

# Un fichage chimique inattendu : l'analyse des peintures automobiles

Philippe Marion

## Résumé

En France, d'après les statistiques officielles du Ministère de l'Intérieur, on dénombre annuellement plus de 100 000 délits de fuite après accident (135 147 en 2008), soit environ 25 % des délits routiers constatés, ce qui représente la deuxième source de délits après la conduite sous l'emprise de l'alcool. Afin d'identifier le véhicule en fuite, les sections Physique-Chimie des laboratoires de police scientifique de l'INPS (Institut National de Police Scientifique) utilisent différentes techniques d'analyse chimique, comme la spectrométrie infrarouge. Après analyses, les résultats sont comparés avec ceux obtenus pour des véhicules automobiles présents dans la base de données sur les peintures automobiles. Cette base de données est issue d'une collaboration fructueuse qui débuta au milieu des années 1990 entre différents laboratoires de police scientifiques européens. La mise en œuvre de ce « fichage chimique » des peintures automobiles se révèle être une aide précieuse dans la « manifestation de la vérité ».

## Mots-clés

**Base de données, spectrométrie infrarouge, peintures automobiles, fichage chimique.**

## Abstract

**An unexpected chemical recording information: the analysis of the automotive paints**

In France, according to the official statistics of the Home Office, we count in full year more than 100.000 hit-and-run car offences after accident (135.147 in 2008), that is approximately 25% of the noticed road offences, representing the second source of offences after the driving under the influence of alcohol. To identify the runaway vehicle, the Physics-Chemistry sections of the French laboratories of scientific police of the INPS (National Institute of Scientific Police) use various techniques of chemical analysis, as the infrared spectrometry. After analyses, the results are compared with those obtained for present motor vehicles in database of the automotive paints. This database arises from a fruitful collaboration which began in the middle of 1990s, between various European scientific laboratories of police. The implement of this "chemical recording information" on the automotive paints is proving to be of a precious help in the "demonstration of the truth".

## Keywords

**Databases, infrared spectrometry, automotives paints, chemical recording.**

Les sections Physique-Chimie des laboratoires de police scientifique de l'I.N.P.S (Institut National de Police Scientifique) ont pour rôle de procéder, à la demande d'un gendarme, d'un policier ou d'un magistrat du parquet, à l'examen et l'analyse de diverses substances parmi lesquelles figurent les peintures. Ces peintures peuvent avoir différentes origines : éclats de peintures automobiles découverts après un délit de fuite, inscriptions réalisées à l'aide de bombes de peintures, traces d'outils relevées lors de cambriolages...

Cet article est consacré aux peintures automobiles. Nous verrons que par l'utilisation de la spectrométrie infrarouge et d'une base de données, un éclat de peinture retrouvé sur une scène d'accident de la circulation avec délit de fuite peut permettre l'identification de la (ou les) marque(s), modèle(s) et couleur(s) du véhicule susceptible d'être incriminé.

L'utilisation de techniques analytiques complémentaires (examen optique, spectrométrie Raman, microspectrophotométrie, pyrolyse/GC/MS, analyse élémentaire) pourra ensuite permettre une comparaison de l'éclat de peinture avec celui du véhicule automobile suspecté. En effet, la caractérisation d'une peinture, automobile ou non, ne peut être réalisée qu'à l'aide de plusieurs techniques analytiques, chacune d'elle apportant une discrimination supplémentaire.

Cependant, durant toutes ces opérations d'analyses, les personnels des sections Physique-Chimie doivent tenir



compte de la taille, souvent microscopique, des échantillons de peinture et garder à l'esprit l'obligation juridique de sauvegarder une partie de l'échantillon pour une analyse ultérieure en contre-expertise.

## Les peintures

En préambule, il convient de décrire succinctement les principaux composants d'une peinture et d'introduire quelques définitions.

