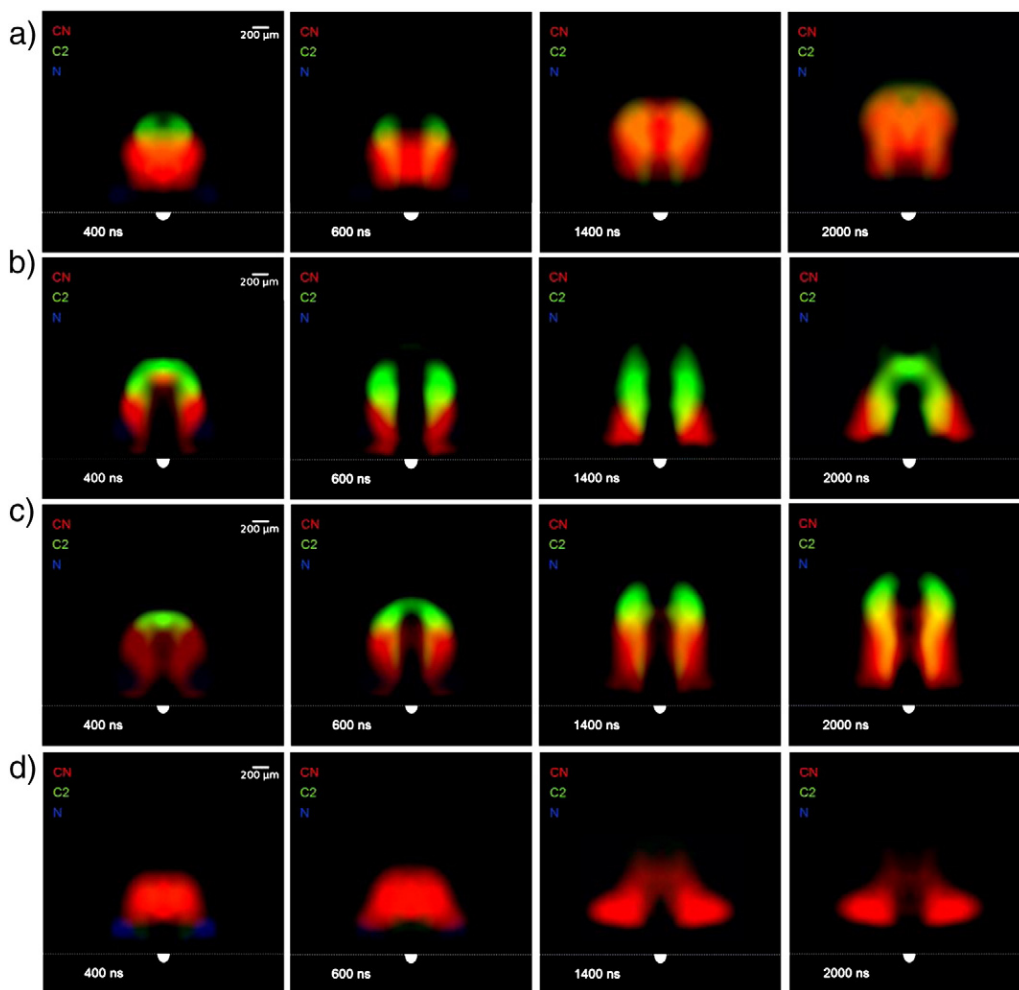


Fig. 7. Temporal evolution of emissivities images of CN, C₂ and N. a) PA b) PE c) PS and d) POM.

spatio-temporal behavior of emissivity from C₂ molecules. This behavior allows identification of different polymers through the nature of their CC bonds.

C₂ molecules formed by reaction (1) interact with the atmosphere following the chemical reaction advanced by Vivien et al. [20]



and resulting CN radicals emit from the center of the plasma. This emission disappears when C₂ formation stops. In contrast, observation from PA shows that central part of CN emissivity related to native C–N bonds is still present for delays over 1.4 μs. Emission from molecules or radicals related to native CN bonds in the sample can thus be discriminated. The observation is crucial for identification of polymers containing CN bonds using time- and space-resolved molecular signature.

4. Conclusion

We have confirmed in this work that molecular emission from the plasma induced from an organic material is correlated to the molecular structure of the sample. Such correlation becomes much more obvious when temporally and spatially resolved observations are used to detect molecular emission from the plasma. In our work, differential spectroscopic imaging methodology was used to observe emission from CN and C₂ from plasma induced on 4 different types of polymer PA, PE, PS and POM. Our results demonstrate that the combination of emission and emissivity images of C₂ and CN allows completely identifying these

polymers. Evolution of emission images is further studied in order to optimize the specificity of molecular emission and its representability of the molecular structure of the sample. Differential spectroscopic imaging could be coupled to chemometric approach for automatic detection of polymers. Besides being a promising technique for identification of organic materials, differential spectroscopic imaging methodology is demonstrated also to be a powerful tool for understanding of molecular formation in laser-induced plasma and more generally of the chemical study of this one.

Acknowledgements

One of us (S.G.) thanks ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) for their financial support.

References

- [1] F.C. De Lucia Jr., R.S. Harmon, K.L. McNesby, R.J. Winkel Jr., A.W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy of energetic materials, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6148–6152.
- [2] A.C. Samuels, F.C. De Lucia Jr., K.L. McNesby, A.W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens and protein: initial studies of discrimination potential, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6205–6209.
- [3] S. Morel, N. Leon, P. Adam, J. Amouroux, Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6184–6191.
- [4] M. Stepputat, R. Noll, On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6210–6220.
- [5] M. Baudelet, J. Yu, M. Bossu, J. Jovelet, J.-P. Wolf, T. Amedeo, E. Fréjafon, P. Laloi, Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 163903 (1–3).

