

Analyse et identification de peintures aérosols

Stéphane Milet, Magali Bertrand, Richard Gosse, Antoine Devémy et Bruno Espanet

Résumé Des dégradations volontaires sont fréquemment commises au moyen de peintures aérosols (tags, profanations de tombes, revendications de groupuscules...). Les preuves échantillonnées sur les sites ainsi marqués sont traitées au Département Véhicules de l'IRCGN qui a développé un ensemble de méthodes fines appliquées aux peintures aérosols à des fins de comparaison et d'identification. Une même peinture aérosol peut provenir de fabricants ou de distributeurs sous différentes références. La principale méthode employée est la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par transmission (IRTF). L'analyse de différentes peintures aérosols fournies par les fabricants et leurs distributeurs a permis de créer une base de données, désormais mise en œuvre chaque fois que l'analyse d'un cas réel est requise pour les besoins d'une enquête. Une seconde méthode d'analyse, la microfluorescence X, complète les résultats de l'analyse par IRTF. Dans certaines circonstances, d'autres méthodes telles la spectrométrie Raman et le couplage de la pyrolyse/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse sont parfois mises en œuvre.

Mots-clés **Criminalistique, peintures aérosols, spectrométrie infrarouge, base de données, microfluorescence X.**

Abstract **Analysis and identification of spray paints**
Acts of degradation are frequently committed using spray paints (tags, desecration...). Paint fragments sampled on the crime scene are analyzed on the site of the Vehicle Department of the IRCGN. This forensic laboratory has developed several analytical methods for the identification and comparison of spray paints marketed in France. A same spray paint formulation may come from manufacturers or distributors under different commercial names. The main technique is Fourier transform infrared transmission spectroscopy (FTIR). A database of spray paints was created based on results from various spray paints either supplied by manufacturers and distributors, or directly purchased. FTIR is frequently supplemented with X-ray microfluorescence spectroscopy (XRF), and to a lesser extent by Raman spectroscopy or pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry coupling.

Keywords **Forensic science, spray paints, Fourier transform infrared transmission spectroscopy (FTIR), databases, X-ray microfluorescence spectroscopy (XRF).**

Dans certaines circonstances criminelles, des taches de peintures sont retrouvées sur une scène de crime et sont susceptibles de constituer des preuves dans l'enquête qui est ensuite menée. Des véhicules sont parfois identifiés après analyse par spectrométrie infrarouge [1], à partir des traces de peinture retrouvées sur des carrosseries, sur des débris provenant d'un véhicule, sur des vêtements de victime ou sur du mobilier urbain. Il peut aussi s'agir de dégradations criminelles commises au moyen de peintures aérosols : murs tagués, tombes profanées (figure 1). Après avoir été prélevés sur la scène de crime et mis sous scellés, les échantillons sont analysés et caractérisés par l'Unité d'expertise Identification chimique de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN).

Après avoir rappelé les principales caractéristiques chimiques des peintures aérosols et les techniques employées au laboratoire pour les étudier, nous verrons que les résultats de ces analyses ont servi à constituer une base de données spectrales, utilisée dans des cas réels où l'expertise d'éléments d'enquête a été requise.

Principales caractéristiques des peintures

Une peinture est une substance plastique fluide qui, lorsqu'elle a été appliquée sur des matériaux dits subjectiles, forme après séchage un revêtement solide et adhérent [2]. Cet enrobage donne au support des qualités particulières de



Figure 1 - Profanation de tombes musulmanes au cimetière militaire Notre-Dame-de-Lorette près d'Arras, le 8 avril 2008.

protection et de présentation. Il n'y a pas de grandes différences entre les peintures de carrosseries automobiles [1] et celles des bombes aérosols. Les formulations des peintures classiquement produites de manière industrielle sont variées et parfois très complexes, mais leurs principaux composants peuvent être classés en différentes catégories :

