

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

*L'HOMOGENÉITÉ DES SYSTÈMES DE PEINTURE AUTOMOBILE : ÉVALUATION DE LA
DÉGRADATION ET DE LA VARIABILITÉ CHIMIQUE*

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN SCIENCE FORENSIQUE

PAR
MARIE-CHRISTINE BOLDUC

DÉCEMBRE 2023

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

Université du Québec à Trois-Rivières

Programme en science forensique

Ce mémoire intitulé

L'homogénéité des systèmes de peinture automobile
Évaluation de la dégradation et de la variabilité chimique

Présenté par

Marie-Christine Bolduc

A été évalué(e) par un jury composé des personnes suivantes

Cyril Muehlethaler
Directeur de recherche

Denis Werner
Membre du jury

Patrick Buzzini
Membre du jury

Résumé

Dans le domaine de la science forensique, les traces de peinture automobile sont fréquentes dans les cas de délit de fuite. Lorsqu'un fragment de peinture est retrouvé, l'emploi de banques de données permet de fournir une liste de marques, modèles et années de production potentielles. Ces informations permettent parfois de retrouver un véhicule suspect et de comparer les traces collectées avec ce dernier.

La majorité des études sur les peintures automobiles portent sur la caractérisation des différentes couches de peinture (nombre, épaisseur, composition). L'homogénéité de la mise en peinture automobile est un sujet peu abordé dans la littérature. Néanmoins, il est reconnu que les systèmes de peinture ne sont pas homogènes sur un véhicule. Le nombre de couches peut varier au sein du véhicule en raison de la présence de réparations et/ou de retouches. L'épaisseur des couches peut être différente en fonction de la partie du véhicule. La composition des couches peut différer entre les couches provenant de parties en plastique et de parties en métal.

Également, la peinture des véhicules subit une dégradation consécutive à l'exposition aux conditions environnementales extérieures, ce qui peut potentiellement biaiser les recherches dans les banques de données. Les radiations UV, l'humidité et la température sont des facteurs de dégradation des peintures automobiles. La photo-dégradation des peintures peut également introduire des différences d'homogénéité entre les différentes parties d'un même véhicule, notamment le toit qui reçoit un rayonnement beaucoup plus direct.

L'objectif de ce projet est d'évaluer l'homogénéité des systèmes de peinture automobile en déterminant la composition chimique et la dégradation par effet conjoint de la radiation UV, de la température ainsi que de l'humidité. L'homogénéité de la mise en peinture est déterminée à l'aide d'observations microscopiques, d'analyses spectroscopiques (infrarouges et Raman) et des analyses en composantes principales (PCA). Les observations microscopiques mettent en évidence les différences ou les similitudes concernant la séquence, le nombre et l'épaisseur des couches. Celles-ci permettent aussi d'identifier des couches associées à de possibles réparations et/ou de retouches. La composition chimique des différentes couches de peinture est déterminée par les analyses spectroscopiques. Les analyses en composantes principales (PCA) des spectres Raman et FTIR permettent d'observer la présence ou l'absence de séparation des prélèvements en fonction de l'emplacement, de la dégradation, des réparations et des retouches. La dégradation est évaluée à l'aide du calcul de l'indice de photo-oxydation (POI).

Au sein des différents véhicules échantillonnés, une variabilité dans le nombre et l'épaisseur des couches de peinture est observée. Les analyses en composantes principales (PCA) des spectres Raman et FTIR mettent en évidence l'homogénéité de la composition des couches OEM ou de la séparation en fonction du type de support du prélèvement, de la dégradation et de la présence de réparations. Plus précisément, les couches d'apprêt et d'accrochage OEM présentent une composition homogène pour les analyses infrarouges et Raman. Pour les couches de vernis transparent et les couches couleur OEM, une séparation est généralement visible entre les prélèvements provenant de parties en plastique et de métal pour les analyses spectroscopiques. La séparation est plus difficile à observer pour les analyses Raman des couches couleur OEM. Les résultats permettent de comprendre les différences potentielles pouvant apparaître selon l'endroit du prélèvement et de faciliter le travail de comparaison des références et des traces de peinture prélevées sur des cas réels.

Mots-clés : Microscopie, indice de photo-oxydation (POI), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie Raman, analyse en composantes principales (PCA)

Abstract

In forensic science, car paint traces are common in hit-and-run cases, and the use of databases can provide a list of potential makes, models, and years of production. In some cases, this information can be used to locate a suspect vehicle and to compare the traces collected with that vehicle.

Most studies on automotive paint focus on the characterization of the different paint layers (number, thickness and composition). The homogeneity of automotive paint systems is a topic rarely addressed in the literature. However, automotive paint is known to be non-homogeneous. The number of layers may vary within the vehicle due to repairs. The thickness of the layers may vary depending on the part of the vehicle. Paint composition may differ between plastic and metal parts.

Automotive paint degrades as a result of exposure to external environmental conditions, which can potentially bias database searches. UV radiation, humidity, and temperature are factors that contribute to the degradation of automotive paint. The photo-degradation of paint can also lead to differences in the homogeneity of different parts of the same vehicle, in particular the roof, which is exposed to much more direct radiation.

The aim of this project is to assess the homogeneity of automotive paint systems by determining the chemical composition and degradation due to the combined effects of UV radiation, temperature and humidity. The homogeneity of the paint system is determined using microscopic observations, spectroscopic analysis (infrared and Raman) and principal component analysis (PCA). Microscopic observations highlight differences or similarities in the sequence, number and thickness of layers. They are also used to identify layers related to possible post-production repairs. Spectroscopic analysis determines the chemical composition of the different paint layers. Principal component analysis (PCA) of Raman and FTIR spectra reveals the presence or absence of separation of samples according to location, degradation and post-manufacturing repairs. Degradation is evaluated by calculating the photo-oxidation index (POI).

Variability in the number and thickness of paint layers is observed within the different vehicles sampled. Principal component analysis (PCA) of the Raman and FTIR spectra highlights the homogeneity of OEM layer composition or separation depending on the type of sample substrate, the presence of post-manufacturing repairs and degradation. More precisely, OEM primer and OEM primer surfacer have a homogeneous composition for infrared and Raman analysis. For OEM clearcoat and OEM basecoat, a separation is generally visible between samples from plastic and metal parts for spectroscopic analysis. Separation is more

difficult to observe for Raman analysis of OEM basecoat. The results facilitate the comparison of references and paint traces taken from real cases and help to understand possible differences depending on the sampling location.

Keywords: Microscopy, photo-oxidation index (POI), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, principal component analysis (PCA)

Table des matières

Résumé	3
Abstract	5
Table des matières	7
Liste des tableaux	11
Liste des figures	12
Liste des sigles et abréviations	15
Liste des symboles et des unités	17
Remerciements	19
Chapitre 1 – Introduction	20
Chapitre 2 – Cadre théorique	23
Les peintures en science forensique	23
Les peintures automobiles	23
Systèmes OEM	23
Retouches et réparations	24
Retouches OEM	24
Réparations après la mise en circulation	25
Banques de données	27
Composition	27
Résine	27
Pigments	28
Matières de charge	29
Solvants	30
Additifs	30
Caractéristiques spécifiques et rares	30
Techniques d'application	31
Processus de la mise en peinture d'un véhicule	32
Dégradation des peintures	33
Évaluation de la dégradation : Calcul de l'indice de photo-oxydation	35
Préparation des échantillons : Coupes microtomiques	36
Observations microscopiques	36

Méthodes spectroscopiques	37
Spectroscopie infrarouge	37
Spectroscopie Raman	39
Analyse en composantes principales (PCA)	40
Chapitre 3 – Méthodologie	42
Prélèvements.....	42
Préparation des prélèvements	42
Observations microscopiques.....	43
Observations spectroscopiques.....	44
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	44
Réflectance totale atténuée (ATR)	44
Microspectromètre infrarouge	44
Spectroscopie Raman	46
Traitements des données	47
Chapitre 4 – Résultats & Discussion.....	49
Véhicule #1	49
Observations microscopiques	49
Analyses spectroscopiques	51
Couches d’apprêts OEM	51
Couche couleur OEM.....	51
Couche de vernis transparent OEM.....	53
Couches externes	54
Dégradation	57
Récapitulatif : Mise en peinture d’origine et réparations	58
Véhicule #2.....	61
Observations microscopiques	61
Analyse en composantes principales : Couches externes.....	63
Dégradation	63
Analyses infrarouges : Micro-FTIR	64
Véhicule #3.....	66
Observations microscopiques	66

Analyses en composantes principales : Couches externes.....	67
Dégradation	70
Analyses Raman : Couche couleur	70
Véhicule #4.....	71
Observations microscopiques	71
Couche d’apprêt multicolore	72
Analyse en composantes principales : Couches externes.....	73
Dégradation	74
Véhicule #5.....	75
Observations microscopiques	75
Comparaison des couches couleur : Micro-FTIR	76
Analyses Raman : Accrochage	76
Analyses en composantes principales : Couches externes.....	76
Analyses Raman.....	76
Analyses infrarouges	77
Dégradation	79
Véhicule #6.....	80
Observations microscopiques	80
Comparaison des couches couleur : OEM vs Externe	81
Analyses en composantes principales	81
Analyses Raman.....	81
Analyses infrarouges	82
Dégradation	84
Véhicule #7.....	85
Observations microscopiques	85
Analyses infrarouges.....	86
Analyse en composantes principales : Couches externes.....	88
Dégradation	89
Véhicule #8.....	90
Observations microscopiques	90
Couche d’apprêt multicolore	91

Analyse en composantes principales : Couches externes.....	91
Dégradation	92
Observations générales.....	93
Chapitre 5 – Conclusion	99
Références bibliographiques	101
Annexe A – Véhicule #1.....	107
Annexe B – Véhicule #2.....	111
Annexe C – Véhicule #3.....	114
Annexe D – Véhicule #4.....	116
Annexe E – Véhicule #5.....	118
Annexe F – Véhicule #6	122
Annexe G – Véhicule #7.....	126
Annexe H – Véhicule #8.....	131

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Principales résines pour les peintures automobiles (Weimer et al., 2020).....	28
Tableau 2.2. Principales classes de pigments utilisées dans la peinture automobile (Dössel, 2008b).....	29
Tableau 2.3. Zones d'intérêt des spectres infrarouges concernant les modifications associées à la dégradation.....	34
Tableau 2.4. Absorbance IR caractéristiques des principales résines (Kirkbride, 2015).	38
Tableau 2.5. Absorbance IR des matières de charge couramment utilisées (Kirkbride, 2015).....	38
Tableau 2.6. Absorbances Raman caractéristiques de certains pigments utilisés dans les peintures automobiles (Ferreira et al., 2017; Massonnet & Stoecklein, 1999; Zięba-Palus & Michalska, 2014).....	40
Tableau 3.1. Caractéristiques et paramètres du microspectromètre infrarouge utilisé.....	45
Tableau 3.2. Paramètres des mesures Raman.....	46
Tableau 4.1. Résumé des différentes mises en peinture selon les parties de la carrosserie.....	58
Tableau 4.2. Groupes de couches différentes au sein du véhicule.....	86
Tableau 4.3. Résultats des PCA pour les analyses spectroscopiques pour les couches de la mise en peinture d'origine.....	93
Tableau 4.4. Résultats des PCA pour les analyses spectroscopiques des couches externes.....	95

Liste des figures

Figure 2.1. Séquence des couches d'un système de peinture OEM (support en métal).....	24
Figure 2.2. Coupe microtomique d'une retouche OEM (Weimer et al., 2020).....	25
Figure 2.3. Réparations après la mise en circulation (grossissement : 200x).....	26
Figure 2.4. Coupe microtomique de réparations après la mise en circulation au-dessus des couches OEM (grossissement : ~ 280x) (Weimer et al., 2020).....	26
Figure 2.5. Couche d'apprêt multicolore (Weimer et al., 2020).....	31
Figure 2.6. Illustration de a) l'impact de la dégradation des peintures sur les spectres IR et du b) calcul de l'indice de photo-oxydation à l'aide de l'aire sous la courbe des régions CH et OH, NH et COOH (Adamsons, 2000).....	36
Figure 2.7. Résumé du fonctionnement d'une analyse en composantes principales.....	41
Figure 3.1. Emplacement général des prélèvements pour un véhicule de type berline.....	42
Figure 3.2. Schéma de la préparation des échantillons dans le vide pour les mesures en micro-FTIR.....	45
Figure 3.3. Régions sans informations chimiques supprimées avant d'effectuer les PCA pour les spectres en micro-FTIR.....	48
Figure 3.4. Régions supprimées avant d'effectuer les PCA des spectres Raman.....	48
Figure 4.1. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.....	50
Figure 4.2. PCA des spectres en micro-FTIR des couches noires OEM avec les prétraitements SNV et detrending avec le loadings de la PC-1.....	52
Figure 4.3. PCA des couches de vernis transparent OEM pour les spectres en a) micro-FTIR et en b) Raman avec les prétraitements SNV et detrending.....	54
Figure 4.5. PCA des couches externes pour les spectres en a) micro-FTIR avec les prétraitements SNV et detrending et en b) FTIR-ATR avec le prétraitement SNV.....	56
Figure 4.6. Fiche des observations microscopiques pour le véhicule #1.....	60
Figure 4.7. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.....	61

Figure 4.8. Coupe microtomique du prélèvement #2 montrant une délimitation irrégulière pour les trois dernières couches (grossissement : 200x).....	62
Figure 4.9. PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes avec le prétraitement SNV.....	63
Figure 4.10. Comparaison des spectres en micro-FTIR pour les couches de vernis transparent des prélèvements provenant de parties en plastique (#1 et #6).	64
Figure 4.11. Comparaison des spectres en micro-FTIR au sein du prélèvement #7 pour a) les couches de vernis transparent et pour b) les couches couleur.....	65
Figure 4.12. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.	66
Figure 4.13. PCA des couches externes pour les analyses effectuées en a) micro-FTIR avec les prétraitements SNV et detrending et en b) FTIR-ATR avec le prétraitement SNV.....	67
Figure 4.14. Comparaison des spectres en micro-FTIR et en FTIR-ATR des couches externes pour a) le prélèvement #1, b) le prélèvement #6 et c) le prélèvement #9.	69
Figure 4.15. Spectres Raman de la couche bleue pour les prélèvements #1, #2 et #6.....	70
Figure 4.16. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.	71
Figure 4.17. Coupes microtomiques pour les prélèvements réalisés sur a) l'aile arrière du côté conducteur (#3) et sur b) l'aile arrière du côté passager (#12) sous un grossissement de 200x.	72
Figure 4.18. PCA des spectres en FTIR-ATR des couches externes avec le prétraitement SNV.....	73
Figure 4.19. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.	75
Figure 4.20. PCA des spectres Raman des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending.	77
Figure 4.21. PCA des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending pour a) les spectres en micro-FTIR et pour b) les spectres en FTIR-ATR.....	78
Figure 4.22. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.	80
Figure 4.23. PCA des spectres Raman des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending.	82
Figure 4.24. PCA des spectres en FTIR-ATR des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending.....	82

Figure 4.25. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.	85
Figure 4.26. Comparaison des spectres en micro-FTIR de la première couche de a) vernis transparent et de b) couleur pour les prélèvements provenant de parties en plastique.	87
Figure 4.27. PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes avec le prétraitement SNV.	88
Figure 4.28. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.	90
Figure 4.29. Coupes microtomiques des prélèvements réalisés sur a) l'aile arrière du côté conducteur (#5), sur b) l'aile arrière du côté passager (#9) et sur c) le toit du coffre (#16) sous un grossissement de 200x. .	91
Figure 4.30. PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes avec le prétraitement SNV.	91
Figure 4.31. Schéma général pour l'analyse des traces de peinture automobile (inspiré de Massonnet et Muehlethaler, 2023).	97
Figure 4.32. Schéma des étapes à suivre pour les observations microscopiques lors de l'analyse de trace de peinture.	98

Liste des sigles et abréviations

ATR	Attenuated Total Reflection (Réflectance totale atténuée)
C.I.	Colour Index
ENFSI	European Network of Forensic Science Institutes
EPG	European Paint Group
EUCAP	European Union Collection of Automotive Paints
FTIR	Fourier Transform Infrared (Infrarouge à transformée de Fourier)
GRC	Gendarmerie royale du Canada
HALS	Hindered Amines Light Stabilizers (Stabilisateurs de lumière à base d'amine encombrée)
IR	Infrarouge
LDA	Linear Discriminant Analysis (Analyse Discriminante Linéaire)
MCT	Mercury Cadmium Telluride
OEM	Original Equipment Manufacturer (Fabricant d'équipement d'origine)
PC	Principal Component (Composante principale)
PCA	Principal Component Analysis (Analyse en composantes principales)
PDQ	Paint Data Query
PLS-DA	Partial least squares-discriminant analysis (Régression des moindres carrés partiels)
POI	Photo-Oxidation Index (Indice de photo-oxydation)
PVC	Poly(chlorure de vinyle) ou Poly Vinyl Chloride

Py-GC/MS	Pyrolysis – Gas chromatography / Mass spectroscopy (Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse)
SEM	Scanning Electron Miscroscopy (Microscopie électronique à balayage)
SNV	Standard Normal Variate (Variable normale standard)
UV	Ultra-Violet
UVAs	Ultraviolet Light Absorbers (Absorbeurs de lumière ultraviolette de type A)
VIN	Vehicle Identification Number (numéro d'identification du véhicule)
VUS	Véhicule Utilitaire Sport
XRF	X-Ray Fluorescence Spectrometry (Spectrométrie par fluorescence des rayons X)

Liste des symboles et des unités

"	Pouce
~	Environ
cm ⁻¹	Par centimètre
mm	Millimètre
mm/s	Millimètre par seconde
mV	Millivolt
nm	Nanomètre
s	Seconde
μm	Micromètre
V	Volt

"It always seems impossible until it's done."

- Nelson Mandela

Remerciements

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce avec l'aide de nombreuses personnes. Je souhaite exprimer ma gratitude à toutes ces personnes pour leur encouragement et pour leur aide précieuse lors de la réalisation de cette maîtrise.