- [6] S. Grégoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, Y. Holl, LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) for polymer identification, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3331–3340.
- [7] R. Bruder, D. L'Hermite, A. Semerok, L. Salmon, V. Detalle, Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1590–1596.
- [8] S. Duchêne, V. Detalle, R. Bruder, J.B. Sirven, Chemometrics and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) analyses for identification of wall paintings pigments, *Curr. Anal. Chem.* 6 (2010) 60–65.
- [9] R. Sattmann, I. Mönch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziapostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, R. Miguel, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 456–461.
- [10] M. Boueri, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, Q.L. Ma, L.J. Zheng, H.P. Zeng, J. Yu, Identification of polymer materials using laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neuronal networks, *Appl. Spectrosc.* 65 (2011) 307–314.
- [11] F.R. Doucet, P.J. Faustino, M. Sabsabi, R.C. Lyon, Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics, In: *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, The Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 694–701.
- [12] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amedeo, E. Fréjafon, P. Laloi, Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 06391 (1–3).
- [13] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amedeo, E. Fréjafon, P. Laloi, Femtosecond time resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: a comparison to the nanosecond regime, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 084701 (1–9).
- [14] V. Motto-Ros, Q.L. Ma, S. Grégoire, W.Q. Lei, X.C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, J. Yu, Dual-wavelength Differential Imaging for Diagnostics of Laser-Induced Plasmas, *Spectrochim. Acta Part B* 74–75 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.07.007>.
- [15] O.H. Nestor, H.N. Olsen, Numerical methods for reducing line and surface probe data, *SIAM Rev.* 2 (1960) 200–207.
- [16] L. St-Onge, R. Sing, S. Bechard, M. Sabsabi, Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air, *Appl. Phys. A* 69 (1999) S913–S916.
- [17] A. Portnov, S. Rosenwaks, I. Bar, Emission following laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds in ambient air, *Appl. Opt.* 42 (2003) 2835–2842.
- [18] M. Baudelet, M. Boueri, J. Yu, S.S. Mao, V. Piscitelli, X. Mao, R.E. Russo, Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1329–1334.
- [19] M. Dong, J. Lu, S. Yao, Z. Zhong, J. Li, J. Li, W. Lu, Experimental study on the characteristics of molecular emission spectroscopy for the analysis of solid materials containing C and N, In: *Opt. Express*, 19, OSA, 2011, pp. 17021–17029.
- [20] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, C. Boulmer-Leborgne, A. Luches, A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure nitrogen, *J. Phys. D* 31 (1998) 1263–1272.



Dual-wavelength differential spectroscopic imaging for diagnostics of laser-induced plasma

V. Motto-Ros^{a,*}, Q.L. Ma^a, S. Grégoire^b, W.Q. Lei^a, X.C. Wang^a, F. Pelascini^b, F. Surma^b, V. Detalle^c, J. Yu^a

^a Université de Lyon, F-69622, Lyon, Université Lyon 1, Villeurbanne, CNRS, UMR5579, LASIM, France

^b CRIT Matriaux Alsace, 19 rue de St Junien, 67300 Schiltigheim, France

^c Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 December 2011

Accepted 7 July 2012

Available online 16 July 2012

Keywords:

Laser-induced plasma
Plasma diagnostics
Spectroscopic imaging
Emission spectroscopy
2-D Abel inversion

ABSTRACT

A specific configuration for plasma fast spectroscopic imaging was developed, where a pair of narrowband filters, one fitting an emission line of a species to be studied and the other out of its emission line, allowed double images to be taken for a laser-induced plasma. A dedicated software was developed for the subtraction between the double images. The result represents therefore the monochromatic emission image of the species in the plasma. We have shown in this work that such configuration is especially efficient for the monitoring of a plasma generated under the atmospheric pressure at very short delays after the impact of the laser pulse on the target, when a strong continuum emission is observed. The efficiency of the technique has been particularly demonstrated in the study of laser-induced plasma on a polymer target. Molecular species, such as C₂ and CN, as well as atomic species, such as C and N, were imaged starting from 50 ns after the laser impact. Moreover space segregation of different species, atomic or molecular, inside of the plasma was clearly observed.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has recently attracted a great interest of application due to its capability of providing online, real-time and multi-element quantitative analysis on various types of materials [1–6]. The performance of the LIBS technique is crucially dependent on the behavior of the plasma during its expansion into the ambient gas. Time- and space-resolved diagnostics is often needed for the detailed description of such transient and inhomogeneous plasma [7–10]. Fast photography using ICCD camera can provide information on the size and the shape of the plasma, as well as on the dynamics of its expansion into the ambient gas with ns temporal resolution [11–13]. Previous works on the morphology of the plasma by using fast imaging were often not spectrally resolved and thus did not allow separated observation of different species in the plasma [14–16]. Spectroscopic imaging has been introduced as an efficient technique to study the expansion dynamics of laser-induced plasma with spectral resolution [17–19]. The combination of an ICCD camera with a narrowband spectral filter offers a compact system with the ability of providing a 2-D image of a chosen specie in the plasma with ns temporal resolution has been reported [19]. Use of this configuration is however not suitable for short delays (typ. <1 μs) after the impact of laser pulse on the target because of the strong continuum emission from the plasma, in particular when the ablation

takes place under the atmospheric pressure. Such restriction prevents its application in the cases where a continuous monitoring starting from the very early stage of the plasma expansion is required. This is actually the case for the study of molecular fragments in a plasma induced from an organic material. Such continuous monitoring is crucial for the study of the correlation between the observed molecular emissions in the plasma and the molecular structure of the material. Since the recombination involving species from the ambient gas makes the interpretation of the origin of the observed molecular species very difficult, a thorough evolution history starting from the initiation of the plasma is required.

In this paper, we demonstrate the efficiency of a fast spectroscopic imaging configuration that allows 2-D images of the species in a laser-induced plasma to be taken at short delays after the laser pulse impact, starting from 50 ns. The demonstration was performed by studying a plasma induced on a polymer sample. The developed software processes raw images, performs the subtraction and displays the image in various ways suitable to show the evolution of the plasma.