- Le **liant** (ou **résine**) est le composé le plus important en volume. Il assure les propriétés mécaniques, la cohésion de l'ensemble des constituants et l'adhésion au subjectile. Les

Dénominations des peintures aérosols**selon la nature chimique de leurs liants (ou résines)**

Acrylique
 Acrylique - Silicone
 Acrylique - Styrène
 Acrylique - Styrène - Silicone
 Acrylique - Nitrocellulose - Styrène
 Alkyde orthophtalique
 Alkyde orthophtalique - Nitrocellulose
 Alkyde orthophtalique - Nitrocellulose - Mélatamine
 Alkyde orthophtalique - Silicone - Mélatamine
 Silicone

peintures sont habituellement classées selon une dénomination dérivée de la nature chimique du liant (voir encadré).

- Les **pigments** sont de fines particules solides, pratiquement insolubles dans le liant. Leurs propriétés optiques confèrent à la peinture non seulement sa couleur, mais aussi son pouvoir couvrant et opacifiant, tout en assurant un rôle de protection et de décoration. Leurs formules chimiques peuvent être de nature minérale ou organique.
- Les **colorants** naturels ou synthétiques communiquent la couleur recherchée au produit dans lequel ils sont dissous, la solubilité étant la propriété qui les distingue des pigments.
- Les **charges** n'ont qu'un faible pouvoir colorant et opacifiant, mais elles améliorent l'adhérence de la peinture sur le support. Étant moins onéreuses que les pigments, elles diminuent le prix de revient des peintures.
- Les **solvants** sont des liquides volatils ajoutés à la peinture pour permettre sa fabrication. Ils rendent également fluide et homogène le film déposé, et facilitent ainsi son application. Les solvants sont éliminés totalement par évaporation pendant le séchage.
- Contrairement aux solvants, les **plastifiants** sont des solvants non volatils, qui confèrent aux films des propriétés durables de flexibilité, de souplesse après évaporation du solvant. Sans plastifiants, les films deviendraient cassants et friables.
- Les **additifs** sont des substances de nature minérale ou organique ajoutées en petites quantités afin d'améliorer ou de modifier une ou plusieurs propriétés.

Cas particulier des peintures aérosols

Ce nom n'est pas lié à la formulation des peintures, mais à leur méthode d'application, plus précisément au contenant servant à les appliquer. Communément désigné par le terme « aérosols », il serait plus exact de parler de « générateur d'aérosols » (figure 2). Ce récipient maintenu sous pression contient la peinture et un gaz ou un mélange de gaz propulseur (gaz liquéfié ou comprimé). Une pression sur le diffuseur ouvre la valve. Le gaz propulseur sous pression fait remonter la solution de produit actif par le tube plongeur vers l'orifice du diffuseur, où elle est expulsée sous forme de gouttelettes en même temps que le gaz propulseur en direction du support sur lequel elle forme une application monocouche. Cette dernière caractéristique est particulière aux peintures aérosols qui se distinguent des peintures de véhicules souvent constituées de trois ou quatre couches.

Création d'une base de données de peintures aérosols

Les situations requérant l'expertise au laboratoire de traces de peintures aérosols sont très nombreuses, comme par exemple : comparer un graffiti sur un mur ou une tombe

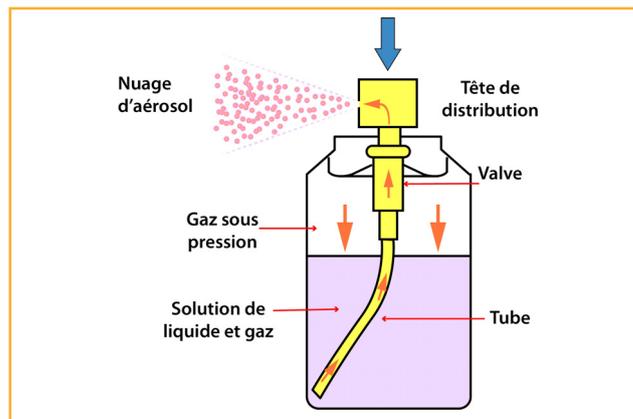


Figure 2 - Schéma d'un générateur d'aérosols destiné à diffuser des peintures.