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de maîtrise, le Professeur Cyril Muehlethaler, pour son soutien tout au long de mes études en science forensique. J'ai pu découvrir le monde de la recherche grâce aux projets sous ta supervision. Merci de ta confiance, de tes conseils et d'avoir répondu à mes nombreuses questions tout au long de ma maîtrise.

Je souhaite également remercier les technicien(ne)s en laboratoire, Amy Gignac et Francis Lafontaine. Une mention particulière à Amy, merci pour les nombreuses discussions et d'avoir toujours été là pour moi tout au long de mes études.

Je tiens aussi à remercier la Professeure Geneviève Massonnet, pour son soutien et ses conseils lors de mon séjour de recherche à l'École des Sciences Criminelles de l'Université de Lausanne. Je remercie également, Virginie Favre, pour son aide précieuse avec la préparation et les mesures en micro-FTIR.

Je souhaite remercier toute ma famille et mes amies pour leur support et leur encouragement tout au long de mes études. Merci d'avoir toujours été là pour moi quand j'en avais besoin. Je tiens à remercier plus précisément Laurie et Marilyne pour leur soutien et leur aide tout au long de la rédaction de ce mémoire. Je remercie également Marina d'avoir toujours été là pour moi lors de mon séjour à Lausanne et de m'avoir encouragé lors de ma rédaction.

Ce projet a été rendu possible grâce à Recyclage Nath. Je remercie particulièrement le directeur, Maxime Blaise. Merci de m'avoir permis de faire des prélèvements sur différents véhicules.

À vous chers lecteurs, merci de prendre le temps de lire ce mémoire.

Merci à tous.

Chapitre 1 – Introduction

Dans le domaine de la science forensique, il existe plusieurs types de traces, telles que les traces biologiques, les traces d'objets, les microtraces et les traces digitales. Les microtraces regroupent différentes traces, telles que les traces de verre, de fibres, de peinture et de poussière. Les traces de peinture sont communes en raison de leur transfert relativement facile lors de collision entre des objets. Plus précisément, les traces de peinture automobile sont courantes dans les cas de délit de fuite, et l'emploi de banques de données permet de fournir une liste de marques, modèles et années de production potentielles. Ces informations permettent parfois de retrouver un véhicule suspect et de comparer les traces collectées avec ce dernier (Duarte et al., 2020; McMahon et al., 2023).

Toutefois, les peintures automobiles subissent une dégradation consécutive à l'exposition aux conditions environnementales extérieures, ce qui peut potentiellement biaiser les recherches dans les banques de données. Les radiations UV, l'humidité et la température sont des facteurs de dégradation des peintures automobiles. La photo-dégradation des peintures peut également introduire des différences d'homogénéité entre les différentes parties d'un même véhicule, notamment le toit qui reçoit un rayonnement beaucoup plus direct (Gomes de Oliveira et al., 2018; Sauzier et al., 2013; Seubert et al., 2005; van der Pal et al., 2016).

La majorité des études sur les peintures automobiles portent sur la caractérisation (nombre, épaisseur, séquence) des différentes couches de peinture selon différentes techniques d'analyse ainsi que sur l'évaluation de la valeur probante. Les observations microscopiques représentent l'étape la plus importante de l'analyse des traces de peinture. Dans l'étude de Soong et al. (2020), les auteurs mentionnent que la séquence des couches de peinture, obtenue par des observations microscopiques, est l'élément le plus discriminant lors de la comparaison des traces de peinture automobile (Soong et al., 2020). À la suite des examens optiques, la méthode d'analyse traditionnelle pour l'analyse des traces de peinture est la spectroscopie infrarouge. La spectroscopie Raman est complémentaire aux analyses infrarouges et est généralement la deuxième technique utilisée (Muehlethaler et al., 2011). La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (Py-GC/MS) ainsi que des analyses élémentaires (p. ex : SEM-EDX, XRF) sont aussi des techniques d'analyse utilisées (Duarte et al., 2020). L'utilisation de techniques chimiométriques est courante pour la discrimination de traces de peinture. Par exemple, Duarte et al. (2022) utilise l'analyse en composantes principales (PCA) et la régression des moindres carrés partiels (PLS-DA) des spectres infrarouges pour discriminer des traces de peinture automobile (Duarte et al., 2022).

Également, il est reconnu que la mise en peinture automobile n'est pas homogène au sein d'un véhicule. La peinture d'un véhicule peut parfois présenter un nombre de couches différentes en raison de réparations et/ou de retouches. L'épaisseur des couches peut aussi varier dans une même partie d'un véhicule. De plus, la composition des peintures est différente pour les parties en plastique et pour les parties en métal (Gomes de Oliveira et al., 2018; Massonnet & Muehlethaler, 2023).

L'évaluation de l'homogénéité de la mise en peinture des véhicules est un sujet peu abordé dans la littérature. Récemment, une étude concernant la variation de la composition chimique et de la structure de la peinture au sein d'un véhicule a été réalisée par Ziębas-Palus (2020). Plusieurs prélèvements ont été réalisés sur des parties en métal et en plastique pour 30 véhicules différents. La composition de la peinture a été déterminée à l'aide d'analyses spectroscopiques (FTIR et Raman). L'auteur rapporte des différences dans la séquence et la composition des couches au sein d'un même véhicule. Ces différences dépendent du type de support de la peinture, soit du plastique ou du métal. Dans la majorité des véhicules échantillonnés, les prélèvements provenant de parties en plastique contiennent deux couches tandis que ceux de métal comportent quatre couches (Zięba-Palus, 2020).

La dégradation, la variabilité de la composition chimique (plastique vs métal), l'identification de couches associées à des réparations et à des retouches sont problématiques pour l'analyse des traces de peinture automobile. La dégradation des traces peut influencer la recherche dans des banques de données. Également, les informations sur le véhicule potentiel (marque, modèle, année de production) sont possibles seulement pour les couches de la mise en peinture d'origine, d'où l'importance d'identifier les couches liées à des retouches et à des réparations après la mise en circulation. Dans la pratique, il est reconnu qu'il est nécessaire de réaliser plusieurs prélèvements de référence proche de la zone de contact. Néanmoins, aucune étude n'a été réalisée pour démontrer la variabilité de la mise en peinture automobile et l'importance de réaliser plusieurs échantillons de référence.

L'objectif principal de ce projet de maîtrise est d'évaluer l'homogénéité de la mise en peinture automobile par des observations microscopiques et par méthodes spectroscopiques combinées à des analyses en composantes principales (PCA). Cette étude vise à :

- Évaluer l'homogénéité de la mise en peinture au sein d'un véhicule.
- Déterminer le nombre, l'épaisseur et la séquence des couches parmi plusieurs prélèvements réalisés sur un même véhicule.

- Déterminer la présence ou l'absence de variations dans la composition chimique des couches associées à la mise en peinture d'origine et des couches liées à des réparations.
- Évaluer la dégradation (indice de photo-oxydation) des peintures au sein du véhicule.

Pour répondre à ces objectifs, de nombreuses hypothèses peuvent être soulevées. Concernant la mise en peinture, celle-ci ne serait pas homogène en raison de variations présentes pour le nombre, l'épaisseur, la séquence, la composition ainsi que la présence de réparations après la mise en circulation. Plus précisément, la composition de la mise en peinture de parties en métal et de parties en plastique pourrait être différente. Également, les couches associées à des réparations après la mise en circulation pourraient être de composition différente aux couches de la mise en peinture d'origine. La composition des couches liées à des retouches effectuées lors de la mise en peinture d'origine serait similaire aux couches OEM (*Original Equipment Manufacturer*). Concernant la dégradation, les parties supérieures présenteraient un indice de photo-oxydation plus élevé que les parties latérales. Aussi, les couches de peinture associées à des réparations après la mise en circulation pourraient présenter des délaminations et celles-ci seraient moins dégradées que les couches liées à la mise en peinture d'origine.

Les résultats permettront de comprendre les différences potentielles pouvant apparaître selon l'endroit du prélèvement (pare-choc avant ou arrière, portière, toit, ...) et de faciliter le travail de comparaison des références et des traces de peinture prélevées sur des cas réels.

Chapitre 2 – Cadre théorique

Ce chapitre a pour objectif d'expliquer les notions théoriques nécessaires pour la compréhension des éléments présentés dans les chapitres suivants. Ce chapitre développe les notions théoriques sur les peintures automobiles et sur la dégradation des peintures. De plus, la théorie de base pour chacun des instruments utilisés lors de la réalisation de cette étude est expliquée. Pour finir, la théorie derrière une analyse en composantes principales est présentée à la dernière partie de ce chapitre.

Les peintures en science forensique

Les traces de peinture sont fréquemment trouvées sur une scène de crime. Des traces de peinture peuvent être rencontrées dans des cas de délit de fuite, d'accident de la circulation, de cambriolage, etc. Dans le domaine de la science forensique, les traces de peinture peuvent être séparées en deux catégories. La première catégorie correspond aux peintures à usage domestique. Par exemple, la peinture retrouvée sur des murs, sur des outils, sur des portes, sur des coffres-forts, etc. Ce type de peinture comporte généralement une seule couche. La deuxième catégorie représente les peintures rencontrées sur les moyens de transport telles que les automobiles, les vélos, les bateaux, etc. Ce type de peinture comporte généralement plusieurs couches (Massonnet & Muehlethaler, 2023).

Les peintures automobiles

Systemes OEM

Les systèmes de peinture automobile sont composés de plusieurs couches. Les systèmes de peinture du fabricant d'équipement d'origine (*Original Equipment Manufacturer – OEM*) sont généralement composés de quatre couches (*figure 2.1*). La première couche représente la couche d'accrochage. Cette couche a pour objectif d'aider l'adhésion de la peinture au support du véhicule. La deuxième couche est une couche d'apprêt. Celle-ci est utilisée pour rendre la surface uniforme pour permettre l'application homogène de la couche couleur. Cette couche assure aussi la liaison entre la couche d'accrochage et la couche couleur. Il y a généralement deux couches d'apprêt (apprêt et accrochage) pour les parties métalliques. Pour les parties en plastique, il y a généralement une seule couche d'apprêt. La taille des couches d'apprêt est d'environ 15 à 25 μm pour les apprêts liquides et de 30 à 40 μm pour les apprêts en poudre. L'application de la poudre est généralement effectuée par vaporisation et la pièce est ensuite placée dans un four, ce qui fait fondre et transforme les polymères. La troisième couche est la couche couleur. L'épaisseur de cette couche est

d'environ 10 μm . Cette couche de peinture peut être métallisée ou solide. La quatrième et dernière couche est une couche de vernis transparent. Celle-ci a pour objectif de protéger la couche couleur. La taille de la couche de vernis transparent varie d'environ 30 à 40 μm . Également, il est possible de retrouver des particules de phosphate de zinc ou d'oxyde de zirconium sur le bord inférieur de la couche d'accrochage. Ces particules sont liées aux prétraitements effectués sur les supports pour protéger la peinture de la corrosion (Bell et al., 2012; Weimer et al., 2020; Wonnemann, 2008).

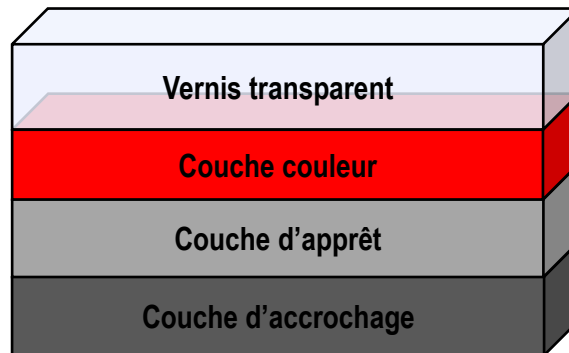


Figure 2.1. Séquence des couches d'un système de peinture OEM (support en métal).

Généralement, les couches supérieures sont composées de deux couches, soit la couche de vernis transparent et la couche couleur. Lorsqu'il y a présence d'une seule couche au-dessus de la couche d'apprêt, la mise en peinture est appelée monocouche. Cette monocouche inclut les propriétés de la couche couleur ainsi que de la couche de vernis transparent. Ce type de couche présente une brillance élevée (Ryland & Suzuki, 2011; Weimer et al., 2020).

Les surfaces en métal et en plastique présentent des différences au niveau de l'adhésion et de l'élasticité. Ainsi, la composition et la structure de la peinture retrouvée sur les parties en plastique et en métal peuvent varier (Zięba-Palus, 2020).

Retouches et réparations

La présence de couches supplémentaires peut être liée à des retouches réalisées lors de la mise en peinture d'origine et/ou à des réparations effectuées après la mise en circulation. Il est important de différencier les retouches OEM et les réparations après la mise en circulation.

Retouches OEM

Les retouches OEM sont effectuées pendant la mise en peinture d'origine afin de corriger les imperfections visibles. Ces retouches sont identifiables par leur homogénéité des couleurs et de leur épaisseur (*figure 2.2*). Ces retouches sont généralement sous la forme de couches supplémentaires de vernis transparent et de

couches couleur au-dessus des couches typiques du système OEM. Leur composition chimique est aussi indifférenciable. Les retouches OEM peuvent être effectuées sur une petite zone (~ 1 à 10 cm de diamètre) ou sur une partie complète du véhicule (ex. capot, porte, etc.). Généralement, ce type de retouches est effectué après l'application des couches OEM typiques et les défauts de surface (dépressions ou bosses) sont égalisés à l'aide de ponçage pour ensuite appliquer les couches supplémentaires. Ce processus peut être répété plusieurs fois afin d'obtenir un vernis parfait, particulièrement pour les véhicules de luxe (Dössel, 2008a; Ryland & Suzuki, 2011; Weimer et al., 2020; Wright et al., 2020). Plus de 80% des véhicules subissent une retouche lors de la mise en peinture d'origine (Dössel, 2008a).

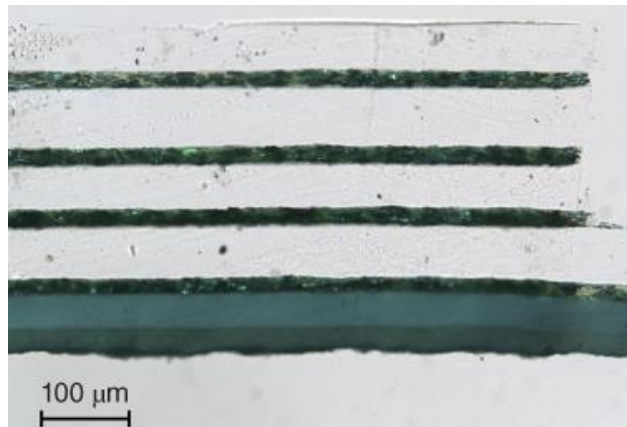


Figure 2.2. Coupe microtomique d'une retouche OEM (Weimer et al., 2020).

Réparations après la mise en circulation

Les réparations effectuées après la mise en circulation correspondent aux couches appliquées après la sortie du véhicule de l'usine. Ces réparations sont généralement réalisées après un accident. Il y a différents types de réparations après la mise en circulation. Le premier type de réparations correspond à des couches de vernis transparent et couleur supplémentaire (*figure 2.3a*). Malgré la similitude de ce type de réparations avec les retouches effectuées lors de la mise en peinture d'origine, elles peuvent être identifiées par leur différence d'épaisseur au sein de la couche et par rapport à celle des couches OEM. Des différences au niveau de la couleur peuvent aussi être observées. Le deuxième type de réparations correspond à des couches d'apprêt, de couleur et de vernis transparent supplémentaires (*figure 2.3b*). Ce type de réparations est identifiable par la présence d'une couche d'apprêt au-dessus d'une couche de vernis transparent. Le troisième type de réparations après la mise en circulation correspond à une nouvelle séquence de couches de peinture. Toutes les couches sont différenciables du système OEM du véhicule (Weimer et al., 2020).

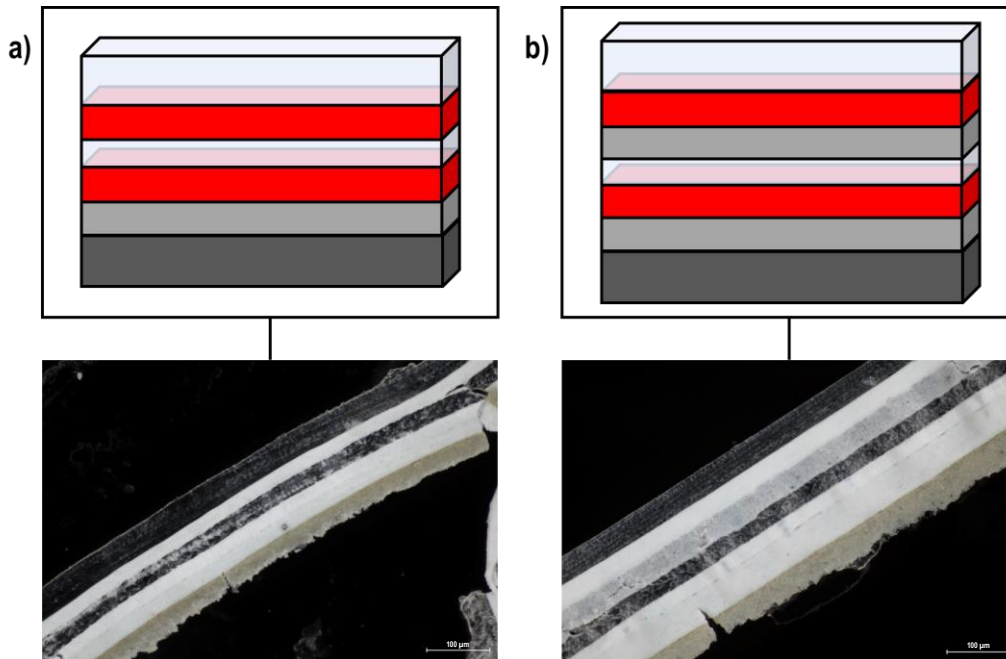


Figure 2.3. Réparations après la mise en circulation (grossissement : 200x).