2. Experimental setup and measurement protocol

The experimental setup used for the measurements is schematically shown in Fig. 1. Plasmas were produced in air at the atmospheric pressure using a quadrupled Nd:YAG laser (266 nm) with a pulse duration of 5 ns at a repetition rate of 10 Hz. Laser pulses, with a pulse energy of 20 mJ (corresponding to irradiance of 10 GW/cm²), were

* Corresponding author.

E-mail address: vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr (V. Motto-Ros).

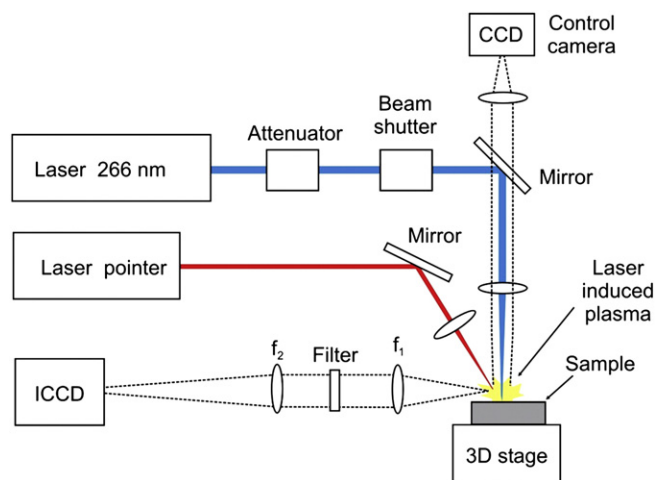


Fig. 1. Experimental setup.

perpendicularly focused on a sample by a quartz lens of 50 mm focal length. The sample was mounted on a motorized stage to provide precise 3D positioning. A beam shutter was used to control the delivery of laser pulses on the sample. An imaging system, consisted of two lenses with focal lengths of $f_1 = 7.5$ cm and $f_2 = 20$ cm, was installed along an axis perpendicular to the laser beam. It provided about 2.7 times magnification of the plasma. The optical axis of the lens system was set parallel and close to the sample surface. The resulting image of the plasma was recorded using an ICCD camera (iStar, Andor Technology) positioned on the image plane of the two-lens system. The magnification of the lens system was determined by using a reference object. The spatial resolution of the camera was then determined to be $5 \mu\text{m}$ per pixel. A band-pass filter was mounted between the two lenses where the captured light from the plasma was collimated. The ICCD camera was synchronized to Q-switch trigger of the laser, which allowed the detection with a precise temporal resolution of about 5 ns with respect to the impact of the laser pulse on the sample. In order to avoid the perturbation by direct breakdown of the air, the laser beam was focused under the sample surface at a depth of about $550 \mu\text{m}$. This distance was kept constant during the experiment using a trigonometric surface positioning system. Such system was based on a combination of a laser pointer focused obliquely on the sample surface and a monitoring camera used to image the laser spot on the sample surface. The position of the laser spot on the CCD image was a direct monitoring of the lens-to-target distance. This position was adjusted in our experiments with an accuracy of $\pm 25 \mu\text{m}$. The laser energy was kept constant and regularly monitored. An average value of 18.5 mJ per pulse with a standard deviation of 0.3 mJ was obtained for the measurements presented. Images were recorded with different delays after the impact of the laser pulse on the sample. To increase the signal-to-noise ratio of the images, especially for long delays, each image was accumulated with 100 laser pulses distributed on 10 different sites on the sample surface (10 shots per crater). The crater to crater distance was set to $200 \mu\text{m}$. The resulting craters were analyzed with a confocal laser scanning microscope and showed a diameter and a depth of about $100 \mu\text{m}$ with a near Gaussian depth profile. A pure polyethylene sample was used to test the fast spectroscopic imaging configuration developed.

In order to validate the species distribution measured by the imaging system, space-resolved emission spectroscopy was used to determine the intensity profiles of the studied species. Such profiles were used to compare images obtained with differential spectroscopic imaging technique described above. For this measurement, we used the same experimental setup as in our previous work [7]. Briefly, a fiber of $50 \mu\text{m}$ core diameter was positioned in the image plane of the optical imaging system instead of the ICCD camera. Collimated light was

coupled to an echelle spectrometer (spectral resolution power $\lambda/\Delta\lambda = 5000$, Mechelle Andor Technology). The entrance side of the fiber was then translated along the axis parallel or perpendicular to the ablation laser beam using micrometric displacement stages. For the measurements with the optical fiber, the two-lens optical system was modified in order to reduce the size of the plasma image and thus increase the signal-to-noise ratio of the recorded spectrum ($f_1' = 7.5$ cm and $f_2' = 5$ cm). This setup was also used to record time-integrated spectrum used to check the sample composition and to select the adequate pair of filters for each species of interest. The spectrum obtained from the echelle spectrometer was detected by the same ICCD camera as in the imaging setup described above.

3. Differential spectroscopic image: the principle and the data treatment

3.1. Principle of differential spectroscopic imaging

The major improvement introduced in our setup with respect to the classical spectroscopic imaging technique is the use of a pair of band pass filters. The transmission curve of one of these filters is centered on an emission line of a specie, elemental or molecular, to be studied in the plasma (λ_{on}), while that of another one is shifted to a neighboring wavelength (λ_{off}) where emission from the specie is negligible. Wavelength shift between the two filters should remain small enough to avoid any change in the continuum emission passing through them. For a spectrum recorded at a short delay (~ 10 ns), no significant difference of continuum emission was observed for a wavelength shift in the range of 30 nm. One can also note that experimental conditions (laser energy, surface position of the sample...) must be as stable as possible during the time interval where the double images are recorded. This is to ensure the representability of the both images recorded with λ_{off} filter (for the background) and with the λ_{on} filter (for the specie signal). In addition to above mentioned conditions, the transmission curves of the filters were measured with a calibrated white light source in such a way that the subtraction between the two images can be correctly processed. After the subtraction, the resulting image provides the two dimension emission of the studied specie inside the plasma. With respect to the classical spectroscopic imaging technique, the developed configuration is able to take images of the species in the plasma at very short delays where a strong continuum emission is usually observed.