## Définitions et composition

• **Les liants (ou résines)** sont des substances macromoléculaires qui permettent l'étalement de la peinture en films continus et qui servent de support aux pigments. Les films (ou feuil) résultant de l'étalement d'une peinture peuvent se former à partir du liant par plusieurs processus chimiques : évaporation des solvants, oxydation du liant, action de la chaleur ou d'un catalyseur sur le liant, réaction chimique entre deux constituants du liant. Il existe différents types de liants :

- **les résines naturelles** : le caoutchouc et ses dérivés fournissant des films ininflammables et résistant aux acides et aux bases ;
- **les résines époxydiques**, conférant des propriétés de forte adhérence et de grande souplesse. Les applications sont très diverses telles que les colles industrielles, les peintures pour la marine, l'anticorrosion industrielle... ;
- **les résines alkydes ou glycérophtaliques** ; suivant le pourcentage pondéral d'huile présent dans la résine, les applications varient : peintures à brillance élevée et de bonne tenue à l'eau pour le bâtiment (+ 55 % d'huile), à la corrosion (30 à 40 % d'huile). Ces résines peuvent être modifiées pour leur conférer des propriétés supplémentaires : les alkydes uréthanes pour améliorer le séchage et le durcissement, les alkydes modifiées styrène pour un séchage très rapide... ;
- **les silicones**, conférant aux peintures de la tenue au vieillissement, une bonne stabilité thermique et une capacité d'isolation excellente ;
- **les copolymères de styrène-butadiène – acrylique ou vinylique**, présentant une bonne résistance à l'abrasion, à la lumière et à la chaleur ;
- **les peintures à base de polyuréthane**, possédant d'excellentes propriétés mécaniques, d'adhérence sur tous supports, de résistivité aux intempéries naturelles.
- **Les pigments ou colorants** dont les caractéristiques sont :
  - **la couleur** : ils absorbent complètement ou sélectivement différentes longueurs d'onde du spectre visible ;
  - **le pouvoir opacifiant**, qui permet au revêtement de masquer la surface couverte ;
  - **la granulométrie**, pour une harmonieuse répartition des différentes dimensions, ce qui permet un meilleur tassement des particules pigmentaires et favorise certaines qualités du revêtement ;
  - **la facilité de dispersion** dans le liant.
- **Les solvants** sont des composés organiques volatils capables de dissoudre les liants pour faciliter le mélange liant/pigment et l'étalement. Le solvant est totalement éliminé par évaporation pendant le séchage.
- **Les plastifiants** sont des polymères non volatils utilisés en petites quantités dans la composition des peintures et vernis dans le but de conférer une certaine souplesse au film.
- **Les adjuvants** dont on compte trois types :
  - **les siccatifs** (ou catalyseurs d'oxydation), qui comportent une double liaison conjuguée pour fixer l'oxygène de l'air ; ils transforment donc l'huile liquide en film solide par oxy-polymérisation ;
  - **les surfactifs**, qui permettent de simplifier les phénomènes de mouillage, d'émulsion et d'adhérence par leur constitution ;
  - **les additifs** : fongicides, agents anti-peaux (pour que la surface de la peinture ne sèche pas dans le récipient), agents épaississants (pour éviter les coulures).

• **Les charges** sont des substances de faible pouvoir colorant et de faible pouvoir opacifiant incorporées aux peintures pour des raisons techniques particulières ou économiques. Elles ont une influence sur la perméabilité, la souplesse, la brillance et la résistance à l'usure, au feu, aux intempéries... de la peinture.

### Cas particulier : les peintures automobiles

Les peintures automobiles sont généralement composées de plusieurs couches successives :

- une couche primaire appelée « **first primer** », qui est appliquée directement sur le support métallique. Elle a un rôle important dans l'anti-corrosion en raison de sa pigmentation ;
- une couche d'apprêt appelée « **primer surfacer** », qui est appliquée pour renforcer l'action anti-corrosion du primer ;
- une couche de teinte appelée « **effect basecoat** » ou « **solid basecoat** », correspondant respectivement à une peinture à effet (métallisée par exemple) ou à une peinture mate. Cette couche donne la couleur et l'aspect du véhicule en raison de sa pigmentation ;
- une couche de vernis appelée « **clearcoat** », qui fournit une imperméabilité aux agents extérieurs. Dans le cas de certaines peintures mates, cette couche n'existe pas.