Figure 3 - Lames de verre supportant des peintures aérosols.

et le contenu d'une bombe aérosol retrouvée ; comparer des tags commis à différents endroits ; rechercher une correspondance entre le contenu d'une bombe aérosol ou le prélèvement d'un tag et des traces sur un vêtement. Il peut également s'agir d'identifier le fabricant ou le distributeur de la marque de l'aérosol utilisé.

La principale méthode d'analyse des peintures est la microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) par transmission [3-4], qui permet d'obtenir un résultat rapide sur des échantillons, souvent de petites tailles (inférieures au mm²). Pour cette raison, le spectromètre infrarouge est couplé à un microscope infrarouge pour réunir de bonnes conditions. Les absorptions dans le moyen infrarouge ($\lambda = 2,5$ à 25 μm) permettent notamment de déterminer les particularités de structure dans le cas d'un produit unique et d'identifier certains composants d'un mélange [5-7].

Les nombreux cas traités au laboratoire ont fourni les éléments permettant de constituer une base de données de peintures aérosols de référence. Les peintures répertoriées ont soit été fournies par les fabricants ou distributeurs, soit directement achetées en droguerie ou magasin de bricolage.

Préparation et analyse de l'échantillon

Les peintures aérosols devant être incrémentées dans la base de données sont préalablement pulvérisées sur des lames de verre préalablement nettoyées à l'éthanol. Après séchage à l'étuve (1 h à 100 °C) (figure 3), un échantillon de peinture aérosol est prélevé à l'aide d'un scalpel, observé sous loupe binoculaire, puis analysé dans le microscope IR en mode transmission avec pour référence le diamant.

Les résultats des divers prélèvements traités au laboratoire ont été regroupés dans deux bases de données distinctes :

Figure 4 shows a physical data entry form. The 'MARQUE' field is set to 'DUPLI-COLOR'. The 'DISTRIBUTEUR' and 'FABRIQUANT' fields are both 'MOTIP DUPLI'. The 'COULEUR' is 'NOIR', 'EFFET' is 'Solid', and 'ASPECT' is 'Brillant'. The 'FAMILLE' is 'COLOR SPRAY'. A note in the bottom right corner reads: 'Noir Brillant P&L 9005', 'Boîte: régime de', 'décembre 2010 - N° de', 'lot : 44/10'.

Figure 4 - Une fiche de la base de données « Physique ».

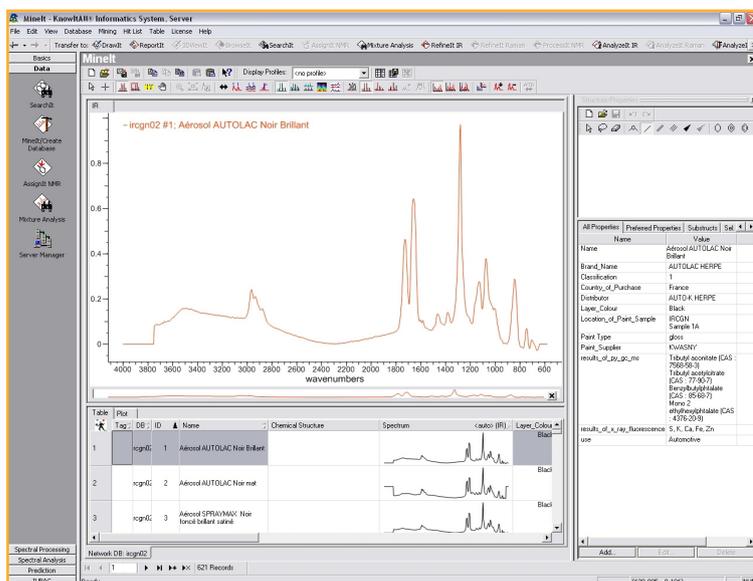


Figure 5 - Une fiche de la base de données « Analytique ».