In this study, the evolution of 4 different species was observed: carbon and nitrogen as elemental species, CN and C_2 as molecular species. The pairs of filters chosen for these species are listed in Table 1. Series of band pass filters with bandwidths in the range of 10 nm commonly available in the market were chosen for these species. Central wavelength of the filters was carefully chosen according to the LIBS spectrum of the samples in order to avoid any interference with other species. The choice of 10 nm bandwidth filters was well adapted to spectral features of the studied species (in particular C_2 , CN and N) and allowed images to be recorded with good signal-to-noise ratio. Notice that the UV filters for carbon were more difficult to be

Table 1
Specifications of the pair of filters selected for the observation of C_2 , CN, N and C.

Species	Transition of interest	Center wavelength	Correction factor	Bandwidth	Supplier
C_2	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ $\Delta\nu = 0$	$\lambda_{on} = 510$ nm	1.18	10 nm	Thorlabs
		$\lambda_{off} = 530$ nm			
CN	$\text{B}^2\Sigma - \text{X}^2\Sigma$ $\Delta\nu = 0$	$\lambda_{on} = 380$ nm	0.97		
		$\lambda_{off} = 370$ nm			
N	742.364, 744.229 and 746.831 nm	$\lambda_{on} = 750$ nm	1.30		
		$\lambda_{off} = 760$ nm			
C	247.856 nm	$\lambda_{on} = 250$ nm	1.33	~25 nm	Spectrogon
		$\lambda_{off} = 214$ nm			

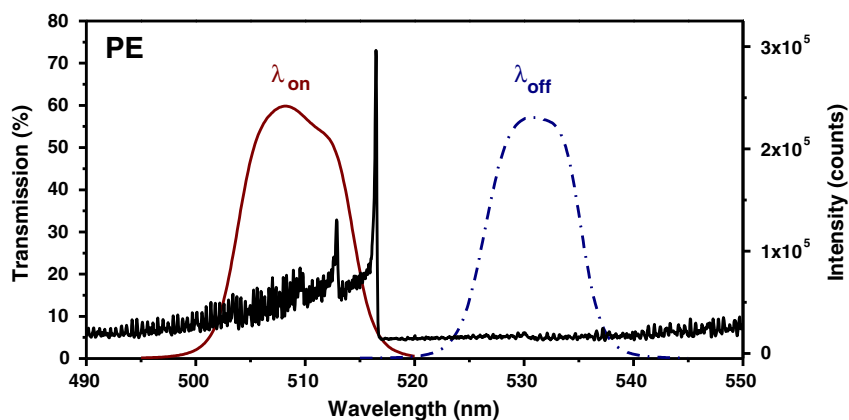


Fig. 2. Emission spectrum of C_2 and transmission curves of the filters chosen to retrieve the two-dimensional emission image of the molecule.

purchased. It is why their bandwidth was larger than other filters. Fig. 2 shows a part of the emission spectrum of the plasma induced from a PE sample centered on the emission line of C_2 molecule around 510 nm. The transmission curves of the filters chosen for this species are also presented. We see similar transmission curves and the absence of line emission in the transmission curve of the λ_{off} filter. A small correction factor can be applied to normalize the transmission curves of the filters. This factor was measured for each pair of filters in our experiment using a standard absorption spectrometer. The results are shown in Table 1.

3.2. Numerical processing of the images

Treatment and processing of the images were realized with a specific software developed within the LabVIEW environment. The basic function of this software was to perform subtraction between the double images corresponding to a species. It took in charge also different numerical processing of images, such as the Gaussian smoothing, the Abel inversion and multiple species image display using the Red–Green–Blue (RGB) additive color model. A pretreatment of the images took into account the correction factor between the transmission curves of the filters, and the experimental uncertainty of the sample surface which is estimated to be $\pm 25 \mu\text{m}$ (i.e. ± 5 pixels). Some minor adjustments were therefore needed to take into account of such uncertainty. To facilitate these adjustments, intensity profiles at different positions of the plasma were visualized with the software.

An example of image subtraction for C_2 molecule is given in Fig. 3, for a delay time of 120 ns and a gate width of 20 ns. The λ_{on} filter, centering at 510 nm, covered a large part of the emission line of the Swan band as shown in Fig. 2. The λ_{off} filter, centering at 530 nm, included a region free of line emission. The pixel intensities of the double

images captured in the same condition and corrected with the ratio of transmission curves of the filters, were then subtracted pixel by pixel. The result representing the distribution of excited C_2 molecules in the plasma is shown in Fig. 3c. Fig. 3 shows a distribution of C_2 molecules around the top of the plasma while the continuum emission is mainly located in the regions close to the sample surface. Remark however, such intensity image is integrated along the line-of-sight defined by the imaging optical.

Image processing algorithms including the Gaussian smoothing, the symmetrization and the 2-D Abel inversion were also developed. The Gaussian convolution smoothing with a variable value of Gaussian full-width-at-half-maximum, σ , expressed in pixel, was implemented in the software. Some smoothed images are shown in Fig. 4b and c with different values of σ . The 2-D Abel inversion could also be applied to symmetrized images. The Nestor-Olsen algorithm [20] was used in our software. This algorithm is known as an efficient algorithm for inversion of 2-D images but it is quite sensitive to the noise. Thus before the inversion, images must be first smoothed with typically $\sigma=10$. An Abel-inverted image shown in Fig. 4d corresponds to an emissivity image of C_2 molecules in the plasma.