Dans le cas d'une peinture à effet ou d'une peinture mate sur support métallique, il y a généralement quatre couches de peinture sur un véhicule en sortie d'usine (la figure 1a précise les caractéristiques d'une telle peinture). Le nombre de couches de peinture peut être supérieur à quatre, c'est le cas des véhicules haut de gamme et ceux ayant été repeints en usine suite à des problèmes techniques. Ceux-ci peuvent alors comporter plusieurs vernis et plusieurs couches de couleurs et de compositions chimiques différentes.

Les véhicules automobiles présentent aujourd'hui de nombreuses parties plastiques peintes (rétroviseur, pare-chocs, ailes...). Le système de peinture appliqué sur ces zones est différent du précédent (voir figure 1b).

Pour des raisons de fabrication, la couche primaire appliquée sur les supports plastiques est très fine. De manière générale, cette couche n'est pas analysée et ne figure pas dans la base de données des peintures automobiles.

### Identification d'un véhicule automobile après un délit de fuite

L'identification d'un échantillon de peinture automobile peut s'avérer très important dans le cadre d'un accident de la circulation avec délit de fuite, permettant de « cibler » un

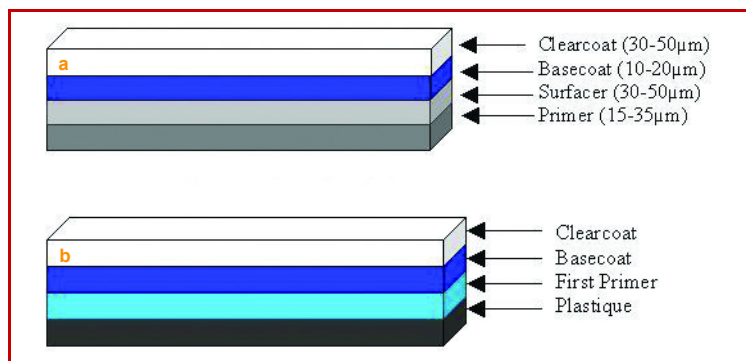


Figure 1 - Peinture (a) à quatre couches (effet ou mate) et (b) pour support plastique.

type de véhicule. Cette identification ne peut être effectuée sans avoir recours à une base de données exhaustive et comportant des échantillons de peinture automobiles provenant, non pas seulement de constructeurs automobiles français, mais d'une collection la plus complète possible des véhicules en circulation sur un continent.

Les laboratoires de police scientifique de l'INPS et de l'IRCGN (Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale) ont accès à cette base de données, permettant ainsi aux experts de ces instituts de pouvoir identifier la marque, le modèle et la couleur d'un véhicule automobile à partir d'un éclat de peinture, c'est-à-dire un échantillon comportant l'ensemble des couches de peintures présentes sur un véhicule automobile.

Pour utiliser cette base de données, les échantillons de peintures automobiles doivent d'abord être analysés par spectrométrie infrarouge, technique analytique commune à l'ensemble des laboratoires de police scientifique européens.

### Analyse par microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une technique couramment utilisée dans les laboratoires de police scientifique. En effet, cette analyse spectrale permet un résultat rapide et surtout sans destruction de l'échantillon, ce qui est extrêmement important dans le domaine de la police scientifique ou les échantillons analysés peuvent être petits (taille inférieure au  $\text{mm}^2$ ).

Compte tenu de cette taille d'échantillon, le spectromètre infrarouge est généralement couplé à un microscope infrarouge pour permettre l'analyse des échantillons dans de bonnes conditions.

#### Principe

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'identification et de dosage basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1 000  $\mu\text{m}$ . On peut diviser cette bande spectrale en trois zones distinctes (figure 2) : le proche infrarouge de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$ , le moyen infrarouge de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ , et le lointain infrarouge au-delà de 25  $\mu\text{m}$ .

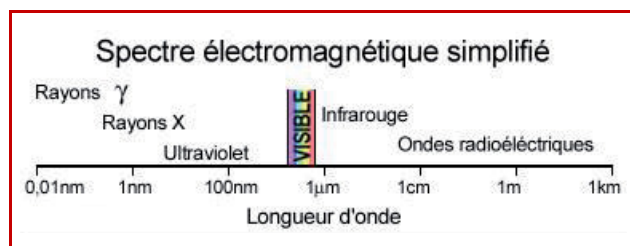


Figure 2 - Gamme spectrale.