Également, les couches liées à des réparations après la mise en circulation comportent des caractéristiques physiques spécifiques. Ces caractéristiques sont identifiables lors des observations microscopiques. Elles sont utiles pour différencier les couches OEM et celles associées à des réparations après la mise en circulation. La délimitation des couches est généralement irrégulière, ce qui signifie que l'épaisseur n'est pas homogène. La figure 2.4 montre une coupe microtomique présentant des couches liées à des réparations appliquées au-dessus de couches OEM. Il est possible d'observer que la délimitation des couches est irrégulière. La présence de produits de remplissage est aussi indicatrice de réparations. Les couches liées à des réparations après la mise en circulation risquent de se séparer facilement et de présenter des défauts (débris, trace de ponçage). La présence de couches incomplètes causées par le ponçage est aussi caractéristique de réparations après la mise en circulation. Également, les nouvelles parties de véhicule sont souvent reçues avec une couche d'accrochage noire (Weimer et al., 2020).



Figure 2.4. Coupe microtomique de réparations après la mise en circulation au-dessus des couches OEM (grossissement : ~ 280x) (Weimer et al., 2020).

Banques de données

Les principales banques de données pour les peintures automobiles OEM sont les suivantes : *European Union Collection of Automotive Paints* (EUCAP) et *Paint Data Query* (PDQ). Ces banques de données sont les plus complètes et les plus accessibles. La banque de données utilisée en Europe est l'EUCAP. Celle-ci a été créée par l'*European Paint Group* (EPG) de l'*European Network of Forensic Science Institutes* (ENFSI). La PDQ est une banque de données utilisée par le Canada et les États-Unis. Celle-ci a été mise en place par la Gendarmerie royale du Canada (GRC). Ces banques de données contiennent des milliers de spectres infrarouges de systèmes OEM. Des échantillons provenant de l'Amérique du Nord, de l'Europe et de l'Asie sont partagés entre l'EUCAP et la PDQ. L'emploi de banques de données permet de fournir une liste de marques, modèles et années de production potentielles.

L'utilisation des banques de données nécessite la présence de couches OEM. La recherche dans les banques de données pour les couches associées à des réparations après la mise en circulation est impossible. Ainsi, l'identification des couches provenant du système OEM et de réparations après la mise en circulation est importante pour la recherche dans les banques de données (Massonnet & Muehlethaler, 2023; Weimer et al., 2020).

Composition

Les peintures sont constituées de différents composés, soit la résine, les pigments, les matières de charges, les solvants et les additifs.

Résine

La résine, aussi appelée liant, a pour fonction d'assurer l'adhésion et la cohésion de la peinture. La résine maintient les particules solides, soit les pigments et les matières de charge, à l'intérieur du revêtement. Les propriétés physiques, telles que la dureté, la flexibilité, la brillance ainsi que la résistance aux acides et aux alcalis du revêtement final dépendent de la résine utilisée. La résine est la source de variation la plus importante dans la composition des peintures. Ainsi, la composition des résines permet d'obtenir des informations sur leur utilisation finale de la peinture. Les différentes résines utilisées dans la peinture automobile sont listées au tableau 2.1 (Bell et al., 2012; Bentley, 2001; McMahon et al., 2023; Weimer et al., 2020).

Tableau 2.1. Principales résines pour les peintures automobiles (Weimer et al., 2020).

	Couches d'origine	Couches réparées
Couches supérieures (verniss transparent et couleur)	Acrylique Acrylique – Époxy Acrylique – Mélamine Acrylique – Uréthane Alkyde – Mélamine Polyester – Mélamine Polyuréthane	Acrylique Acrylique – Alkyde Acrylique – Uréthane Alkyde Nitrocellulose Polyuréthane
Couche d'apprêt	Acrylique Acrylique – Mélamine Acrylique – Uréthane Alkyde – Mélamine Alkyde – Urée Époxy Époxy – Urée Polyester – Mélamine Polyuréthane Alkyde – Benzoguanamine Époxy – Benzoguanamine	Acrylique Époxy Nitrocellulose – Acrylique Polyuréthane

La couche la plus discriminante est celle de vernis transparent d'origine en raison de la présence, de l'absence et/ou de variations dans la quantité de résines additionnelles (styrène, mélamine, polyuréthane, etc.) (Weimer et al., 2020).

Pigments

Les pigments sont responsables de la couleur, de la brillance et l'opacité de la peinture. Il y a deux catégories de pigments, soit les pigments organiques et inorganiques. Les pigments organiques sont plus brillants et de couleurs plus vives. Les pigments inorganiques sont plus résistants aux rayons UV, thermiquement plus stables que les pigments organiques. Les principaux pigments utilisés dans les peintures automobiles sont listés au tableau 2.2 (Bentley, 2001; Dössel, 2008b; McMahon et al., 2023).

Le dioxyde de titane est le pigment le plus couramment utilisé dans la peinture. Ce pigment comporte deux formes : anatase et rutil. La forme rutil est la plus utilisée, principalement en raison de sa résistance à la lumière et à la température (Ryland & Suzuki, 2011).

Tableau 2.2. Principales classes de pigments utilisées dans la peinture automobile (Dössel, 2008b)

	Classes principales	# C.I.
Organique	Tétrachloroisoindolinone	PY110
	Isoindoline	PY139
	Azo (Hostaperm H5G)	PY213
	Complexe métallique azo	PY150
	Benzimidazolone	PY154
		PO36
	Perylene	PR179
		PV29
	Dioxazine	PV23
	Quinacridone	PV19
		PR122 PR202
	Diketo-pyrrolo-pyrrole	PR254
	Indanthrone	PB60
Phtalocyanine de cuivre	PB15	
	PG7 PG36	
Inorganique	Dioxyde de titane	PW6
	Noir de carbone	PBk7
	Vanadate de bismuth	PY184
	Oxyde de fer	PY42
PR101		

Les paillettes métalliques sont couramment utilisées dans les peintures automobiles. Les paillettes d'aluminium sont les plus utilisées. Les pigments à effets, aussi appelés pigments d'interférence, sont de plus en plus utilisés dans la peinture automobile. Les pigments à effets sont translucides et leur forme est plus uniforme que les pigments métalliques. Ce type de pigments donne la couleur de la peinture par interférence de la lumière. L'épaisseur et la composition de la couche influencent aussi la couleur (Weimer et al., 2020).

Matières de charge

Les matières de charges sont utilisées pour réduire les coûts ainsi que de modifier les propriétés (brillance, texture de surface, viscosité, résistance chimique) de la peinture. Les matières de charge sont définies comme des pigments ayant un indice de réfraction proche de la résine. Elles n'ont pas d'influence sur les

propriétés optiques de la peinture. Les matières de charge les plus courantes sont le carbonate de calcium, les silicates d'aluminium (mica et kaolin), les silicates de magnésium (talc) ainsi que le sulfate de baryum. Les matières de charge sont généralement présentes dans la couche d'apprêt (Bentley, 2001; McMahon et al., 2023; Ryland & Suzuki, 2011; Weimer et al., 2020; Wonnemann, 2008).

Solvants

Les solvants sont nécessaires pour la fabrication et l'application de la peinture. Les solvants permettent d'appliquer la peinture sous forme liquide afin d'assurer que la peinture ne sèche pas trop rapidement ni trop lentement. Le type de résine, la méthode d'application ainsi que l'emplacement de l'application de la peinture sont des facteurs à prendre en compte lors du choix du solvant. D'autres facteurs sont également pris en compte pour le choix du solvant tel que sa volatilité, sa toxicité ainsi que sa solvabilité. Pour la peinture automobile, les principaux solvants utilisés sont des solvants d'hydrocarbures, des solvants oxygénés ainsi que de l'eau. Les solvants sont évaporés lors du processus de durcissement et de séchage de la peinture, ce qui signifie que le solvant n'est plus visible dans les analyses instrumentales (Bentley, 2001; McMahon et al., 2023).

Additifs

Les additifs sont des substances importantes dans la composition des peintures. Les additifs ont pour but d'améliorer des propriétés spécifiques. Par exemple, ils sont utilisés comme des inhibiteurs de corrosion, des absorbances d'ultraviolet, des promoteurs d'adhésion, des surfactants, etc. Les additifs sont ajoutés à la peinture en petite quantité. Ainsi, les additifs ne sont généralement pas détectés et identifiés (Weimer et al., 2020).

Caractéristiques spécifiques et rares

Certaines tendances dans la mise en peinture automobile permettent de déterminer une date approximative de fabrication du véhicule et parfois de cibler une usine de fabrication. Une couche d'apprêt multicolore (*figure 2.5*) est caractéristique d'un véhicule fabriqué dans les années 2006 à 2011 dans certaines usines du fabricant *General Motors*. Cette couche d'apprêt est composée de poudre recyclée. Malgré l'apparence hétérogène de la couche, la composition chimique est homogène. La couche multicolore est composée d'alkyde-époxy téréphtalique, de dioxyde de titane et sulfate de baryum.

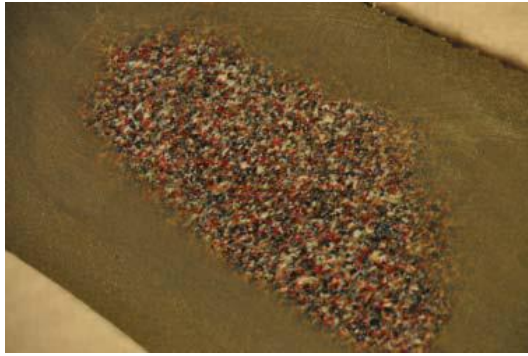


Figure 2.5. *Couche d'apprêt multicolore (Weimer et al., 2020).*

La présence d'une couche de vernis mat, d'une couche de vernis autonettoyant et/ou d'une mise en peinture quadricouches fournit une date approximative de la fabrication du véhicule. Par exemple, la présence d'un vernis mat est caractéristique d'un véhicule fabriqué à partir de 2012. Le vernis autonettoyant est introduit dans la mise en peinture automobile à partir de 2014. Une mise en peinture quadricouches est définie par la présence de quatre couches supérieures, soit une couche couleur métallique suivie de trois couches de vernis transparent. Ce type de mise en peinture est caractéristique d'un véhicule fabriqué à partir de 2015 (Almirall et al., 2020; Weimer et al., 2020).

Techniques d'application

La mise en peinture de véhicules est un processus complexe et il existe différentes techniques d'application. Les méthodes d'application sont la vaporisation, l'électrodéposition et l'application sous forme de poudre. La vaporisation de la peinture sur les surfaces est la principale technique d'application. Toutefois, le principal inconvénient de cette technique est la perte de peinture. Lorsque la peinture est vaporisée de façon automatisée, seulement une portion (50 à 60%) des gouttelettes atteignent la surface. L'application de la peinture par vaporisation est généralement automatisée pour la mise en peinture d'origine tandis que le processus est manuel pour les réparations effectuées dans un garage. Plusieurs types de pistolet à air peuvent être utilisés, soit un pistolet à pulvérisation d'air, un pistolet à pulvérisation sans air et un pistolet électrostatique. Ce dernier est celui qui limite la perte de peinture.

L'électrodéposition est une technique utilisée généralement que pour la couche d'accrochage. Cette technique nécessite un courant électrique pour revêtir la pièce de peinture. La pièce est immergée dans un réservoir et un courant est ensuite activé. La pièce reçoit donc une couche homogène de peinture sur toutes les zones conductrices. L'épaisseur de la couche est déterminée à l'aide du potentiel électrique. Les avantages de cette méthode sont l'uniformité de la couche, une bonne protection contre la corrosion,

l'absence de formation de gouttelettes et coulures, peu de pertes de peinture, un bon contrôle de la qualité ainsi que l'automatisation du processus. Le principal désavantage de cette technique est les coûts associés à l'installation, des matériaux et de l'entretien du réservoir. Cette technique d'application de la peinture recouvre également les parties internes des pièces de carrosserie métalliques.

Les peintures en poudre contiennent les mêmes composants (résines, pigments, matières de charge, additifs) de la peinture à l'exception des solvants. Le mélange sec des composants est fondu et ensuite broyé sous forme de poudre. L'application de la poudre est généralement effectuée par une pulvérisation électrostatique. La pièce est ensuite placée dans un four, ce qui fait fondre et transforme les polymères. Les peintures en poudre sont principalement utilisées pour les couches d'apprêts. L'application de la peinture sous forme de poudre est pratiquée principalement en Amérique du Nord. Les avantages de cette méthode sont l'absence d'émission de solvant, la possibilité de réutiliser la poudre n'ayant pas adhéré à la pièce, l'efficacité de transfert élevée et l'application simple. Les désavantages de cette technique sont une épaisseur de la couche élevée, l'utilisation importante de matériaux ainsi que des possibilités limitées dans les changements de couleur s'il y a réutilisation de la poudre (McMahon et al., 2023; Svejda, 2008).

Processus de la mise en peinture d'un véhicule

La mise en peinture d'un véhicule, pour les parties en métal, est un processus de cinq étapes :

1. Prétraitements;
 - 1.1. Prénettoyage;
 - 1.2. Dégraissage;
 - 1.3. Conditionnement de la surface;
 - 1.4. Phosphatation.
2. Application d'une couche d'accrochage par électrodéposition;
3. Application d'un scellant;
4. Application de la couche d'apprêt;
5. Application des couches supérieures (couleur et vernis transparent).

L'étape des prétraitements est divisée en quatre parties. La dernière partie des prétraitements, soit la phosphatation, est une protection contre la corrosion temporaire et permet une meilleure adhésion de la peinture. L'application de la couche d'accrochage est effectuée par électrodéposition. Cette couche est appliquée pour la prévention contre la corrosion. Le scellant est généralement du polychlorure de vinyle (PVC) et de l'uréthane. Un scellant est appliqué pour la prévention de la corrosion, pour prévenir des fuites d'eau et pour minimiser l'écaillage et le bruit vibrationnel. Le scellant est appliqué sur certaines parties, soit sur les

alentours et à l'intérieur des portes, du capot, du coffre et sur l'intérieur et l'extérieur des joints des parties en métal. Les couches de peinture, soit les couches d'apprêts et les couches supérieures, sont ensuite appliquées (Akafuah et al., 2016; Svejda, 2008).

Concernant les parties en plastique, il y a trois différentes méthodes pour l'application de la peinture. Premièrement, les parties en plastique peuvent être montées avant les prétraitements et subir le même processus que les parties en métal. Deuxièmement, les parties en plastique sont ajoutées à la carrosserie, soit après l'application du scellant ou après l'application de la couche d'apprêt. Troisièmement, la mise en peinture des parties en plastique peut être effectuée séparément des parties en métal et les parties en plastique sont ensuite ajoutées à la carrosserie à la fin de la mise en peinture des parties en métal. Les trois méthodes sont employées dans l'industrie automobile (Wilke & Jacob, 2008).

Dégradation des peintures

La peinture des véhicules subit une dégradation consécutive à l'exposition aux conditions environnementales extérieures. Les radiations UV, la température et l'humidité sont des facteurs de dégradation. Une exposition aux rayons UV peut causer une décoloration de la peinture et une diminution de la brillance de la peinture. L'impact des rayons UV peut être plus important sur les parties supérieures (capot, toit) du véhicule. La peinture peut devenir plus fragile à la suite d'une exposition prolongée aux rayons UV. La séparation des couches de peinture peut être causée par l'exposition aux conditions environnementales ou peut être causée par une mauvaise adhésion des couches liées à des réparations après la mise en circulation (Weimer et al., 2020).

Dans le mémoire de Grenier (2022), une revue de la littérature concernant la dégradation des peintures a été réalisée. Plusieurs techniques d'analyse, telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman, la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (Py-GC/MS) et la chimiométrie (PCA et LDA) ont été employées pour évaluer la dégradation des peintures. Les résultats selon la technique d'analyse ont été résumés pour les articles publiés à partir de 2013 (Grenier, 2022). Dans la dernière décennie, quelques études ont été réalisées sur la dégradation des peintures automobiles (Gomes de Oliveira et al., 2018; Sauzier et al., 2013; van der Pal et al., 2016). Selon ces études, la dégradation consécutive à l'exposition aux conditions environnementales extérieures provoque des changements chimiques. Par exemple, l'exposition aux conditions environnementales extérieures peut causer une modification de l'intensité des pics infrarouges de certains composés. La dégradation peut ainsi directement influencer les informations tirées des analyses spectrales et la recherche dans les banques de données.

L'étude de Sauzier et *al.* (2013) utilise la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (FTIR-ATR) et la chimiométrie afin d'identifier les modifications liées à l'exposition aux conditions environnementales. Les techniques chimiométriques utilisées sont l'analyse en composantes principales (PCA) et l'analyse discriminante linéaire (LDA). Les résultats obtenus sont meilleurs pour une exposition de courte à moyenne durée. La classification associée à une exposition de longue durée peut être problématique. Néanmoins, le potentiel des techniques chimiométriques combiné à la spectroscopie infrarouge est démontré dans cette étude. Également, les auteurs mentionnent la problématique concernant la présence d'une couche de vernis transparent liée à des réparations après la mise en circulation. Ces réparations peuvent jouer un rôle dans la dégradation de la peinture automobile.

L'étude de van der Pal et *al.* (2016) utilise également la spectroscopie infrarouge et la chimiométrie pour démontrer l'efficacité de ces méthodes pour la classification des couches de vernis transparent. Plus précisément, les auteurs ont identifié six pics ou régions d'intérêt des spectres infrarouges où il y a des modifications associées à la dégradation. Le tableau 2.3 illustre les zones d'intérêt des spectres infrarouges ainsi que l'impact de la dégradation sur celles-ci. Les auteurs ont aussi observé une augmentation générale de l'intensité de la ligne de base (1880 à 600 cm^{-1}). Les résultats de cette étude montrent également l'impact de ces modifications sur la classification à l'aide de la chimiométrie.

Tableau 2.3. Zones d'intérêt des spectres infrarouges concernant les modifications associées à la dégradation.