3.3. Multiple species display

Differential images for several species in a plasma can be presented in the same picture by associating a specific color to each specie. The Red–Green–Blue (RGB) additive color model was applied in our software for multi-species plasma image display. An example of such presentation is given in Fig. 5 for delays ranging from 50 ns to 400 ns, with CN in red, C_2 in green and N in blue. Chromatic effect of the two-lens imaging system was corrected to recover the real dimensions

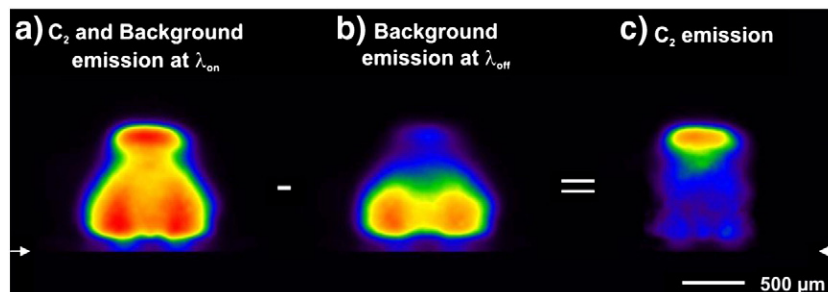


Fig. 3. Image subtraction illustrated with the emission from C_2 molecules. a) The image recorded with the λ_{on} filter, b) the image recorded with the λ_{off} filter, c) the differential image. The arrows indicate the position of the sample surface.

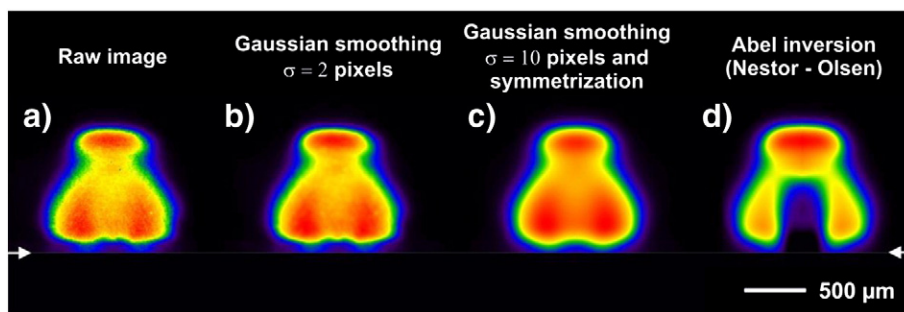


Fig. 4. Image processing: a) raw image, b) after Gaussian smoothing with $\sigma=2$, c) after Gaussian smoothing with $\sigma=10$, and symmetrization, d) Abel-inverted image representing the emissivity image of C_2 molecules in the plasma. The arrows indicate the position of the sample surface.

of the images associated to different species. In addition, the software allows creation of movies with images captured at different delays.

4. Validation of the technique and examples of application

4.1. Validation using space-resolved emission spectroscopy

In order to demonstrate the efficiency of the imaging technique, in particular at short delays (<400 ns) where the continuum emission is often much stronger than the line emission from the species of interest, the intensity profiles of these species were measured using space-resolved emission spectroscopy. The intensity profiles were measured along the ablation laser propagation direction at 10 delays between 50 ns and 1 μ s. Fig. 6 shows the C_2 Swan band emission spectrum at these different delays. At 50 ns, a strong continuum is observed, even though the C_2 band heads at 516.5 nm (0–0) and

512.9 nm (1–1) are clearly identified. The existence of C_2 molecules at short delays in the plasma shown by the images is thus confirmed by the emission spectroscopy.

In Fig. 7, axial intensity profiles obtained using space-resolved emission spectroscopy, are compared to those extracted from differential images at different delays. Two types of intensity profiles, normalized by their maximum value, are shown for atomic nitrogen and C_2 molecule at different delays of 50, 100, 200, and 400 ns. The comparison shows good agreement between the two techniques. At shorter delays, noise becomes more important, but the agreement between these two types of profiles remains reasonably good. It is important to notice here that the detection sensitivity is much better with the image measurement than with the spectroscopic measurement. Such improved sensitivity allows us to identify without any ambiguity the presence of C_2 molecule starting from 50 ns with images shown in Fig. 5.

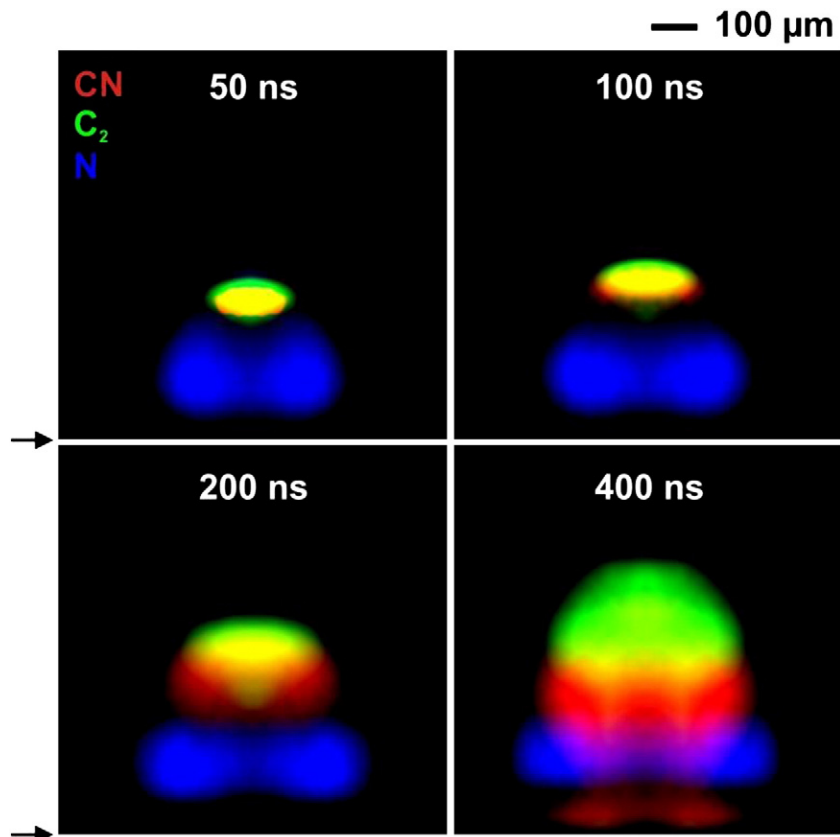


Fig. 5. Multiple species display for CN, C_2 and N at several delays from 50 ns to 400 ns. The arrows indicate the position of the sample surface.