Les absorptions dans le moyen infrarouge constituent une caractéristique permettant de déterminer des particularités de structure dans le cas d'un produit unique et d'identifier certains composants d'un mélange. En effet, les bandes d'absorption situées dans ce domaine spectral proviennent de l'interaction de la composante électrique des radiations incidentes avec les dipôles électriques des liaisons

chimiques non symétriques. Les liaisons non polaires sont transparentes à l'observation. Il existe donc une corrélation entre les positions des maxima d'absorption de certaines bandes et les fonctions organiques.

Dans un spectromètre dispersif à double faisceau, les radiations issues de la source viennent frapper une séparatrice (film de germanium sur une lame de KBr) dont la semi-transparence permet de générer deux faisceaux : l'un va sur un miroir fixe, l'autre sur un miroir mobile. Ces deux faisceaux sont ensuite recombinaés et traversent l'échantillon avant de frapper un détecteur qui fournit la mesure globale de l'intensité lumineuse reçue. Le dispositif séparatrice/miroirs (mobile et fixe) constitue l'interféromètre de Michelson (figure 3).

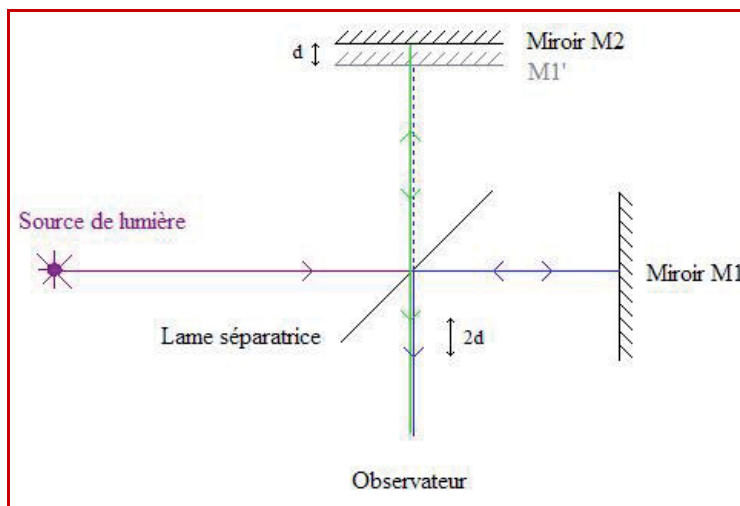


Figure 3 - Interféromètre de Michelson.

Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme,  $I = f(\delta)$ , où  $\delta$  représente la différence de marche entre les deux voies. Le traitement mathématique de ce signal (transformée de Fourier) permet d'obtenir la représentation classique du spectre infrarouge.

#### Manipulations

##### • Appareillage

- microscope infrarouge Continuum couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nexus, de marque Thermo Nicolet (ou équivalent) ;
- détecteur : MCT-A (mercure, cadmium, tellure) ; A indique le domaine spectral possible : 7 000 à 600  $\text{cm}^{-1}$  ;
- objectif : « infinity corrected » x 15 ou x 32 ;
- condenseur x 15 ou x 32 ;
- logiciel de mesure et de traitement de données : OMNIC (ou équivalent).

##### • Préparation de l'échantillon

Suivant la nature de l'échantillon de peinture (éclat, trace de frottement...), deux techniques de préparation peuvent être réalisées pour l'analyse de cette peinture :

- le prélèvement d'une particule de peinture par simple grattage à l'aide d'un scalpel, d'une pointe et d'une pince sous loupe binoculaire ;
- ou la réalisation d'une coupe microtomique ; il s'agit d'une coupe transversale de l'échantillon, réalisée à l'aide



Figure 4 - Section d'une coupe de peinture automobile.

d'un microtome (figure 4). L'échantillon, placé dans un support entre deux morceaux de polyamide, est découpé par le mouvement vertical alternatif de ce support face à une lame fixe. L'épaisseur de la coupe est généralement comprise entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ .

Afin d'obtenir une surface plane et fine, la particule de peinture ou la section transversale est placée entre les deux faces d'une cellule diamant qui sont pressées l'une contre l'autre par un système à vis (figure 5). Après enlèvement de la face supérieure, la cellule diamant est placée sous l'objectif du microscope infrarouge pour analyse.