Zone	Absorbance IR (cm^{-1})	Observations
A	3690 (↓), 3700 (↑)	Diminution et augmentation des pics respectifs des groupes OH
B	3450, 3375	Augmentation associée à la formation des groupes méthylol
C	2950 (↑), 2930 (↔) 2855 (↓)	Augmentation, déplacement et diminution des pics respectifs dans la région des CH_2
D	1725	Augmentation associée à la formation de groupements carbonyles (C=O)
E	1060 à 1000	Augmentation légère caractéristique de la vibration C – O

L'étude de Gomes de Oliveira et *al.* (2018) montre que l'utilisation conjointe de la spectroscopie infrarouge et de la spectroscopie Raman est pertinente pour la dégradation des peintures automobiles. Il y a davantage de différences spectrales pour les analyses infrarouges que pour les analyses Raman.

D'autres facteurs, tels que le type de résine (acrylique vs alkyde), le type de pigment ainsi que le type et la quantité d'additifs présents, peuvent exercer une influence sur la dégradation de la peinture. Par exemple, la

concentration de stabilisateurs de lumière à base d'amine encombrée (*HALS – Hindered Amines Light Stabilizers*) et des absorbeurs de lumière ultraviolette de type A (*UVAs – Ultraviolet Light Absorbers*) influence directement la résistance aux conditions environnementales extérieures (Gomes de Oliveira et al., 2018). Selon les différentes études analysées dans le mémoire de Grenier (2022), les principales modifications observées pour les peintures acryliques sont visibles à trois endroits pour les analyses infrarouges. Il y a une diminution et un élargissement du pic caractéristique du carbonyle à $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ et du pic caractéristique du méthylène dans les environs de 2800 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} . Il y a une augmentation et un élargissement des pics caractéristiques des groupements OH, NH, et COOH dans les environs de 2800 à 3400 cm^{-1} . Pour les peintures alkydes, la région 2800 à 3400 cm^{-1} est la zone principalement affectée par la dégradation. Selon les différentes études, les peintures alkydes sont plus dégradées que les peintures acryliques. D'ailleurs, la profondeur de la dégradation dépend du temps. La couche externe, généralement une couche de vernis transparent, est toujours la couche présentant un niveau de dégradation plus élevée (Grenier, 2022; Jost et al., 2016).

Évaluation de la dégradation : Calcul de l'indice de photo-oxydation

La température, de l'humidité et du rayonnement provoquent plusieurs effets dont le principal est la photo-oxydation (Adamsons, 2000; Adamsons, 2002). Des groupements carbonyles (C=O), carboxyles (COOH), hydroxyles (OH), peroxydes (ROOR') sont introduits dans la résine lors du processus de photo-oxydation (Feldman, 2002; Kuzina & Mikhailov, 2010). À l'aide de la spectroscopie infrarouge, les changements occasionnés par la dégradation sont visibles dans les régions caractéristiques des groupements associés à la photo-oxydation. L'impact de la dégradation des peintures est illustré à la figure 2.6a. Une peinture moins dégradée présente une enveloppe d'intensité plus faible pour les groupements OH, NH et COOH tandis que le contraire est observé pour les peintures plus dégradées. Le calcul de l'indice de photo-oxydation (POI) est le ratio de l'aire sous la courbe des spectres infrarouges des groupements OH, NH, COOH et CH (figure 2.6b). L'indice de photo-oxydation est calculé selon l'équation suivante :

$$POI_{\Delta} = \frac{[OH, NH, COOH]}{[CH]}$$

Où $[OH, NH, COOH]$ = Aire sous la courbe des groupements OH, NH et COOH
 $[CH]$ = Aire sous la courbe de la liaison CH

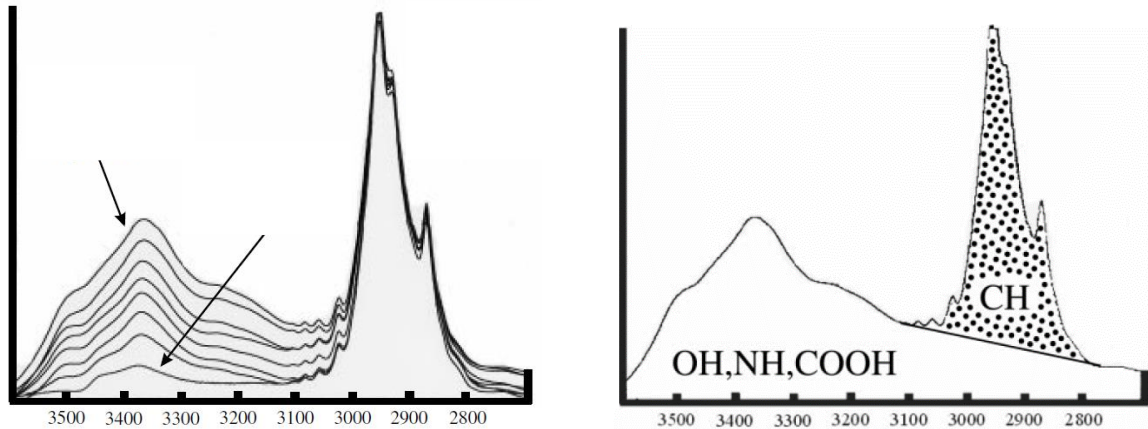


Figure 2.6. Illustration de a) l'impact de la dégradation des peintures sur les spectres IR et du b) calcul de l'indice de photo-oxydation à l'aide de l'aire sous la courbe des régions CH et OH, NH et COOH (Adamsons, 2000).

Préparation des échantillons : Coupes microtomiques

Le microtome est un appareil utilisé pour la préparation des échantillons. Un microtome permet d'obtenir des coupes transversales de tailles contrôlées et uniformes. Dans le cas de traces de peinture, un microtome est principalement utilisé pour exposer la séquence des couches de peinture en réalisant une coupe latérale. L'utilisation du microtome nécessite que l'échantillon soit placé dans un milieu d'inclusion (ex. résine ou paraffine). La visualisation de la séquence de couches est cruciale afin de distinguer les couches provenant de système OEM et de réparations après la mise en circulation (Ryland & Suzuki, 2011; Weimer et al., 2020).

Observations microscopiques

L'analyse des traces de peinture débute par les observations microscopiques. Les deux appareils utilisés sont les stéréomicroscopes et les microscopes. Ceux-ci permettent d'obtenir des informations sur la morphologie de la trace, soit le nombre de couches, la couleur, la taille et les caractéristiques de surfaces.

L'observation initiale de la trace de peinture est réalisée à l'aide d'un stéréomicroscope. Un avantage du stéréomicroscope est une grande distance de travail, ce qui permet de facilement manipuler les échantillons. Généralement, il est possible de visualiser les traces avec des grossissements de 5x à 60x. Les modes d'illumination du stéréomicroscope sont le fond clair, le fond noir et la double polarisation. Différents types d'éclairages, tels qu'un éclairage épiscopique et diascopique, peuvent être utilisés. Le stéréomicroscope fournit une première visualisation du nombre et de la séquence des couches. Cet appareil peut aussi permettre l'observation de différentes caractéristiques, telles que la texture de l'échantillon.

À la suite de l'examen au stéréomicroscope, les traces de peinture sont observées au microscope. Les grossissements disponibles sont généralement de 100x à 400x. Les modes d'illumination d'un microscope sont le fond clair, le fond noir, la double polarisation, le contraste de phase et la fluorescence. Ces modes d'illumination sont complémentaires afin d'observer toutes les caractéristiques possibles de l'échantillon. Par exemple, l'utilisation de différents modes d'illumination peut permettre d'observer une couche supplémentaire lorsque la différenciation des couches est difficilement observable en fond clair. Le microscope est utilisé pour déterminer le nombre de couches, la couleur ainsi que la taille précise des couches (Buzzini & Stoecklein, 2005; Massonnet & Muehlethaler, 2023; Ryland & Suzuki, 2011).

Méthodes spectroscopiques

Les deux principales méthodes spectroscopiques employées sont l'infrarouge et le Raman. Les analyses Raman et infrarouges fournissent des informations sur la composition organique et inorganique. Ces deux techniques sont non destructives, voire semi-destructives. Ces méthodes spectroscopiques sont complémentaires. La spectroscopie infrarouge permet l'identification de la résine et de certains pigments inorganiques. La spectroscopie Raman est principalement utilisée pour l'identification des pigments inorganiques et organiques. Les deux méthodes spectroscopiques peuvent identifier les matières de charges. La combinaison de ces deux méthodes permet d'obtenir un profil chimique complet de la trace de peinture (Buzzini et al., 2006; Buzzini & Stoecklein, 2005; Wright et al., 2020).

Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption de la lumière. Lors d'une analyse, le rayonnement infrarouge traverse ou est réfléchi par l'échantillon et la lumière des différentes longueurs d'onde peut être absorbée selon la composition chimique de l'échantillon (Beveridge et al., 2001).

Les analyses infrarouges peuvent être réalisées en réflectance totale atténuée (ATR) et à l'aide d'un microscope couplé au spectromètre. La spectroscopie FTIR-ATR permet la caractérisation de la surface. Cette technique est utile pour l'évaluation de la dégradation de la peinture puisque les rayons UV n'entrent pas en profondeur dans l'échantillon (Oldak et al., 2005). Toutefois, la spectroscopie FTIR-ATR n'est pas adaptée pour réaliser l'analyse des différentes couches de peinture. À l'aide de coupes transversales, la spectroscopie micro-FTIR permet de réaliser des analyses à un emplacement précis. Cette méthode est utile pour les échantillons de petites tailles (jusqu'à 10 x 10 µm). Cette technique est adéquate pour réaliser les mesures des différentes couches de peinture (Massonnet & Muehlethaler, 2023). La spectroscopie infrarouge

est une technique relativement rapide et la préparation des échantillons est généralement minime (Weimer et al., 2020).

L'identification de la composition de la trace de peinture est basée sur les absorbances infrarouges caractéristiques des résines. Les pics caractéristiques des différentes résines sont listés au tableau 2.4. Les matières de charge ont également des absorbances infrarouges caractéristiques. Les pics caractéristiques des principales matières de charge sont listés au tableau 2.5 (Kirkbride, 2015).

Tableau 2.4. Absorbance IR caractéristique des principales résines (Kirkbride, 2015).

Type de résines	Absorbance IR (cm ⁻¹)
Acrylique	1730, 1450, 1380, 1260, 1170, 1150
Alkyde orthophtalique	1725, 1450, 1380, 1270, 1130, 1070, 740, 700
Alkyde isophtalique	1725, 1475, 1375, 1305, 1237, 1135, 1074, 730
Alkyde tétraphtalique	1725, 1270, 1250, 1120, 1105, 1020, 730
Époxy	1510, 1240, 1180, 830
Nitrocellulose	1650, 1280, 840
Acétate de polyvinyle	1735, 1235, 1370, 1025, 1110, 1435, 945
Polyuréthane	1690, 1460
Styrène	1490, 1450, 760, 700
Urée	1655
Mélamine	1550, 815
Benzoguanamine	1590, 1540, 825, 780, 710
Silicone	1020, 1100, 1260, 800

Tableau 2.5. Absorbance IR des matières de charge couramment utilisées (Kirkbride, 2015)

Matière de charge	Absorbance IR (cm ⁻¹)
Carbonate de calcium	1795, 1440, 880, 710
Silicate de magnésium (Talc)	3675, 1010, 670
Silicate d'aluminium (Kaolinite)	3695, 3670, 3650, 3620, 1115, 1035, 1010, 915
Sulfate de baryum	1180, 1120, 1080, 980

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique d'un rayonnement monochromatique causé par les vibrations de l'échantillon. Différentes longueurs d'onde de laser sont disponibles. Les lasers les plus communs sont le vert (532 nm) et le rouge (785 nm). Le laser à une longueur d'onde de 532 nm est d'énergie plus élevée et il peut plus facilement endommager les échantillons. Le laser à une longueur d'onde de 785 nm produit moins de fluorescence parasite sur les échantillons et il donne un signal Raman plus faible. Toutefois, le laser à 785 nm risque de moins endommager les échantillons. Le choix du laser est important puisqu'il a un impact sur la qualité des spectres Raman (Chalmers et al., 2012; Weimer et al., 2020).

Pour l'analyse de traces, un spectromètre couplé avec un microscope est plus adapté. La résolution spatiale d'un microspectromètre Raman est de quelques micromètres (Bell et al., 2012; Weimer et al., 2020). La spectroscopie Raman ne nécessite aucune préparation d'échantillon à l'exception de la préparation des coupes microtomiques. La haute résolution spatiale est un autre avantage de cette méthode d'analyse. Le plus grand inconvénient de la spectroscopie Raman est la fluorescence possible de l'échantillon analysé. La fluorescence peut partiellement ou complètement masquer les informations spectrales de l'échantillon. Quelques méthodes sont possibles pour diminuer la fluorescence de l'échantillon : diminuer le pouvoir du laser et le temps d'exposition, utiliser un laser ayant une longueur d'onde plus élevée (p.ex. 785 nm dans le proche infrarouge), défocaliser le laser de l'échantillon, exposer l'échantillon pour une certaine durée (plusieurs minutes à une heure) au laser (Palenik et al., 2013; Weimer et al., 2020; Wright et al., 2020). Un autre inconvénient de la spectroscopie Raman est la destruction possible de l'échantillon. Lors d'analyse d'une trace de peinture, l'absorption de la lumière du laser par l'échantillon peut créer une chaleur localisée, ce qui a pour conséquence de brûler la trace. Ainsi, il est préférable de réaliser les mesures avec un pouvoir de laser faible et défocaliser le laser de l'échantillon (Ryland & Suzuki, 2011).

L'identification des pigments repose sur la disponibilité de banques de données complètes. Au cours des dernières années, plusieurs banques de données ont été développées (Buzzini & Suzuki, 2015). Les pics caractéristiques de quelques pigments utilisés dans la peinture automobile sont listés au tableau 2.6.

Tableau 2.6. Absorbance Raman caractéristique de certains pigments utilisés dans les peintures automobiles (Ferreira et al., 2017; Massonnet & Stoecklein, 1999; Zięba-Palus & Michalska, 2014).

Pigments	# C.I.	Absorbance Raman (cm ⁻¹)
Dioxyde de titane (rutile) ¹	PW6	609, 446
Noir de carbone ²	PBk7	1580, 1325
Phtalocyanine de cuivre ²	PG7	1536, 1337, 1280, 817, 776, 740, 685
	PB15	1529, 1452, 1341, 748, 680, 590
Indanthrone ²	PB60	1617, 1382, 1355, 1330, 1300, 1282
Dioxazine ²	PV23	1430, 1391, 1345
Quinacridone ^{3*}	PV19	1596, 1563, 1316, 694
	PR122	1645, 1591, 1566, 1512, 1377, 1312, 719
	PR202	1648, 1592, 1568, 1308, 706
Diketo-pyrrolo-pyrrole ^{3*}	PR254	1592, 1576, 1343, 1052, 127
Benzimidazolone ^{3*}	PO36	1636, 1607, 1568, 1484, 1389, 1309, 1290, 1242, 1138

Analyse en composantes principales (PCA)

L'analyse en composantes principales (PCA) est une technique chimiométrique exploratoire, c'est-à-dire non supervisée. La PCA permet d'observer visuellement la présence ou l'absence d'une séparation des échantillons en différents groupes en fonction de la similarité de leurs propriétés. Cette similarité est basée sur la « distance entre les points ». Ainsi, plus les échantillons comportent des propriétés similaires, plus les points se trouvent proches.

L'analyse en composantes principales (PCA) repose sur la réduction de la dimensionnalité du jeu de données. Pour ce faire, de nouvelles variables latentes (U) sont créées par des combinaisons linéaires des variables initiales (X). Les données non pertinentes (E) ont été mises de côté et n'ont pas été prises en considération. La matrice des nouvelles variables correspond aux composantes principales (PC). La figure 2.7 illustre le résumé du fonctionnement d'une PCA, où il est possible d'observer quatre matrices impliquées : la matrice des données brutes (X), la matrice des « scores » (U), la matrice des résidus (E) et la matrice des « loadings » (A). Il y a un « loadings plot » pour chacune des composantes principales. Ces « loadings » permettent de

¹ Ferreira, K., Gomes de Oliveira, A. G., & Gomes, J. (2017). Raman Spectroscopy of Automotive Paints: Forensic Analysis of Variability and Spectra Quality. *Spectroscopy Letters*, 50, 102-110. <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1288635>

² Zięba-Palus, J., & Michalska, A. (2014). Characterization of blue pigments used in automotive paints by Raman spectroscopy. *Journal of Forensic Sciences*, 59(4), 943-949. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12499>

³ Massonnet, G., & Stoecklein, W. (1999). Identification of organic pigments in coatings: applications to red automotive topcoats: Part III: Raman spectroscopy (NIR FT-Raman). *Science & Justice*, 39(3), 181-187. [https://doi.org/10.1016/S1355-0306\(99\)72045-9](https://doi.org/10.1016/S1355-0306(99)72045-9)

*Seuls les pics d'intensité très forts et forts sont présents dans le tableau.

visualiser l'importance des variables. Ainsi, il est possible de déterminer les variables qui affectent la variance de la composante principale (Sauzier et al., 2021; Varmuza & Filzmoser, 2009).