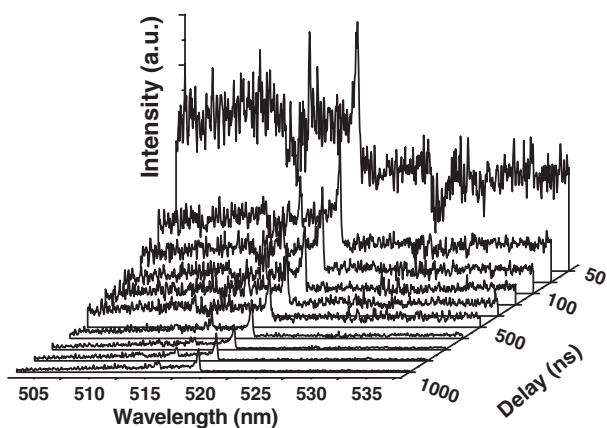


Fig. 6. Evolution of C_2 Swan band as a function of the delay.

4.2. Application to the study of the evolutions of C_2 and CN in plasma

The developed and validated imaging technique was used to observe the 2-D distributions of the 4 species, C, N, CN and C_2 in a plasma. The obtained results are shown in Fig. 8 for different delays from 50 ns to 500 ns. In this figure, raw images with the two types of filters as well as the differential images are shown for the 4 studied species at different delays. Neither symmetrization nor Abel inversion were applied to the raw images, only a Gaussian smoothing was applied with $\sigma=2$ pixel. The intensity scale was independently normalized to the maximum intensity of each series of the three images (images with λ_{on} and λ_{off} filters, and the differential images) recorded at different delays.

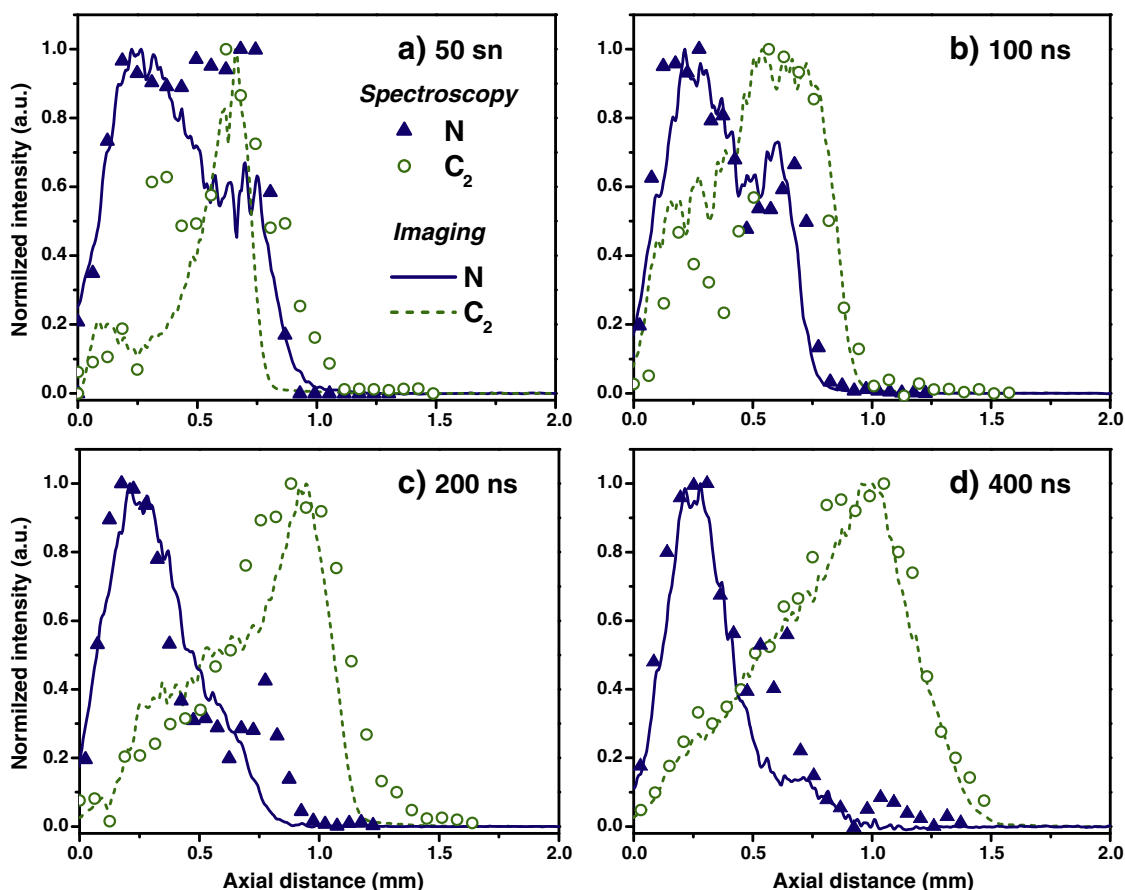


Fig. 7. Comparison between axial intensity profiles extracted from differential images and those obtained using space-resolved emission spectroscopy.

Fig. 8 shows, as expected, a continuous evolution of the spatial distributions of atoms as well as molecules. Emissions of C and N are mainly located in regions near the sample surface with a corona shape, while C_2 and CN emit rather around the top of the plasma. A space segregation of the species in the plasma is clearly observed. One can also remark the presence of molecular species at short delays: CN as well C_2 are clearly visible at 50 ns. This result is in agreement with our previous observations of molecular species at early stage of expansion of a plasma induced from an organic sample using time-resolved emission spectroscopy [21,22]. Further uses of the differential imaging technique allowed us to study the behavior of the plasmas induced from different types of polymer and the correlation between the emission images of the molecular species in the plasma and the molecular structure of the sample [23].