• **Conditions opératoires** (utilisées par l'ensemble des laboratoires européens)

- microscope en mode transmission ;
- domaine spectral : 4 000-650  $\text{cm}^{-1}$  ;
- résolution : 4  $\text{cm}^{-1}$  ;
- nombre de scans : 64 ;
- référence : KBr ;

Tableau I - Pics d'absorption caractéristiques des résines et des matières minérales utilisées en peinture (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Résines							
Alkyde orthophtalique	1450	1380	1270	1130	1070	740	700
Acrylique polyméthacrylate	1450	1380	1250	1160			
Acrylique polyacrylate	1450	1380	1270	1240	1150	970	900
Nitrocellulose	1650	1280	840				
Époxy	1610	1510	1240	1180	830		
Mélamine	1550	815					
Styrène	1490	1450	760	700			
Pigments et additifs							
Silicate de magnésium (talc)			3670	1015	670	465	420
Silicate d'aluminium (kaolinite)			3690	3620	1035	1005	940
Sulfate de baryum			980	630	610		
Dioxyde de titane (rutile)			600	410			
Dioxyde de titane (anatase)			600	340			
Carbonate de calcium (calcite)			1445	870	712		



Figure 5 - Cellule diamant.

- fenêtre d'analyse : rectangulaire, de dimensions variables selon la taille de l'échantillon.

Une fois les dimensions de la fenêtre de mesure réglées à la taille de la particule, un spectre est acquis tout d'abord sur la face diamant (on obtient ainsi le « background » ou fond d'absorption), puis sur l'échantillon. Après soustraction automatique du fond d'absorption, on obtient le spectre infrarouge correspondant.

La taille de la fenêtre de mesure pouvant être faible (10  $\mu\text{m}^2$ ), chacune des couches de peinture présentes sur la section transversale de l'éclat peut être analysée.

Les principaux composés d'une peinture peuvent être identifiés grâce à leurs pics d'absorption. Deux principales familles de composés peuvent être identifiées : les résines organiques composant les peintures, et les matières minérales (additifs, pigments...).

Les caractéristiques spectrales de certains de ces composés sont rapportées dans le tableau I. Deux exemples de peintures automobiles sont décrits figure 6. Cette figure illustre la possibilité d'identifier certains des constituants d'une peinture automobile. Le spectre infrarouge de la première peinture (figure 6a) met en évidence les différents pics d'absorption d'une résine de type époxy (souvent utilisée pour la protection anti-corrosion) et de la kaolinite (employée comme matière de charge). Le spectre infrarouge de la seconde peinture (figure 6b) met en évidence les différents pics d'absorption d'une résine alkyde et du pigment ferrocyanure (appelé plus communément le bleu de Prusse).

## La base de données de peintures automobiles

La police scientifique française est aujourd'hui dotée d'une base de données informatiques permettant l'identification de traces de peintures automobiles sur des scènes de délits ou de crimes.

## La base de données EUCAP

En 1995, le Groupe Européen des Peintures (GEP) est créé dans le cadre de l'ENFSI (European