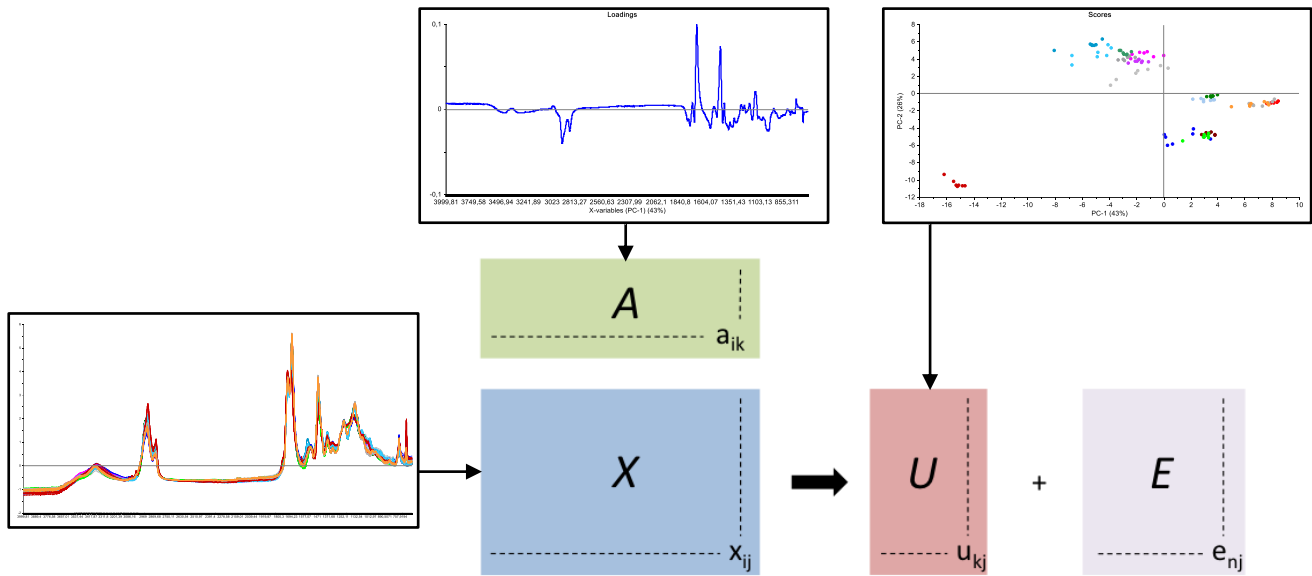


Figure 2.7. Résumé du fonctionnement d'une analyse en composantes principales.

Chapitre 3 – Méthodologie

Prélèvements

Les prélèvements ont été effectués au centre de recyclage *Recyclage Nath* à Trois-Rivières à l'été 2021. Une perceuse sans fil DEWALT 18V, une scie emporte-pièce bimétallique 2" de marque WULKEN avec un mandrin à changement rapide 3/8" de marque STAY SHARP ont été nécessaires pour effectuer les prélèvements. Ceux-ci ont ensuite été conservés dans une enveloppe cirée.

En moyenne, un total de 16 prélèvements a été effectué pour chaque véhicule. Huit véhicules ont été échantillonnés. Le nombre de prélèvements par véhicule varie en fonction de la structure du véhicule (berline, VUS, hayon) ainsi que l'état de la carrosserie. L'emplacement général des prélèvements est illustré à la figure suivante (*figure 3.1*). Les prélèvements ont été réalisés sur des parties non endommagées de la carrosserie. Des prélèvements ont été effectués au centre de chaque portière, au-dessus de chaque roue (aile avant et arrière), sur le capot, sur le toit et sur les pare-chocs avant et arrière de chaque côté du véhicule. Un prélèvement a aussi été fait sur le coffre à côté de la plaque d'immatriculation ou au centre du pare-choc arrière. Pour tous les véhicules de type berline, un prélèvement a été réalisé sur le toit du coffre. Également, les informations nécessaires sur les véhicules tels que la marque, le modèle, l'année, la couleur ainsi que le numéro d'identification du véhicule (VIN) ont été notées. Des photographies des véhicules ont été prises avant les prélèvements.

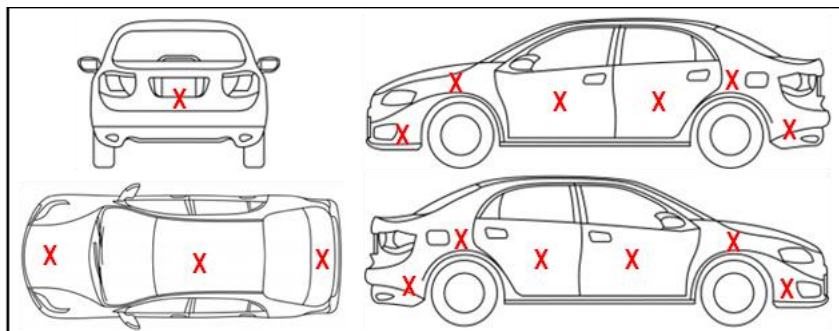


Figure 3.1. *Emplacement général des prélèvements pour un véhicule de type berline.*

Préparation des prélèvements

La première étape de la préparation des échantillons était de séparer la peinture du support. Pour les prélèvements provenant de support en métal, ceux-ci ont été pliés à l'aide de pince et d'un étau afin que la peinture se sépare naturellement de son support. Afin de protéger la peinture, les prélèvements ont été

préalablement enrobés de papier à main ainsi que l'embout des pinces. Pour les prélèvements provenant de support en plastique, un scalpel a été utilisé pour séparer la peinture du support.

La deuxième étape de la préparation des échantillons était de réaliser les moules d'inclusion. Pour ce faire, des moules d'acier inoxydable de grandeur 30 x 24 x 9 mm et de marque Eprexia, de la paraffine de type 6 de marque Thermo Scientific ainsi que des cassettes de marque Simport ont été nécessaires. La paraffine a préalablement été fondue à l'aide d'une plaque chauffante. L'échantillon de peinture a été fixé au fond du moule d'acier à l'aide d'une petite quantité de paraffine. Afin de pouvoir réaliser des coupes microtomiques, une cassette a été ajoutée sur le dessus du moule d'acier avant de le remplir avec de la paraffine.

La troisième étape de la préparation des échantillons est de réaliser des coupes microtomiques. Un microtome de marque MICROM International et de modèle HM 355 a été utilisé. Premièrement, des coupes microtomiques ayant une épaisseur de 70 μm ont été réalisées jusqu'au niveau de l'échantillon. Ensuite, des coupes microtomiques ont été effectuées en mode continu avec une épaisseur de 5 μm . Ces coupes microtomiques ont été conservées dans une boîte de pétri de 100 mm x 15 mm. Pour chacun des prélèvements, les coupes transversales ont été récupérées et déposées dans une boîte de Petri.

La dernière étape de la préparation des échantillons est le montage de lames pour les observations microscopiques. Les étapes pour réaliser la préparation des lames ont été faites sous un stéréomicroscope de marque Nikon et de modèle SMZ745T. Un éclairage de marque Nikon et de modèle G-ICIL a été utilisé. Tout d'abord, les coupes transversales de peinture ont été séparées de la paraffine. Ensuite, les coupes ont été aplaties à l'aide d'un « *Roller Knife* ». Aucun liquide de montage n'a été utilisé. Une fois les coupes aplaties, un couvre-lame a été déposé et maintenu par du ruban adhésif. Une lame de microscopie a été faite pour chacun des prélèvements.

Observations microscopiques

Les observations des coupes transversales en fond clair, en fond noir et en double polarisation ont été réalisées à l'aide d'un microscope Nikon ECLIPSE Ci. Les prélèvements ont été observés consécutivement en fond clair, en fond noir, en double polarisation ainsi qu'en fluorescence (filtres DAPI/Hoechst, FITC et TRITC) afin de déterminer la séquence et le nombre de couches. Un microscope Nikon ECLIPSE Ci avec une lampe à mercure à pression élevée a été nécessaire pour l'observation des coupes microtomiques en fluorescence. L'épaisseur et la couleur des couches ont été déterminées sous un grossissement de 400x.

Un microscope Nikon ECLIPSE Ci POL et une caméra Nikon DS-Ri2 ont été utilisés pour réaliser les photographies des prélèvements. Celles-ci ont été réalisées en mode réflexion en fond noir sous un grossissement de 200x. Afin d'obtenir une image nette des coupes microtomiques, plusieurs photographies ont été prises avec différents focus. Le logiciel NIS-Elements D a été utilisé pour la prise des photographies par empilement. La fusion des photographies des coupes microtomiques a été réalisée à l'aide du logiciel Photoshop CS6.

Observations spectroscopiques

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Réflectance totale atténuée (ATR)

Un premier appareil infrarouge a été utilisé pour effectuer les mesures en réflectance totale atténuée (ATR) sur la surface externe (dernière couche) des prélèvements bruts. Un spectromètre de marque Thermo Scientific et de modèle Nicolet iS10 a été utilisé pour réaliser ces analyses. Pour ces mesures infrarouges, la résolution était de 4 cm^{-1} et avec une accumulation de 8. Le logiciel OMNIC a été utilisé pour ces analyses infrarouges.

À l'exception de la séparation de la peinture du support en métal ou en plastique, aucune préparation des échantillons n'était nécessaire. La surface externe (dernière couche) des prélèvements a été directement déposée sur le diamant du spectromètre infrarouge. Sept mesures ont été réalisées pour chacun des prélèvements. Chacune de ces mesures a été réalisée sur différentes parties du prélèvement en question. Un bruit de fond a été réalisé entre chaque changement de prélèvements.

Microspectromètre infrarouge

Un deuxième appareil infrarouge a été nécessaire pour faire les mesures sur l'ensemble des couches de peinture. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un microspectromètre infrarouge de marque Thermo Scientific. Les caractéristiques et les paramètres techniques de l'appareil sont mentionnés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Caractéristiques et paramètres du microspectromètre infrarouge utilisé.

Microscope	Nicolet Continuum FT-IR Microscope
Spectromètre	Nicolet iS50 FT-IR
Logiciel	OMNIC
Objectif	32x Infinity Reffachromat
Détecteur	Mercury Cadmium Telluride (MCT-A), 4000 – 650 cm^{-1}
Résolution	4 cm^{-1}
Nombre de scans	32
Gain	Autogain

Concernant la préparation des échantillons, les mesures ont été effectuées dans le vide afin d'éviter les interférences liées à la cellule de diamant. Les spectres étaient de meilleures qualités lorsque les échantillons étaient mesurés dans le vide. Pour ce faire, les coupes microtomiques ont été apposées sur une lame en acier trouée et les extrémités des échantillons ont été retenues par un adhésif troué (figure 3.2).

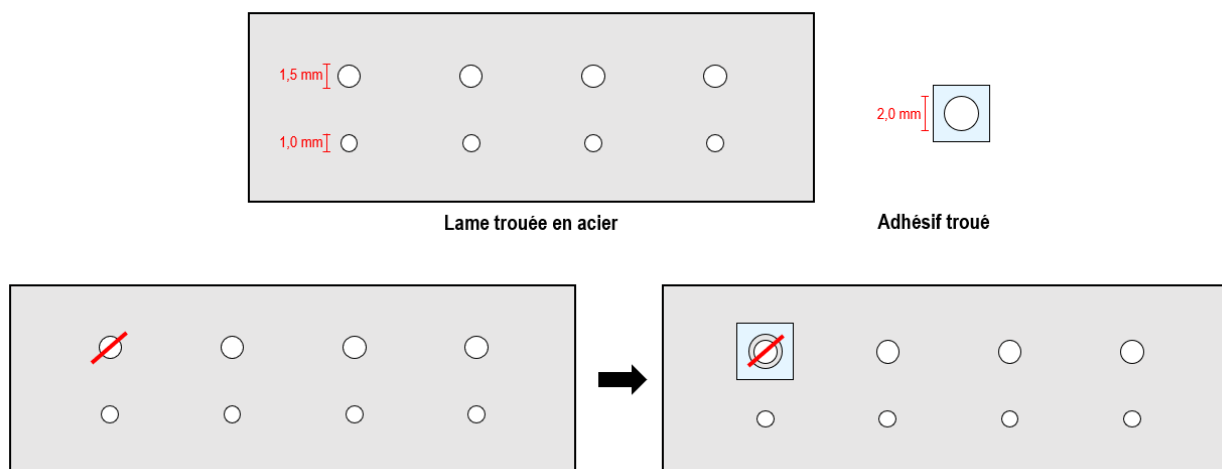


Figure 3.2. Schéma de la préparation des échantillons dans le vide pour les mesures en micro-FTIR.

Avant toutes mesures, le détecteur était refroidi à l'azote liquide. La taille de la fenêtre de mesure est adaptée à chacune des couches afin d'obtenir les meilleurs spectres possibles. Cinq mesures ont été réalisées pour les couches OEM (vernis transparent, couleur, apprêt, accrochage) ainsi que pour les couches externes (dernière couche). Pour les couches liées à des réparations après la mise en circulation, deux mesures ont été effectuées. Avant chaque mesure, un bruit de fond a été réalisé. Les analyses ont généralement été réalisées sur la même coupe microtomique sauf dans le cas d'une contamination de paraffine. Dans le cas d'une contamination de paraffine, des mesures supplémentaires ont été réalisées sur une autre coupe transversale. Des mesures infrarouges ont été réalisées pour les couches de taille supérieure à 10 μm .

Ces analyses ont été réalisées à l'École des Sciences Criminelles de l'Université de Lausanne durant un séjour de recherche de deux mois. Étant donné le temps limité du séjour, il a été possible de réaliser l'entièreté des mesures pour seulement cinq véhicules (véhicule #1-3-4-5-6). Pour les trois véhicules restants, des analyses infrarouges ont été réalisées sur tous les types de couches pour quelques prélèvements uniquement. Des mesures infrarouges ont été effectuées sur les prélèvements présentant une séquence de couches différentes.

Spectroscopie Raman

La deuxième partie des observations spectroscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microspectromètre Raman de marque Thermo Scientific et de modèle DXR3. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un laser de longueur d'onde de 785 nm. Ce laser permettait d'avoir le plus bas niveau de fluorescence et d'avoir la meilleure intensité. L'intensité du laser et le temps d'exposition ont été optimisés, en fonction des couches, afin d'avoir le moins de fluorescence possible. Sept mesures ont été réalisées pour chacune des couches. Les paramètres utilisés pour les mesures Raman sont mentionnés au tableau 3.2.

Tableau 3.2. Paramètres des mesures Raman.

Temps d'exposition	2,5 à 30,0 s
Pouvoir du laser	0,1 à 30,0 mV
Objectif	20x
Ouverture de diaphragme de fente	25 μm
Exposition	1,0
Logiciel	OMNIC

Les couches de taille inférieure à 5 μm n'ont pas été mesurées en raison de la tache focale de l'objectif et de l'intensité du laser. Les coupes microtomiques ont été placées sur une lame de microscopie recouverte de papier d'aluminium afin de diminuer la fluorescence. Aucune préparation des échantillons n'a été nécessaire. Les rayons cosmiques ont été supprimés à l'aide du logiciel OMNIC.

Traitements des données

Pour les observations microscopiques, l'homogénéité de la mise en peinture au sein d'un véhicule a été évaluée en illustrant l'épaisseur et la séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.

Pour les observations spectroscopiques, les prétraitements des spectres ont été réalisés à l'aide du logiciel Unscrambler X (version 10.5.1). Pour toutes les méthodes spectroscopiques, trois différents types de prétraitement ont été utilisés :

- Normalisation par SNV (*Standard Normal Variate*);
- Combinaison d'une normalisation par SNV et d'une correction de la ligne de base par *detrending*;
- Lissage de la seconde dérivée de Savitzky-Golay.

Pour les mesures en FTIR-ATR, les spectres ont été normalisés par SNV. Pour les véhicules #5 et #6, une normalisation par SNV suivi d'une correction de la ligne de base par *detrending* a été appliquée sur les spectres FTIR-ATR. Pour les analyses en micro-FTIR, le type de prétraitement utilisé dépendait de la couche analysée. Pour les couches d'apprêts (accrochage et apprêt), les spectres ont été prétraités par la seconde dérivée de Savitzky-Golay. Pour les couches de vernis transparent, les couches couleur ainsi que les couches externes, les prétraitements utilisés étaient une normalisation par SNV suivi d'une correction de la ligne de base par *detrending*. Pour les spectres Raman, deux types de prétraitements ont été utilisés, soit une normalisation par SNV et une combinaison de la normalisation par SNV et de la correction de la ligne de base par *detrending*.

À la suite des prétraitements des spectres, des analyses en composantes principales (PCA) ont été réalisées afin d'observer la présence ou l'absence de séparation entre les prélèvements au sein d'un véhicule. Des PCA ont été réalisés pour différents jeux de données, correspondant aux couches suivantes :

- Couche d'accrochage OEM;
- Couche d'apprêt OEM;
- Couche couleur OEM;
- Couche de vernis transparent OEM;
- Couche externe.

Pour les analyses en composantes principales (PCA) faites à l'aide des spectres en micro-FTIR, des régions, sans informations chimiques, ont été supprimées manuellement. Les zones supprimées sont de 4000 cm^{-1} à 3800 cm^{-1} et de 2700 cm^{-1} à 1850 cm^{-1} (*figure 3.3*). Ces régions ont été supprimées après les prétraitements des spectres. Ces deux régions ont été supprimées en raison de l'intravariabilité des mesures causée par

des interférences liées au spectromètre infrarouge. Ainsi, la séparation des prélèvements n'est pas basée sur des variations instrumentales.

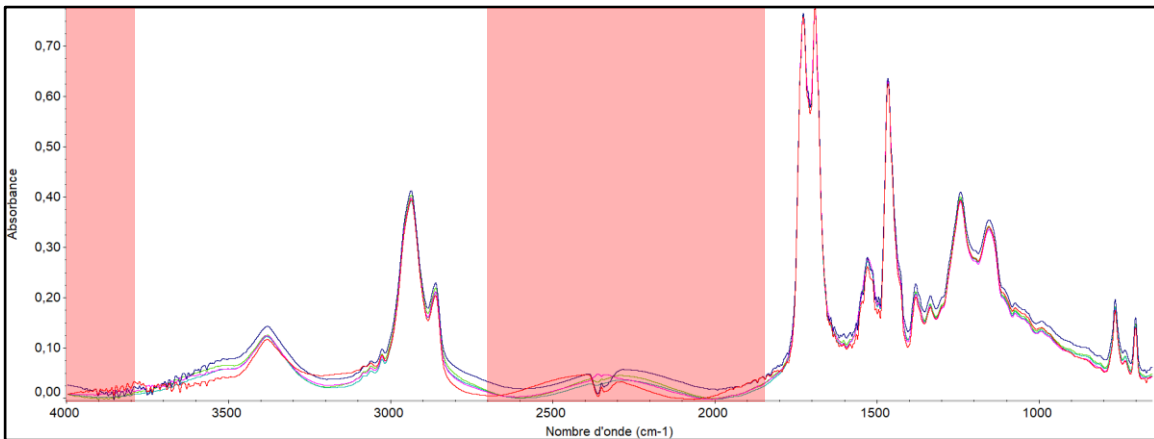


Figure 3.3. Régions sans informations chimiques supprimées avant d'effectuer les PCA pour les spectres en micro-FTIR.