5. Conclusion

In conclusion, a specific configuration of fast spectroscopic imaging has been developed with the use of a pair of properly chosen narrow-band filters for each studied species in a laser-induced plasma. An image processing software specifically developed in this work allows extracting the emission image of a given specie, elemental or molecular, in the plasma. Advanced image treatments were applied to images, such as the Gaussian smoothing, the symmetrization and the 2-D Abel inversion. The use of an ICCD camera provides high temporal resolution in the range of ns. The efficiency of the technique for plasma diagnostics has been demonstrated especially for short delays after the impact of laser pulse on the sample, when a strong continuum emission is expected from the plasma. The description of the distribution of different species in the plasma provided by the differential imaging technique has been moreover validated by space-resolved emission spectroscopy. Its

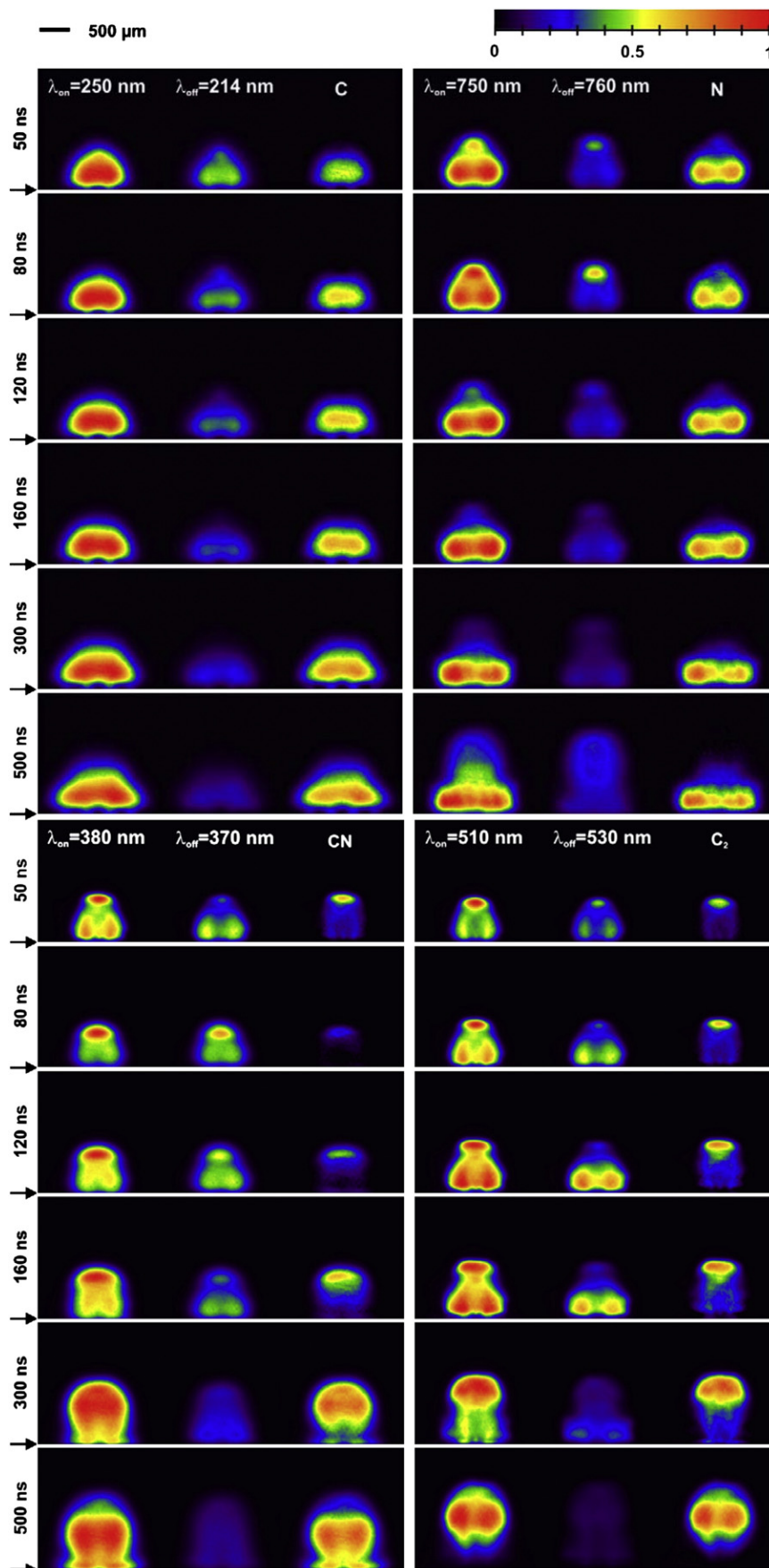


Fig. 8. Raw images and differential images obtained for C, N, CN and C₂ in the plasma generated from a PE sample. The arrows indicate the position of the sample surface.

application for monitoring the evolution of the atomic and the molecular species in the plasma induced from a polymer sample has been demonstrated. The existence of molecular species in the plasma, such as CN and C₂, has been observed at very short delays after the plasma initiation. Finally, a space segregation of the different species inside of a plasma has been clearly observed.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support from ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie).