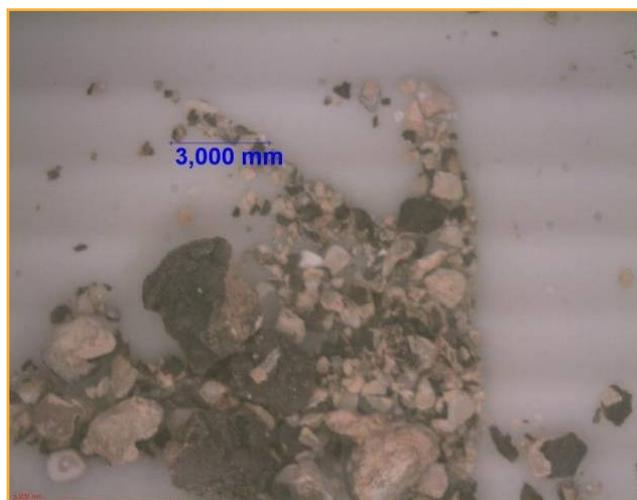


Figure 6 - Exemple d'échantillon occasionnant des difficultés de prélèvement.

- une base de données « Physique » (codée en php/mysql), qui regroupe les différentes informations disponibles sur une peinture aérosol donnée (fabricant, distributeur, marque, famille, teinte, date de l'incrémentation, etc.) (figure 4) ;
- une base de données « Analytique » (au format du logiciel KnowItAll, Biorad), dans laquelle sont enregistrés les spectres infrarouges de ces peintures (figure 5).

Le logiciel permet d'effectuer une recherche en utilisant une ou plusieurs techniques analytiques (spectrométrie infrarouge, spectrométrie RAMAN...) et emploi des mots-clés présents dans des champs associés à chaque donnée analytique.

Identification d'une peinture aérosol sur des échantillons réels

Dans les cas réels, des difficultés sont parfois rencontrées dès l'échantillonnage sur la scène de crime : faibles quantités de peinture à analyser, échantillons de peinture fortement adsorbés ou pollués par le support mural selon sa nature (crépi, revêtement mural, etc.). Il peut en résulter un échantillon de peinture pollué, voire impossible à prélever de manière sélective (figure 6).

Après avoir transféré des échantillons au laboratoire de l'IRCGN, une fine pellicule solide de peinture est généralement prélevée par simple grattage à l'aide d'un scalpel, d'une pointe ou d'une pince sous loupe binoculaire.

Pour des cas rendus difficiles par la nature du support, une dissolution du carbonate de calcium des supports muraux par l'acide chlorhydrique à 10 % est réalisée (méthode inspirée du protocole utilisé par l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC) à Bruxelles). La solution acide dissout facilement les supports calcaires sur lesquels ont été pulvérisées les différentes peintures aérosols. Cette méthode peut endommager les peintures contenant des résines de silicones ou des pigments métalliques, mais elle est efficace et précise pour toutes les autres peintures aérosols testées.

Le prélèvement de traces de peintures aérosols sur des vêtements est effectué directement sous loupe binoculaire si elles sont visibles (figure 7). Sinon, on tamponne les zones présentant la plus forte densité de gouttelettes à l'aide de supports en gélatine blancs ou noirs [8].

Les particules de peinture ainsi prélevées sont ensuite analysées au moyen des appareillages et des protocoles opératoires identiques à ceux ayant servi à incrémenter la base de données.