Pour les PCA des spectres Raman, des variables ont été éliminées après les prétraitements. Les PCA ont été effectuées avec les régions de 2000 cm⁻¹ à 200 cm⁻¹. Ainsi, les variables supprimées sont celles dans la région de 3300 cm⁻¹ à 2000 cm⁻¹ (figure 3.4). Ces variables ont été éliminées afin de maximiser la séparation.

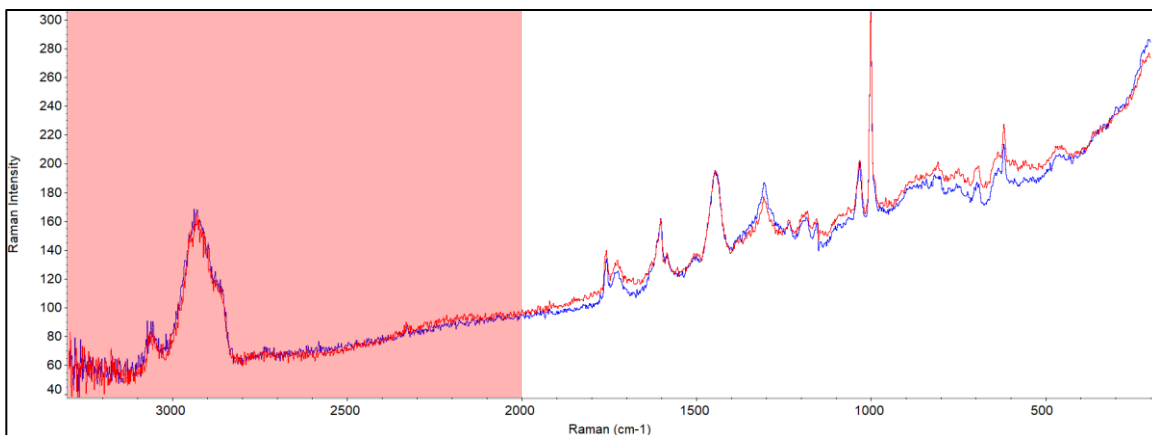


Figure 3.4. Régions supprimées avant d'effectuer les PCA des spectres Raman.

La dégradation des prélèvements a été évaluée à l'aide du calcul de la photo-oxydation en utilisant les spectres réalisés en FTIR-ATR. Le calcul de la photo-oxydation a été calculé en fonction de l'aire sous la courbe de la région des pics CH sur celle pour les régions de pics OH, NH, COOH (Jost et al., 2016):

$$POI_{\Delta} = \frac{[OH, NH, COOH]}{[CH]}$$

L'aire sous la courbe a été déterminée à l'aide du logiciel OMNIC.

Chapitre 4 – Résultats & Discussion

Dans ce chapitre, les résultats complets sont présentés pour le véhicule #1. Pour les autres véhicules, seulement les résultats des observations microscopiques, de l'analyse en composantes principales des couches externes ainsi que les résultats liés à des particularités spécifiques au véhicule sont présentés.

Des fiches illustrant l'ensemble des observations microscopiques sont réalisées pour chacun des véhicules. Sur ces fiches, il est possible de voir les informations sur le véhicule (marque, modèle, année, couleur et numéro d'identification du véhicule), le graphique illustrant l'épaisseur et la séquence des couches en fonction de l'emplacement des prélèvements sur le véhicule en question, les photographies des coupes microtomiques pour tous les prélèvements ainsi que l'emplacement des prélèvements. Pour le véhicule #1, un exemple de cette fiche est montré (figure 4.6). Pour les autres véhicules, les fiches sont en annexe (voir les annexes associées aux véhicules).

Véhicule #1

Le véhicule #1 est un Cadillac CT3 2003 de type berline. La couleur externe du véhicule est noire. Le fabricant de ce véhicule est *General Motors*. La carrosserie de ce véhicule n'était pas endommagée avant la réalisation des prélèvements.

Observations microscopiques

Les observations microscopiques montrent une variabilité dans l'épaisseur et le nombre de couches au sein du véhicule #1 (figure 4.1a). Il y a deux types de systèmes OEM, soit un pour les prélèvements provenant de support en plastique (figure 4.1b, prélèvement #1) et un pour ceux provenant de support en métal (figure 4.1c, prélèvement #3). Pour les prélèvements provenant de support en plastique, le système OEM est constitué de trois couches, soit une couche d'accrochage, une couche couleur et une couche de vernis transparent. Il y a trois prélèvements sur cinq qui comportent le système OEM, les deux autres présentant des couches couleur et vernis additionnelles (repeintes). Entre les trois prélèvements présentant un système OEM, bien que la mise en peinture soit identique, l'épaisseur des couches varie. Pour les prélèvements provenant de support en métal, le système OEM est composé de quatre couches, soit une couche d'accrochage, une couche d'apprêt, une couche couleur et une couche de vernis transparent. Il y a également une variation dans l'épaisseur des couches, comme pour les parties en plastique, pour les prélèvements présentant seulement les couches du système OEM (#3-6 et #15-16). Par exemple, la taille de la couche de vernis transparent de la porte arrière du côté passager (#4) est deux fois plus grande que celle de l'aile arrière

du côté conducteur. La variation de l'épaisseur des couches est attendue et est expliquée par le processus d'application de la peinture.

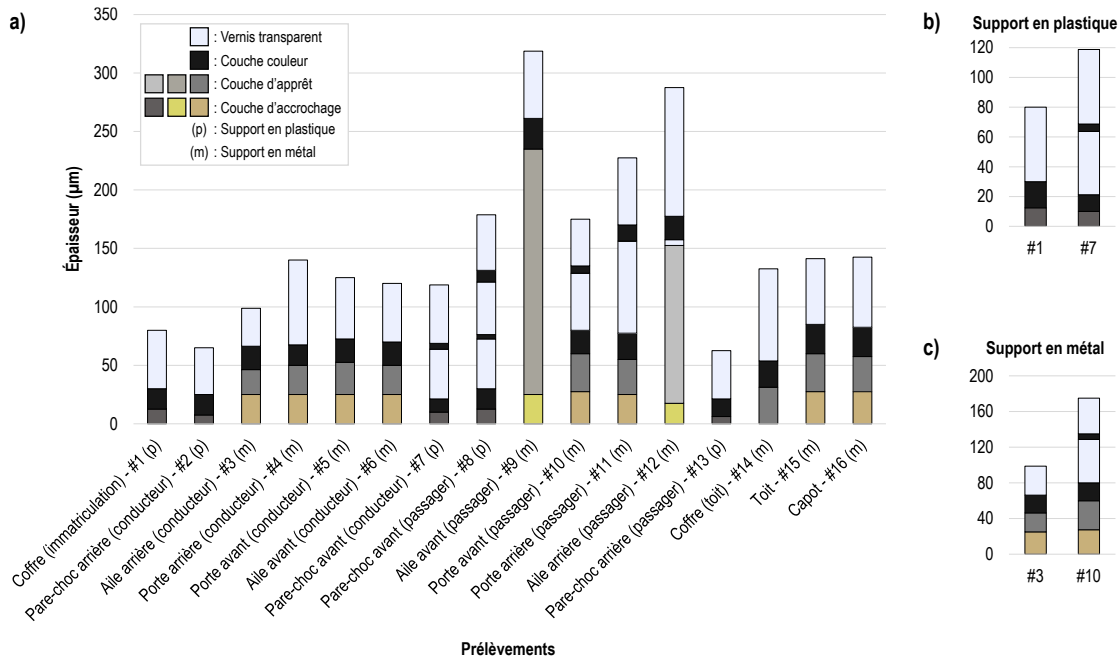


Figure 4.1. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.

Pour ce véhicule, il y a présence de réparations/retouches quand le nombre et/ou la séquence des couches varie du système OEM. Les figures 4.1b et 4.1c montrent à gauche un prélèvement caractéristique du système OEM et à droite un prélèvement comprenant des couches supplémentaires liées à des réparations après la mise en circulation.

Pour les prélèvements provenant de parties en plastique, le nombre de couches varie de trois couches à sept couches. Les prélèvements réalisés sur le pare-choc avant présentent des réparations après la mise en circulation en raison de la délimitation irrégulière des couches. Le nombre de couches associé aux réparations après la mise en circulation varie en fonction de l'emplacement des prélèvements sur le pare-choc avant. Il y a deux couches supplémentaires pour le côté passager.

Pour les échantillons provenant de support en métal, le nombre de couches varie de trois couches à six couches. À l'exception de trois prélèvements (#9, #12, #14), les quatre couches du système OEM sont toujours présentes. Pour le prélèvement réalisé sur le toit du coffre (#14), il manque la première couche, soit la couche d'accrochage⁴. Les trois couches de ce prélèvement sont similaires à celles du système OEM. Les

⁴ La couche d'accrochage est restée sur le support métallique lors de la préparation des échantillons.

prélèvements réalisés sur les portes du côté passager (#10 – 11) comportent deux couches supplémentaires, soit une couche de vernis transparent et une couche couleur. La présence de couches supplémentaires et consécutives de vernis transparent et de couleur (#10 – 11) peut être associée à des retouches effectuées lors de la mise en peinture d'origine. Toutefois, la délimitation des couches est irrégulière, ce qui est caractéristique de réparations après la mise en circulation plutôt que de retouches réalisées lors de la mise en peinture d'origine. Aussi, les prélèvements réalisés sur les ailes avant et arrière du côté passager (#9 et #12) ne contiennent pas les couches typiques du système OEM de ce véhicule. En effet, la séquence et la couleur des couches sont différentes de celle d'un système OEM. La couche d'accrochage pour ces deux prélèvements est similaire, mais de taille légèrement différente. La couche d'apprêt est de taille et de couleur différentes. Pour ces prélèvements, la taille élevée de la couche d'apprêt est indicatrice de réparations après la mise en circulation. Pour l'aile arrière du côté passager (#12), il est possible d'observer la présence d'une couche supplémentaire de vernis transparent et la taille de la couche externe est largement supérieure à celle du prélèvement de l'aile avant du côté passager. Pour finir, les réparations sont situées majoritairement sur le côté passager. Il y a donc possiblement eu un accident sur le côté passager du véhicule.

Analyses spectroscopiques

Couches d'apprêts OEM

Concernant la PCA des analyses infrarouges des couches d'accrochage OEM, aucune séparation n'est visible. Ainsi, la composition de cette couche est homogène au sein du véhicule. Pour les analyses Raman, aucune mesure n'a été prise en raison de la fluorescence de cette couche (*voir annexe A, figure A.1*).

Pour les couches d'apprêt OEM, aucune séparation n'est visible pour les PCA des spectres en micro-FTIR et en Raman. La composition de la couche d'apprêt est donc indifférenciable au sein du véhicule. Pour les spectres Raman, il est possible d'observer la présence de pics caractéristiques de dioxyde de titane (TiO_2) aux environs de 609 cm^{-1} et 446 cm^{-1} (*voir annexe A, figure A.2*).

Couche couleur OEM

Une séparation entre les prélèvements provenant des parties en plastique et des parties en métal est visible en observant la PCA des spectres en micro-FTIR des couches noires OEM (*figure 4.2*). Le graphique des « loadings » de la première composante principale permet de mettre en évidence les bandes / pics responsables de la séparation des prélèvements. La séparation est basée principalement sur quatre bandes / pics, soit :

1. Les bandes caractéristiques de l'élongation des liaisons C – H (~3100 à 2800 cm⁻¹);
2. Le pic caractéristique du carbonyle (C=O) (~1750 – 1700 cm⁻¹);
3. Les pics caractéristiques du polyuréthane (~1690 cm⁻¹ et ~ 1460 cm⁻¹);
4. Le pic de la déformation de la liaison C – H (~730 cm⁻¹).

La comparaison des spectres en micro-FTIR entre des prélèvements provenant d'une partie en métal et d'une partie en plastique (voir annexe A, figure A.3), permet de voir les différences soulevées par les « loadings ». Le prélèvement provenant du support en métal présente une intensité plus élevée pour la région des CH, des intensités plus faibles pour les pics caractéristiques du polyuréthane et un pic à ~ 730 cm⁻¹, qui est absent pour le prélèvement provenant de partie en plastique.

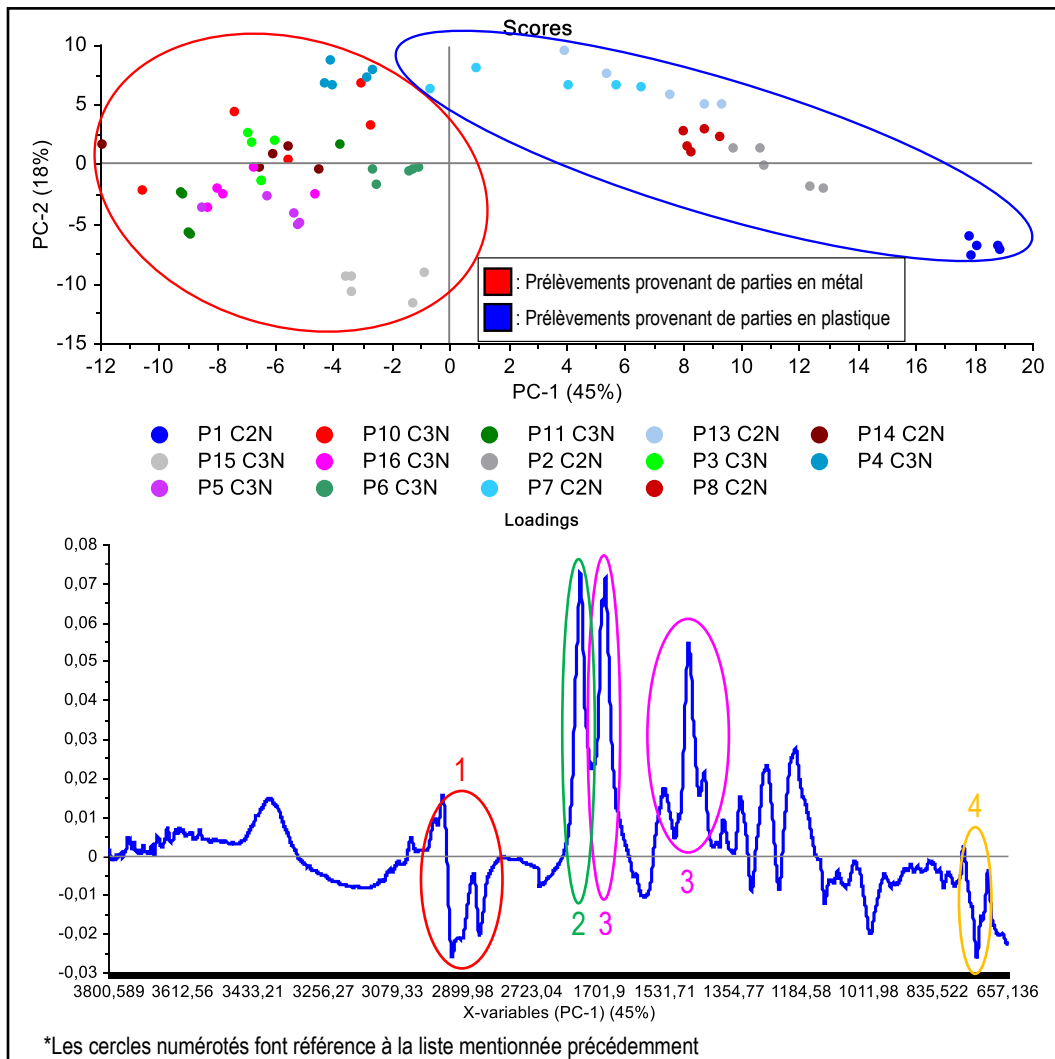


Figure 4.2. PCA des spectres en micro-FTIR des couches noires OEM avec les prétraitements SNV et detrending avec le loadings de la PC-1.

Concernant la PCA des spectres en Raman, aucune séparation n'est visible. Les seules bandes visibles sont associées au noir de carbone (*voir annexe A, figure A.4*), soit deux bandes aux environs de 1325 cm⁻¹ et 1580 cm⁻¹.

Couche de vernis transparent OEM

Les PCA des spectres en micro-FTIR (*figure 4.3a*) et en Raman (*figure 4.3b*) montrent une séparation entre les prélèvements provenant de parties en métal et de parties en plastique. Cette séparation des prélèvements peut s'expliquer par le fait que la mise en peinture des parties de plastique a probablement été effectuée séparément des parties en métal et les parties en plastique ont ensuite été ajoutées à la carrosserie à la fin de la mise en peinture des parties en métal. Encore une fois, les « loadings » des deux PCA permettent de mettre en évidence les bandes/pics responsables de la séparation des échantillons.

Pour les analyses infrarouges, la séparation repose sur la présence ou l'absence de styrène. Les prélèvements provenant de parties en plastique présentent du styrène (3300 à 3100 cm⁻¹, 760 cm⁻¹ et 700 cm⁻¹), contrairement aux prélèvements de parties en métal (*voir annexe A, figure A.5*). Le prélèvement #1 est légèrement à l'écart des autres prélèvements provenant de parties en plastique, comme sur la PCA des couches couleur OEM. Cela est causé par une intensité plus élevée des régions des OH et des CH, ce qui signifie que la dégradation de ce prélèvement est plus forte. Le calcul de la photooxydation (*voir annexe A, tableau A.1*) met en évidence une dégradation plus élevée (POI = 1,5) pour le prélèvement réalisé sur le coffre à côté de l'immatriculation.