References

- [1] David A. Cremers, Leon J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley & Sons, London, 2006.
- [2] Vincent Juvé, Richard Portelli, Myriam Boueri, Matthieu Baudelet, Jin Yu, Space-resolved analysis of trace elements in fresh vegetables using ultraviolet nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1047–1053.
- [3] Matthieu Baudelet, Jin Yu, Myriam Bossu, Julien Jovelet, Jean-Pierre Wolf, Tanguy Amodeo, Emeric Fréjafon, Patrick Laloi, Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 8 (2006) 163903.
- [4] Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, L.J. Zheng, H.P. Zeng, M. Bar-Matthews, A. Ayalon, G. Panczer, J. Yu, Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 707–714.
- [5] R. Bruder, D. L'Hermite, A. Semerok, L. Salmon, V. Detalle, Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 1590–1596.
- [6] S. Duchêne, V. Detalle, R. Bruder, J.B. Sirven, Chemometrics and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) analyses for identification of wall paintings pigments, Curr. Anal. Chem. 6 (2010) 60–65.
- [7] Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, X.S. Bai, L.J. Zheng, H.P. Zeng, J. Yu, Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: interplay with the ambient gas, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 896–907.
- [8] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, E. Tognoni, Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated laser-induced breakdown spectroscopy measurements, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 980–987.
- [9] Q. Ma, V. Motto-Ros, F. Laye, J. Yu, W. Lei, X. Bai, L. Zheng, H. Zeng, Ultraviolet versus infrared: effects of ablation laser wavelength on the expansion of laser-induced plasma into one-atmosphere argon gas, J. Appl. Phys. 111 (2012) 053301.
- [10] C. Aragon, F. Penalba, J.A. Aguilera, Spatial characterization of laser-induced plasmas: distributions of neutral atom and ion densities, Appl. Phys. A 79 (2004) 1145–1148.
- [11] M. Cirisan, J.M. Jouvard, L. Lavis, L. Hallo, R. Oltra, Laser plasma plume structure and dynamics in the ambient air: the early stage of expansion, J. Appl. Phys. 109 (2011) 103301.
- [12] B. Wu, Y.C. Shin, H. Pakhal, N.M. Laurendeau, R.P. Lucht, B. Wu, Y.C. Shin, H. Pakhal, N.M. Laurendeau, R.P. Lucht, Phys. Rev. E 76 (2007) 026405.
- [13] S. Amoruso, A. Sambri, X. Wang, Plume expansion dynamics during laser ablation of manganates in oxygen atmosphere, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 7696–7701.
- [14] M.A. Cappelli, P.H. Paul, R.K. Hanson, Laser induced fluorescence imaging of laser ablated barium, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1715.
- [15] A. Gupta, B. Braren, K.G. Casey, B.W. Hussey, R. Kelly, Direct imaging of the fragments produced during excimer laser ablation of YBa₂Cu₃O₇, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1302.
- [16] D.B. Geoghegan, Imaging and blackbody emission spectra of particulates generated in the KrF-laser ablation of BN and YBa₂Cu₃O_{7-x}, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1463.
- [17] I. Schechter, V. Bulatov, Plasma morphology, In: in: A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, 2006, pp. 40–121.
- [18] V. Bulatov, L. Xu, I. Schechter, Spectroscopic imaging of laser-induced plasma, Anal. Chem. 68 (1996) 2966–2973.
- [19] K.F. Al-Shboul, S.S. Harilal, A. Hassanein, M. Polek, Dynamics of C₂ formation in laser-produced carbon plasma in helium environment, J. Appl. Phys. 109 (2011) 053302.
- [20] O.H. Nestor, H.N. Olsen, Numerical methods for reducing line and surface probe data, SIAM Rev. 2 (1960) 200–207.
- [21] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, P. Laloi, Femtosecond time resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: a comparison to the nanosecond regime, J. Appl. Phys. 99 (2006) 084701.
- [22] M. Baudelet, M. Boueri, J. Yu, S.S. Mao, V. Piscitelli, X. Mao, R.E. Russo, Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 1329–1334.
- [23] S. Grégoire, V. Motto-Ros, Q.L. Ma, W.Q. Lei, X.C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, J. Yu, Correlation between native bonds in a polymeric material and molecular emissions from the laser induced plasma observed with time- and space-resolutions, Spectrochim. Acta Part B 74–75 (2012) 31–37.



ETUDE ET OPTIMISATION DE LA METHODE LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY) POUR L'IDENTIFICATION DE MATERIAUX ORGANIQUES APPLIQUEE AU RECYCLAGE DES PLASTIQUES ET A LA CONSERVATION DU PATRIMOINE

Résumé

La LIBS est une technique d'analyse élémentaire dont la rapidité d'exécution et la portabilité en font une technique idéale pour l'analyse des matériaux sur site. Elle a déjà largement fait ses preuves dans le cadre de l'analyse de matériaux inorganiques. La problématique de l'identification des matériaux organiques reste cependant largement débattue.

Ce travail de thèse s'oriente autour de trois grands axes d'études

- L'utilisation de traitements de données tels que la chimiométrie pour établir un protocole de traitements optimal visant à la discrimination des polymères dans le cadre du tri des plastiques. Un protocole optimisé a pu être avancé en UV et en IR.
- L'identification des matières organiques utilisées en peinture murale (liants, adhésifs et consolidants) a pu être réalisée sur des échantillons de peinture de référence. Les traitements de données utilisés précédemment ont pu être appliqués sur ces échantillons présentant une matrice majoritairement inorganique.
- La compréhension des procédés de formation des molécules diatomiques dans le plasma pour améliorer leur utilisation et ainsi optimiser la discrimination des matériaux organiques sur la base du signal moléculaire en LIBS. Le développement d'un système d'imagerie a permis de suivre le comportement spatio-temporel des espèces atomiques et moléculaires dans le plasma sous régimes UV et IR. Une hypothèse de formation des molécules sous ablation UV et IR a pu être établie.

Mots-clés : LIBS, matériaux organiques, peintures murales, plastiques, signaux moléculaires

Abstract

LIBS is an analytical technique usable on-site because of its speed and its transportability. It has already been used many times for the characterization of inorganic materials. The problematic of organic materials identification is still a subject of many researches.

This PhD work has been based on three studies;

- The use of data treatments like chemometric tools in order to establish a treatment protocol for the discrimination of polymers. An optimized protocol was validated for UV and IR impulsions.
- The identification of organic materials used on mural paintings (binders, adhesives and consolidants) was realized on several reference samples. The data treatments used previously were successfully applied on those samples whose nature is mostly inorganic.
- The comprehension of the process of formation of diatomic molecules in order to optimize the discrimination of organic materials based on molecular signals obtained by LIBS. A system was developed for the imagery of laser-induced plasmas to detect the spatio-temporal behavior of atomic and molecular species under UV and IR ablation. A hypothesis about their formation in the plasmas was advanced.

Key-words : LIBS, organic materials, mural paintings, plastics, molecular signals