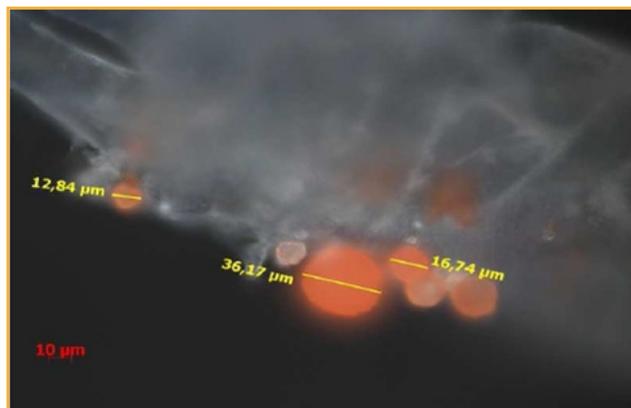


Figure 7 - Observation de particules de peinture aérosol sur un vêtement en microscopie optique (grossissement x 500).

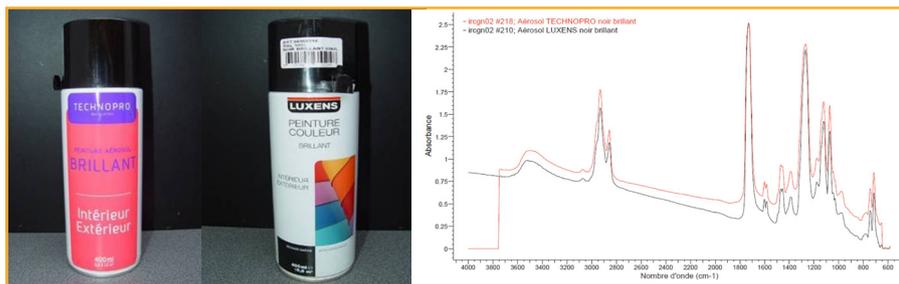


Figure 8 - Cas de deux peintures aérosols d'un même fabricant (COLORPACK), commercialisées sous des marques différentes et qui donnent les mêmes spectres infrarouges.

Les différentes résines présentes dans les peintures aérosols (voir encadré p. 48) permettent d'identifier certaines marques. Cependant, certaines d'entre elles peuvent être communes à plusieurs marques d'un même fabricant, voire à plusieurs fabricants (figure 8). Il devient alors délicat ou impossible d'identifier ces peintures uniquement au moyen de la spectrométrie infrarouge.

Méthodes d'analyse complémentaires

Pour lever certaines ambiguïtés après l'analyse par spectrométrie infrarouge, des techniques d'analyse complémentaires sont mises en œuvre. Ainsi, l'aspect de la peinture aérosol utilisée, par exemple le type brillant ou satiné/mat, peut être révélé au moyen de la microfluorescence X, en s'appuyant sur la réponse du silicium (figure 9). Cette technique occupe le deuxième rang en importance parmi les méthodes mises en œuvre au département Véhicules de l'IRCGN.

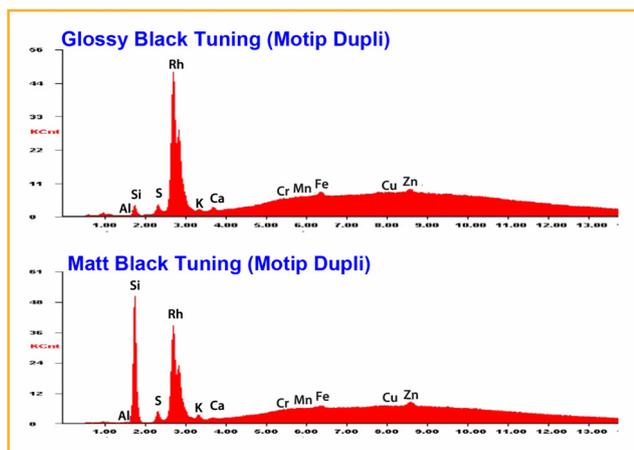


Figure 9 - Analyses par microfluorescence X d'une peinture aérosol brillante (glossy) et d'une peinture aérosol mate (matt). La différence de réponse du pic du silicium distingue les deux peintures.