Concernant les analyses pour les spectres Raman, la séparation est moins visible que pour les spectres infrarouges. En fait, la séparation entre les deux types de support n'est pas flagrante, d'où l'utilisation d'un trait pointillé pour l'illustrer. Par exemple, un réplica d'un prélèvement provenant de parties en plastique se retrouve dans la section des prélèvements de parties en métal. La séparation des couches de vernis transparent est basée sur la présence de pics. En observant les spectres Raman (*voir annexe A, figure A.6*), il est possible de voir que celui de la couche de vernis transparent OEM de prélèvement provenant de partie en métal ne contient pratiquement pas de pics, contrairement à celui du prélèvement provenant de partie en plastique.

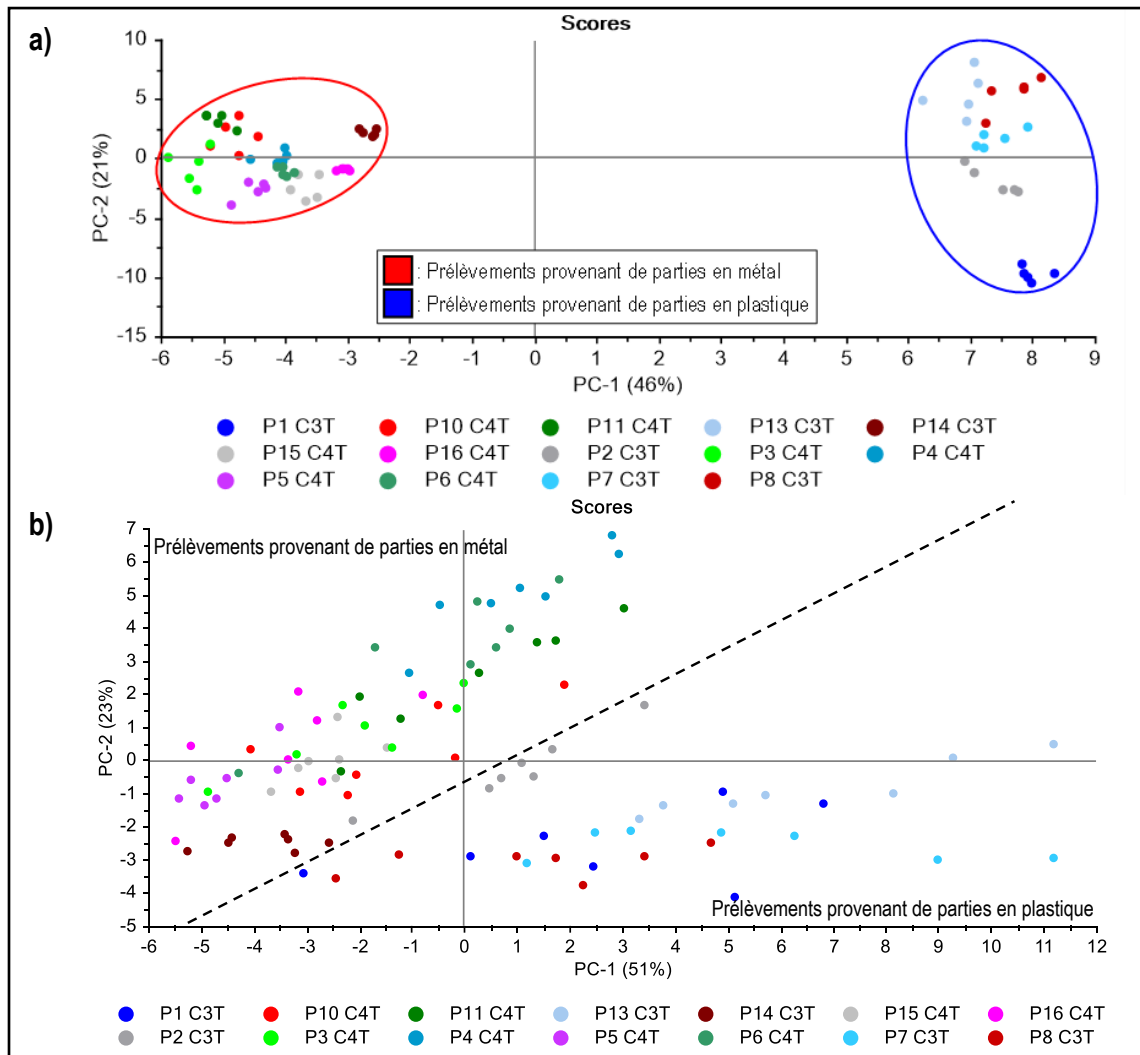


Figure 4.3. PCA des couches de vernis transparent OEM pour les spectres en a) micro-FTIR et en b) Raman avec les prétraitements SNV et detrending.

Couches externes

La PCA des spectres Raman des couches externes met en évidence une séparation entre les prélèvements provenant de parties en métal ayant le système OEM et les prélèvements provenant de parties en plastique comportant le système OEM ainsi que ceux ayant des réparations après la mise en circulation (figure 4.4). Les spectres Raman de la couche de vernis transparent OEM de prélèvements provenant de parties en métal ne présentent pratiquement aucun pic, contrairement à ceux des couches de vernis transparents OEM provenant de parties en plastique et des couches associées à des réparations après la mise en circulation (voir annexe A, figure A.6).

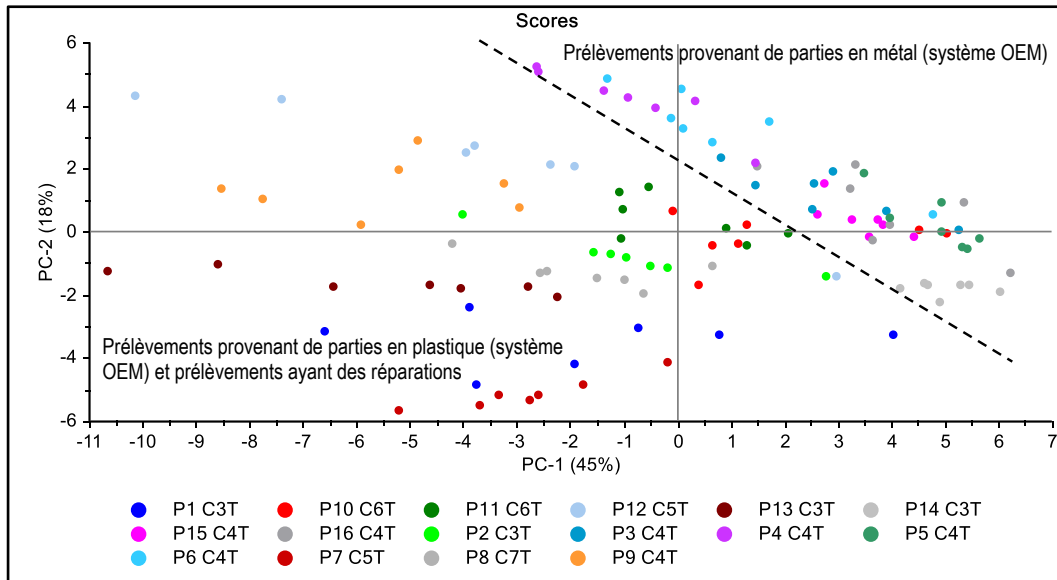


Figure 4.4. PCA des spectres Raman des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending.

Concernant les couches externes, une PCA est réalisée pour les mesures en micro-FTIR et en FTIR-ATR (figure 4.5). La figure 4.5a montre la PCA pour les spectres infrarouges mesurés en micro-FTIR et la figure 4.5b présente la PCA pour les mesures infrarouges réalisées en FTIR-ATR. Les deux PCA montrent une séparation similaire des prélèvements en quatre groupes. Le premier groupe est lié au prélèvement du pare-choc avant du côté conducteur. La couche externe de ce prélèvement est associée à une réparation après la mise en circulation. Ce prélèvement est séparé des autres prélèvements présentant des réparations. Les deux groupes suivants regroupent les prélèvements ayant une couche de vernis transparent OEM comme couche externe. Le deuxième groupe est constitué de prélèvements provenant de parties en plastique tandis que le troisième groupe représente les prélèvements provenant de parties en métal. Le quatrième groupe comprend les prélèvements du côté passager. Ce groupe est associé à des réparations après la mise en circulation.

Concernant la composition chimique, toutes les couches externes sont classifiées comme étant une résine d'acrylique. La différence entre ces différents groupes repose principalement sur les résines additionnelles, soit le styrène et la mélamine (voir annexe A, figure A.7). Les couches de vernis transparent OEM des prélèvements provenant de parties en métal présentent de la mélamine. Les couches externes des trois autres groupes présentent du styrène. Le « loadings » de PC-1 montre que la séparation repose sur principalement sur les pics caractéristiques du polyuréthane ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$) ainsi que sur la région des liaisons CH ($3100\text{ à }2800\text{ cm}^{-1}$). Le « loadings » de la PC-2 montre que la séparation repose sur les pics du styrène ($3300\text{ à }3100\text{ cm}^{-1}$, 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1}). La séparation des couches externes est basée

sur des différences d'intensité des pics du styrène et du polyuréthane. Pour la couche externe du pare-choc avant du côté conducteur, l'intensité des pics caractéristiques du styrène est plus élevée et l'intensité des pics du polyuréthane est plus faible, comparé à la couche externe des autres prélèvements. Les prélèvements comportant la mise en peinture d'origine des parties en métal présentent une intensité plus élevée pour la région des liaisons CH.

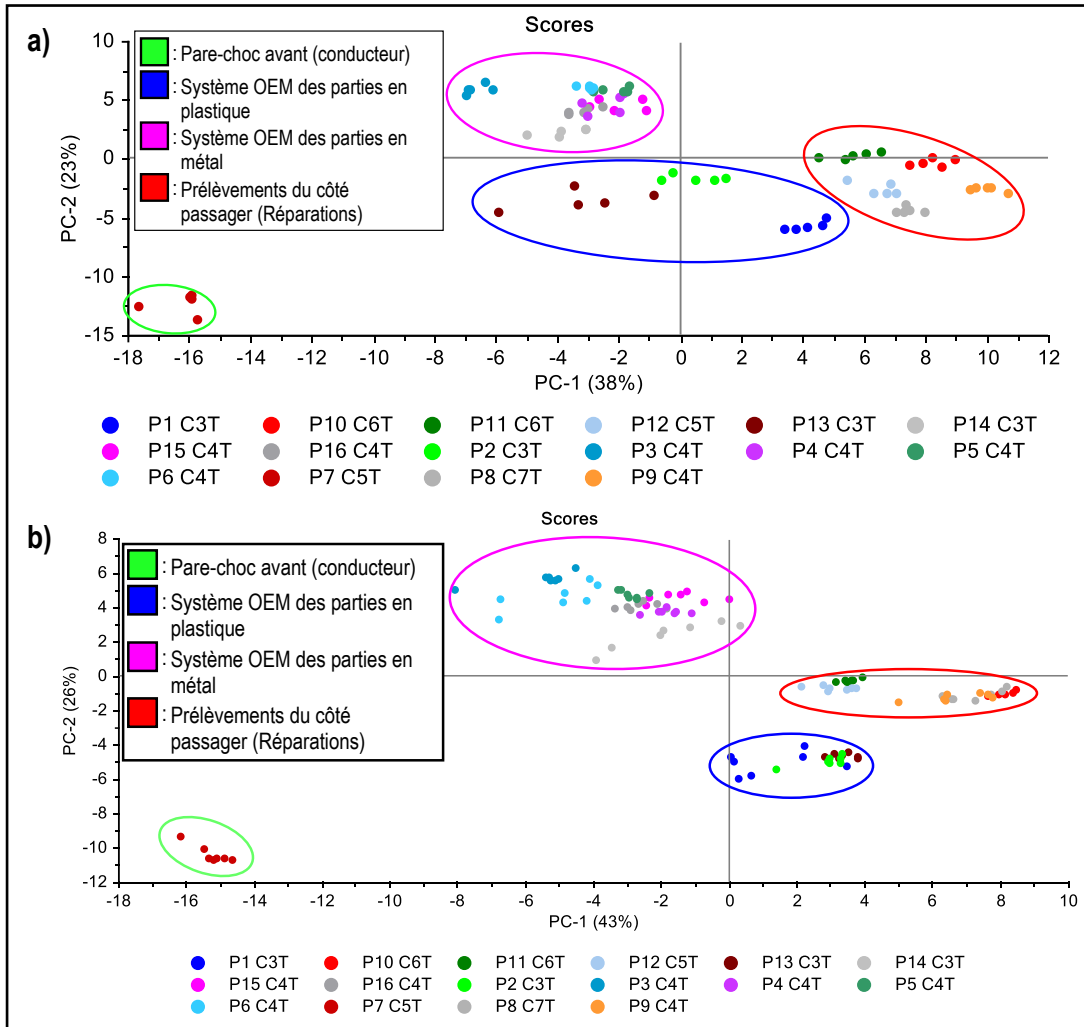


Figure 4.5. PCA des couches externes pour les spectres en a) micro-FTIR avec les prétraitements SNV et detrending et en b) FTIR-ATR avec le prétraitement SNV.

Pour les prélèvements #10 et #11, la couche de vernis transparent OEM est différenciable de la couche externe. Ainsi, cela signifie que les deux couches supplémentaires sont associées à des réparations après la mise en circulation. Pour les prélèvements réalisés sur le pare-choc avant, la couche externe du prélèvement #7 (conducteur) est différenciable de celle du prélèvement #8 (passager). Également, la couche interne de

vernis transparent du prélèvement #8 est indifférenciable à la couche externe du prélèvement #7. Ainsi, il y a eu deux réparations différentes réalisées sur le pare-choc avant du côté passager.

Dégradation

La dégradation des échantillons est plus représentative pour les mesures infrarouges réalisées en FTIR-ATR. Ainsi, une PCA itérative est réalisée sur le groupe constitué des prélèvements ayant le système OEM des parties en métal pour montrer l'impact de la dégradation sur la couche externe (*voir annexe A, figure A.8*). Une séparation entre les prélèvements latéraux et supérieurs est visible. Cette séparation est basée sur l'intensité des régions impactées par la dégradation, soit la région des OH, NH et COOH ainsi que celle des CH. Les prélèvements supérieurs sont plus dégradés que les prélèvements latéraux. Cela concorde avec les résultats du calcul de la photo-oxydation. Il est possible d'observer que le calcul de l'indice de photo-oxydation (*voir annexe A, tableau A.1*) est plus élevé pour les prélèvements supérieurs (#14 à #16) que pour les prélèvements latéraux (#3 à 6). L'indice de photo-oxydation est similaire pour les prélèvements ayant une couche externe OEM et ceux ayant une couche associée à des réparations. La chronologie des réparations peut avoir un impact sur la dégradation. Par exemple, les réparations peuvent avoir été effectuées quelques mois après la mise en circulation du véhicule et donc présenter une dégradation similaire. Toutefois, la qualité de la peinture utilisée peut aussi jouer un rôle sur la dégradation. La peinture utilisée par les garages peut être de qualité inférieure (p.ex. pas de protecteurs UV) à celle utilisée lors de la mise en peinture d'origine et présenter une dégradation similaire malgré le fait que les réparations ont été effectuées des années après la mise en circulation du véhicule. Également, la proportion des composés ayant des liaisons CH et OH, NH et COOH peut varier selon le type de vernis utilisé, ce qui signifie que la comparaison de la dégradation est relative entre les différents prélèvements. Un vernis associé à des réparations peut présenter un indice de photo-oxydation initial plus élevé en raison d'une concentration plus élevée des différents composés impliqués dans la dégradation. Le positionnement stationnaire du véhicule peut être une autre explication possible. Par exemple, si le véhicule est toujours stationné de la même façon, un côté du véhicule peut être davantage en contact avec les rayons UV. De plus, les conditions hivernales du Québec, soit les précipitations de neige, l'utilisation de sel et de sable, peuvent potentiellement avoir un impact sur la dégradation de la peinture.

Récapitulatif : Mise en peinture d'origine et réparations

Le tableau 4.1 met en évidence les différentes mises en peinture selon la partie de la carrosserie. Au sein du véhicule #1, il y a quatre mises en peintures différentes, soit deux lignes de production correspondant à la mise en peinture d'origine et deux réparations distinctes effectuées après la mise en circulation. La ligne de production #1 correspond à la mise en peinture d'origine pour les prélèvements de parties en plastique tandis que la ligne de production #2 représente celle pour les parties en métal. Les parties en plastique et en métal ont été peintes séparément et assemblées à la fin du processus.

Tableau 4.1. Résumé des différentes mises en peinture selon les parties de la carrosserie.

	Prélèvements	Ligne de production #1	Ligne de production #2	Réparation #1	Réparation #2
Plastique	#1 Coffre (immatriculation)	X			
	#2 Pare-choc arrière (conducteur)	X			
	#13 Pare-choc arrière (passager)	X			
	#7 Pare-choc avant (conducteur)	X		X	
	#8 Pare-choc avant (passager)	X		X	X
Métal	#3 Aile arrière (conducteur)		X		
	#4 Porte arrière (conducteur)		X		
	#5 Porte avant (conducteur)		X		
	#6 Aile avant (conducteur)		X		
	#10 Porte avant (passager)		X		X
	#11 Porte arrière (passager)		X		X
	#14 Coffre (toit)		X		
	#15 Toit		X		
	#16 Capot		X		
	#9 Aile avant (passager)				
#12 Aile arrière (passager)					X

Toutes les parties en plastique de la carrosserie ont été peintes dans la même ligne de production. Toutefois, le pare-choc avant présente des réparations après la mise en circulation. Les deux prélèvements réalisés sur le pare-choc avant ont d'abord été réparés une première fois. Ensuite, une deuxième réparation a été réalisée sur le prélèvement du côté passager.