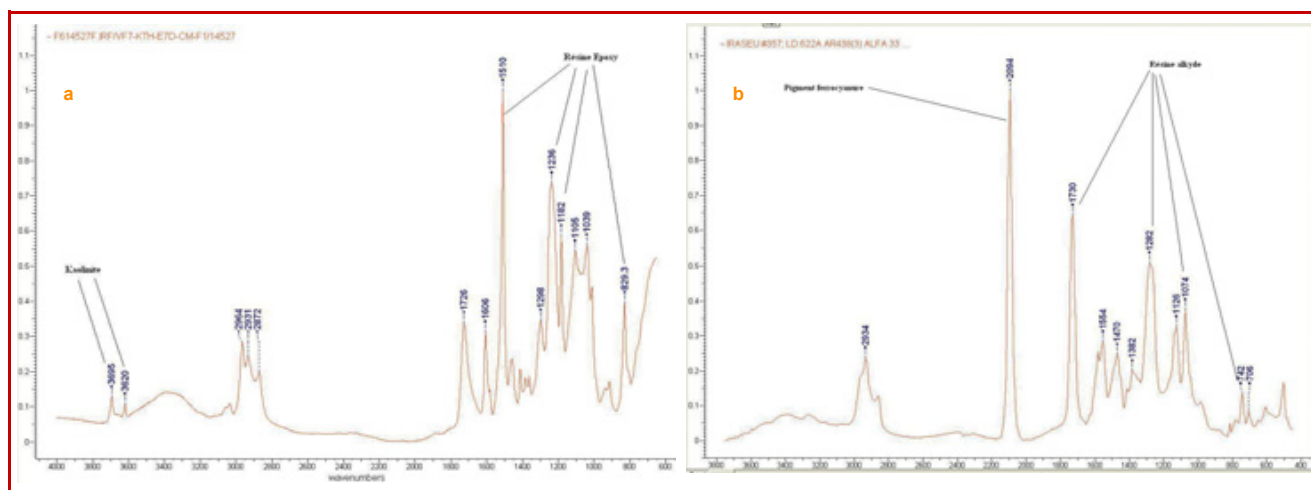


Figure 6 - (a) Citroën C5 couleur « gris thorium » année 2007, couche « first primer » ; (b) Alfa Roméo couleur « Blue Lord » année 87-99, couche « basecoat ».

Network of Forensic Science Institute). L'objectif de cet organisme est de mettre en place une base de données des peintures automobiles au niveau européen, constituant ainsi un véritable outil pour la résolution de dossiers impliquant des accidents de la circulation, notamment les accidents corporels avec délits de fuite.

La collection de spectres infrarouges obtenus à partir de plaques de peintures automobiles de tous les véhicules sortant d'usine depuis 1989, établie par le BundesKriminalamt (BKA), laboratoire de police scientifique allemand, sert alors de point de départ à la création de cette base européenne, dénommée EUCAP (EUropean Collection of Automotive Paint).

Depuis 1995, chaque participant au GEP doit contribuer à l'alimentation annuelle de la base en fournissant des informations techniques, des spectres infrarouges et des échantillons de peintures recueillis auprès des constructeurs automobiles opérant à l'intérieur de leurs frontières. Sont également présentes dans cette base, des peintures automobiles prélevées sur des véhicules accidentés.

En 1999, celle-ci s'est mondialisée grâce à la participation de la Police montée canadienne (peintures automobiles nord-américaines et surtout nippones).

La participation active de la France à EUCAP (apport d'échantillons et de données analytiques) est réalisée par l'INPS et l'IRCGN. L'interlocuteur étatique français auprès des constructeurs automobiles est l'IRCGN qui réceptionne les lots de plaques de peintures automobiles avec leurs caractéristiques attachées (marque, modèle, fabricant...). Les six laboratoires de police scientifique français (l'IRCGN et les cinq laboratoires de l'INPS) se répartissent ensuite les plaques de peintures. Les mises à jour de cette base de données sont disponibles par téléchargement à partir d'un site internet uniquement accessible aux membres du GEP.

La base de données EUCAP regroupe trois entités :

- FRC@P : fichier qui regroupe les données techniques de 12 336 échantillons de peinture sur carrosserie ;
- FRPL@ST : fichier qui regroupe les données techniques de 3 010 échantillons de peinture sur parties plastiques (pare-chocs, rétroviseur...) ;
- les spectres infrarouges de chaque échantillon de peintures automobiles, regroupés par type de couche (« basecoat »...) et exploitables avec le logiciel KnowItAll.

Il est à noter qu'une partie de la conception des outils FRC@P et FRPL@ST a été réalisée en partenariat entre le BKA et le département criminalistique Véhicules de l'IRCGN qui en assure le développement et la maintenance informatique.

### FRC@P et FRPL@ST

Ces fichiers comportent les informations techniques des différentes couches de peinture d'un véhicule automobile fournies par le constructeur, en même temps que l'échantillon de peinture.

Pour chaque véhicule, les principales informations sont : le nom du fabricant automobile (Renault, Peugeot...), le modèle du véhicule (Mégane, 306...), son année de production, son site de production, le nom commercial du coloris, la date de réception de l'échantillon, la référence de la peinture avec le nom du fabricant pour chaque couche, la couleur et l'intensité pour chaque couche (gris clair, rouge moyen...).