De manière plus sporadique, d'autres méthodes viennent compléter la panoplie de celles qui sont disponibles au laboratoire. Pour comparer entre elles les peintures aérosols, par exemple celle prélevée sur des tags avec celle d'une bombe suspectée, leurs différences de colorants peuvent être mis en évidence par spectrométrie Raman. Enfin, les résines et les additifs sont parfois révélés au moyen du couplage pyrolyse/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (Py/GC/MS).

Exemple d'application

Le cas d'une revendication nationaliste taguée sur un mur en Corse (la date et le lieu exact ne peuvent être cités) est un exemple de dossier récent traité au moyen des méthodes décrites précédemment (figure 10). L'analyse de la peinture a permis d'identifier la teinte commerciale (noir mat) et le lieu du point de vente (un magasin d'une grande chaîne de bricolage), mais n'a pas permis l'interpellation des auteurs. La peinture a été entrée dans la base de données pour des rapprochements avec d'autres affaires du même type, antérieures et ultérieures. L'analyse des peintures aérosols permet ainsi de faire le lien entre différentes affaires sur l'ensemble de l'île.



Figure 10 - Revendication nationaliste en Corse taguée sur un mur au moyen d'une bombe de peinture aérosol.

Conclusion

Il est aujourd'hui possible d'identifier certains constituants entrant dans la composition d'une peinture aérosol, ainsi que les détails de son origine tels la marque, le distributeur, le fabricant, voire une bombe précise, grâce aux méthodes modernes de chimie analytique, notamment la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par transmission et la microfluorescence X. Les résultats viennent enrichir la base de données constituée par le département Véhicules de l'IRCGN. Ils apportent des renseignements importants dans le cadre d'enquêtes judiciaires concernant des tags, des dégradations, des profanations de tombes ou des revendications d'attentats.

Références

- [1] Marion P., Un fichage chimique inattendu : l'analyse des peintures automobiles, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 85.
- [2] Grandou P., Pastor P., *Peintures et vernis. Les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants*, Hermann, 1966.
- [3] Michael Hollas J., *Spectroscopie - Cours et exercices*, Dunod, 1998.
- [4] Rouessac F., Rouessac A., *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, 2004.

- [5] Govaert F., De Roy G., Decruyenaere B., Ziernicki D., Analysis of black spray paints by Fourier transform infrared spectrometry, X-ray fluorescence and visible microscopy, *Problems of Forensic Sciences*, **2001**, XLVII, p. 333.
- [6] Buzzini P., Massonnet G., A market study of green spray paints by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, *Science & Justice*, **2004**, 44, p. 123.
- [7] Govaert F., Bernard M., Discriminating red spray paints by optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray fluorescence, *Forensic Science Int.*, **2004**, 140, p. 61.
- [8] Krausher C.D.J., Characteristics of aerosol paint transfer and dispersal, *Canadian Society of Forensic Science Journal*, **1994**, 27, p. 125.



S. Milet



M. Bertrand



R. Gosse



B. Espanet



A. Devémy

Stéphane Milet (*auteur correspondant*) est chef du département Véhicules de l'Institut de recherche criminelle de la Gendarmerie nationale*. **Magali Bertrand** (*auteur correspondant*) est chef de l'Unité d'expertise Identification Chimique du département Véhicules*. **Richard Gosse** et **Bruno Espanet** sont experts et **Antoine Devémy** est officier criminalistique dans cette Unité.

* Département Véhicules (VHC), Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN), F-93111, Rosny-sous-Bois.
Courriels : stephane.milet@gendarmerie.interieur.gouv.fr, magali.bertrand@gendarmerie.interieur.gouv.fr

ChemistryViews

Videos
& Blogs

News &
Articles

Alerts &
Events

Join – register – benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy – fast – exciting
updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:

www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc
Europe

WILEY-VCH