L'identification d'un échantillon de peinture automobile peut se faire en utilisant un ou plusieurs de ces critères.

### Le logiciel KnowItAll

Le logiciel KnowItAll de la société Biorad est un logiciel permettant la recherche en base de données en utilisant une ou plusieurs techniques analytiques (spectrométrie infrarouge, spectrométrie Raman...) et l'utilisation de mots-clés présents dans des champs associés à chaque donnée analytique.

Chaque échantillon de peinture automobile est inscrit dans la base avec ses spectres infrarouges (un pour chaque couche de peinture) et les champs permettant l'identification de cet échantillon : couleur de la couche de peinture, couleur du véhicule, marque du véhicule, année de production, modèle de véhicule, usine de fabrication, type de couche de peinture, origine de l'échantillon, date de réception de l'échantillon.

Dans le cas de l'identification d'une peinture automobile, les recherches en base de données avec le logiciel KnowItAll sont effectuées en utilisant le spectre infrarouge de chacun des feuillets du système de peinture inconnu et une ou plusieurs des données associées (rendu couleur du système

de peintures, marque du véhicule...). Cette recherche multicritères permet ainsi d'affiner la sélection et, au final, dans les cas les plus propices, d'identifier la dénomination commerciale de la couleur du véhicule, sa marque, une partie de la gamme dans cette marque, voire un modèle.

Dans un proche avenir, l'identification d'un échantillon de peinture automobile pourra également être effectuée en utilisant la spectrométrie Raman. En effet, la création d'une base de données des peintures automobiles par spectrométrie Raman est actuellement en développement au sein du GEP. L'adjonction de cette seconde technique analytique permettra une identification plus précise et éventuellement plus rapide du véhicule.

## Conclusion

La base de données EUCAP des peintures automobiles constitue un outil puissant qui peut apporter des renseignements importants dans le cadre d'enquêtes judiciaires. Du fait de la très grande diversité d'origine des échantillons de peintures automobiles, cette base ne peut être exhaustive que grâce à la collaboration, au niveau européen, des différents laboratoires de police scientifique.

## Bibliographie

- [1] Rouessac F., Rouessac A., *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, **2000**.
- [2] Cady B., *Forensic examination of glass and paint: Analysis and interpretation*, Forensic Science Series, Taylor & Francis, Londres, **2001**.
- [3] Grandou P., Pastour P., *Peintures et vernis. Les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants*, Hermann, **1966**.
- [4] ENFSI - EPG, *Manual of best practice for the forensic examination of paint. Appendix A. Infrared spectroscopy*, **2007**.
- [5] [www.interieur.gouv.fr/sections/a\\_votre\\_service/statistiques/securite\\_routiere/bilans-comportement](http://www.interieur.gouv.fr/sections/a_votre_service/statistiques/securite_routiere/bilans-comportement)



### Philippe Marion

est chef de la section Physique-Chimie du Laboratoire de Police Scientifique de Lille\*.

\* Institut National de Police Scientifique, Laboratoire de Police Scientifique de Lille, 7 bd Vauban, F-59000 Lille.  
Courriel : [philippe.marion@interieur.gouv.fr](mailto:philippe.marion@interieur.gouv.fr)

**L'Union des professeurs de physique et de chimie  
et la Société Chimique de France**  
*Un pont entre l'enseignement et la recherche*

**ADHÉREZ**

**ABONNEZ-VOUS  
AU BULLETIN**

**PARTICIPEZ  
AU CONGRÈS**  
Reims  
23-26 octobre 2010

**ENVOYEZ  
DES  
ARTICLES**  
[lebup.secretaire@udppc.asso.fr](mailto:lebup.secretaire@udppc.asso.fr)

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05  
Le site de l'UdPPC (adhésion et abonnement à partir du site) : <http://www.udppc.asso.fr/>  
Secrétariat administratif (adhésion et abonnement) :  
Tél. / Fax : 01 40 46 83 80

Pour connaître nos activités,  
le bulletin, le forum...  
<http://www.udppc.asso.fr/>  
[secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)

**CONSULTEZ  
BUPDOC  
SUR LA TOILE**  
<http://udppc.asso.fr/bupdoc/index.php>