À l'exception des ailes avant et arrière du côté passager, tous les prélèvements provenant des parties métalliques de la carrosserie présentent les couches associées à la ligne de production #2. Toutes les couches de peinture sur les ailes avant et arrière du côté passager sont liées à une réparation après la mise en circulation. Malgré des différences visibles dans la séquence des couches de ces deux prélèvements, ceux-ci sont considérés comme ayant subi la même réparation puisque leur couche de vernis externe est

indifférenciable. La peinture de ces prélèvements peut avoir été poncée jusqu'au support pour ensuite appliquer de nouvelles couches de peinture ou il peut s'agir de nouvelles parties de carrosserie. Les portes avant et arrière du côté passager présentent deux couches supplémentaires associées à une réparation après la mise en circulation. La majorité des parties de la carrosserie du côté passager présente des couches supplémentaires associées à une deuxième réparation.

Marque du véhicule : Cadillac
 Modèle du véhicule : CTS
 Année du véhicule : 2003
 Couleur du véhicule : Noire
 VIN : 1G6DM57N530113566

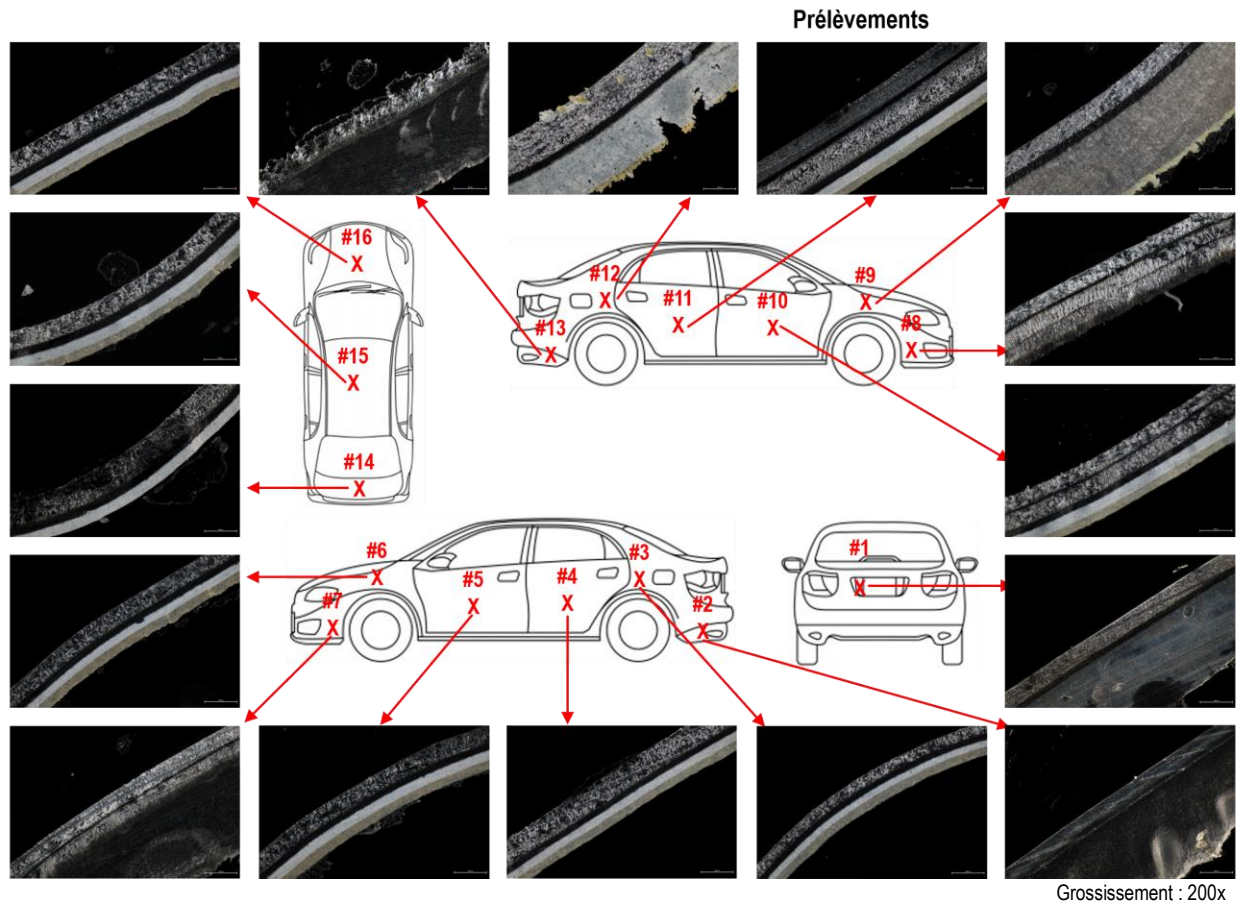
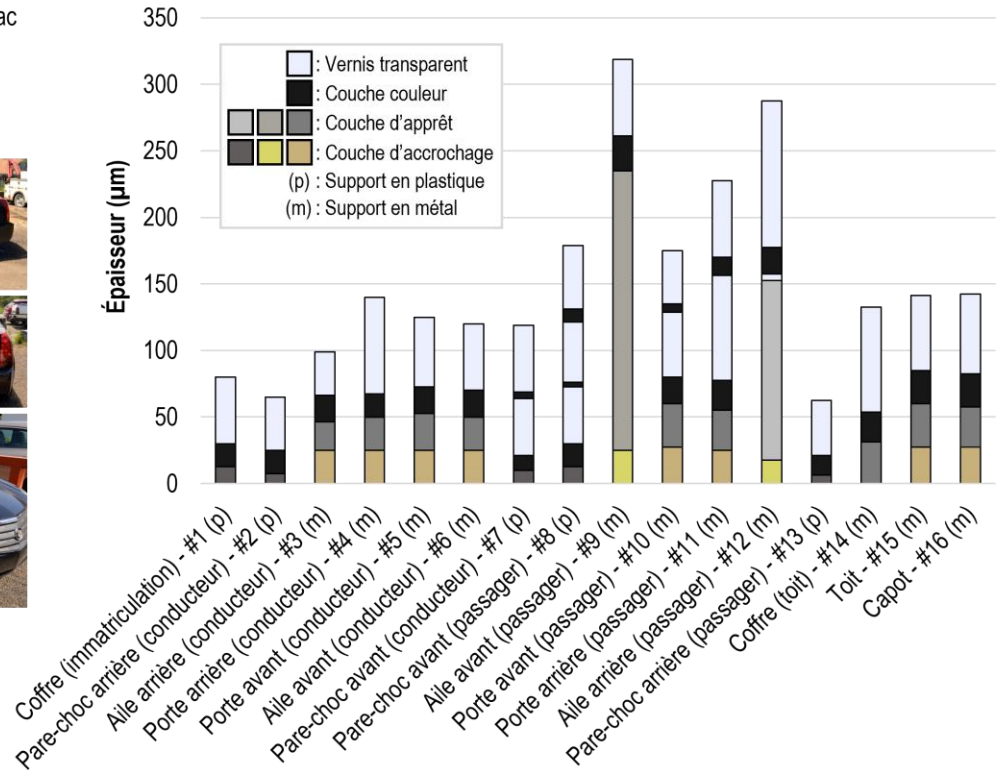


Figure 4.6. Fiche des observations microscopiques pour le véhicule #1.

Véhicule #2

Le véhicule #2 est un GMC Acadia 2008. Celui-ci est un VUS de couleur noire. Le fabricant de ce véhicule est *General Motors*. Le véhicule était accidenté. La carrosserie présentait des dommages visibles sur le capot et sur le côté passager. Les prélèvements n'ont pas été réalisés sur des régions où la carrosserie était endommagée.

Observations microscopiques

La particularité de ce véhicule est la présence de nombreuses couches liées à des réparations/retouches. Les observations microscopiques montrent une variabilité dans le nombre et l'épaisseur des couches au sein du véhicule #2 (figure 4.7). Pour les prélèvements provenant de support en plastique, le nombre de couches est homogène. Ceux-ci sont composés de trois couches. La couche couleur des prélèvements réalisés sur le pare-choc avant est de couleur plus pâle que celle sur le pare-choc arrière. Aussi, les prélèvements réalisés sur le pare-choc arrière (#6 et #8) comportent une délimitation irrégulière des couches. Ainsi, les prélèvements sur le pare-choc arrière sont associés à des réparations après la mise en circulation.

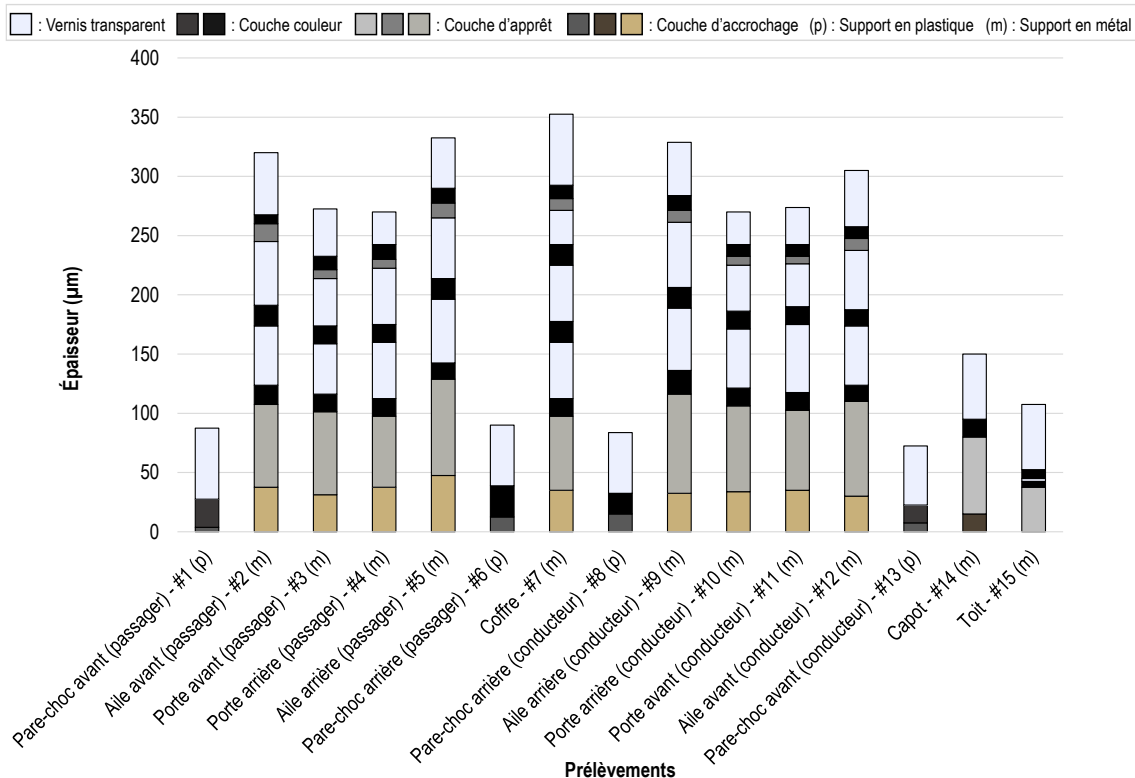


Figure 4.7. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.

La mise en peinture du véhicule #2 n'est pas homogène pour les prélèvements provenant de parties en métal. Le nombre et la séquence du système OEM sont complexes à déterminer en raison des différences présentes entre les prélèvements provenant de parties en métal. Toutefois, la délimitation des trois dernières couches sur les prélèvements #2 à #5, #7 et #9 à #12 est irrégulière. La figure 4.8 illustre la délimitation irrégulière (ellipses rouges) des trois dernières couches pour le prélèvement réalisé sur l'aile avant du côté passager (#2). Pour le même prélèvement, il est possible d'observer une séparation de la peinture à partir de la couche d'apprêt (flèche rouge). La même observation est constatée sur les autres prélèvements (#3 – #5, #7, #9 – #12). Ces deux caractéristiques physiques sont spécifiques à des réparations après la mise en circulation. Ainsi, il est possible de conclure que les trois couches les plus externes de ces prélèvements sont liées à des réparations après la mise en circulation.

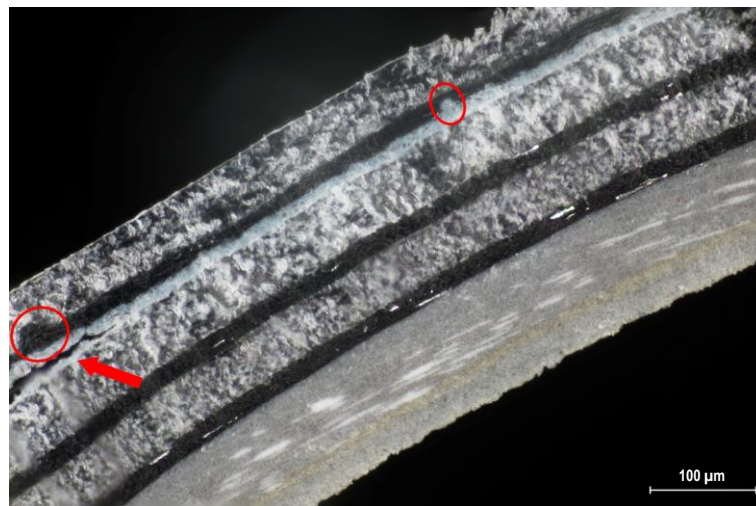


Figure 4.8. Coupe microtomique du prélèvement #2 montrant une délimitation irrégulière pour les trois dernières couches (grossissement : 200x).

Toujours pour les mêmes prélèvements (#2 – #5, #7, #9 – #12), la délimitation des couches avant les trois dernières couches est nette, ce qui peut indiquer que des retouches ont eu lieu lors de la mise en peinture d'origine du véhicule. Le nombre de couches varie en fonction de l'emplacement. À l'exception du prélèvement réalisé sur le coffre (#7), le nombre et la séquence de couches sont identiques. Pour le prélèvement effectué sur le coffre, il y a une couche couleur et une couche de vernis transparent supplémentaire.

Concernant les prélèvements supérieurs (#14 – #15), ceux-ci présentent une séquence et un nombre de couches différents des autres prélèvements provenant de parties en métal. Ces prélèvements sont associés à des réparations après la mise en circulation.

Analyse en composantes principales : Couches externes

L'analyse en composantes principales (PCA) effectuée à l'aide des mesures en FTIR-ATR montre une séparation des prélèvements en trois groupes (*figure 4.9*). Le premier groupe est constitué des prélèvements provenant du pare-choc avant. Le deuxième groupe correspond aux prélèvements latéraux. Une séparation n'est pas visible au sein de ce groupe lors d'une PCA itérative. Le troisième groupe comprend les prélèvements supérieurs. Il est possible d'observer une donnée aberrante pour le prélèvement #14 (ligne de base). Cette donnée n'a pas été prise en compte en ce qui concerne la séparation.

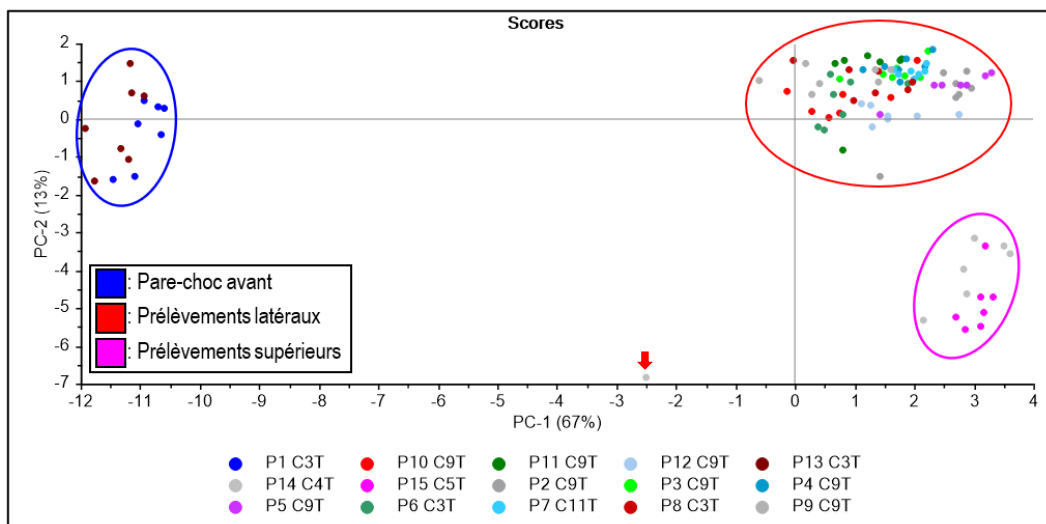


Figure 4.9. PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes avec le prétraitement SNV.

Selon les « loadings », la séparation des groupes est basée sur les pics caractéristiques du styrène (3300 à 3100 cm^{-1} , 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1}), sur le pic de la liaison carbonyle ($\text{C}=\text{O}$, $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) ainsi que sur les bandes caractéristiques de la région des liaisons CH (3100 à 2800 cm^{-1}). Pour les prélèvements provenant du pare-choc avant, il n'y a pas de styrène présent. Il y a également une différence dans la région des pics des CH. La séparation entre les prélèvements latéraux et supérieurs repose sur des différences présentes dans la région des liaisons CH ainsi que sur des variations d'intensité des pics à $\sim 1723\text{ cm}^{-1}$ et à $\sim 1686\text{ cm}^{-1}$. Pour les prélèvements supérieurs (#14 – 15), l'intensité de ces pics est plus faible que pour les prélèvements latéraux (*voir annexe B, figure B.1*).

Dégradation

Les prélèvements supérieurs présentent l'indice de photo-oxydation le plus élevé (*voir annexe B, tableau B.1*). À l'exception du prélèvement réalisé sur l'aile avant du côté conducteur, les prélèvements ayant une couche externe OEM présentent la dégradation la plus faible. Toutefois, pour la majorité des prélèvements latéraux, la différence au niveau de l'indice de photo-oxydation est petite.

Analyses infrarouges : Micro-FTIR

Concernant les analyses en micro-FTIR, des mesures ont été effectuées sur les prélèvements #1, #2, #6, #7, #14 et #15. Les spectres infrarouges sont comparés manuellement pour les différents types de couches. Pour les prélèvements provenant de support en plastique, les spectres sont différenciables entre les pare-chocs avant (#1) et arrière (#6) du côté passager (*figure 4.10*). La région des liaisons CH (3100 à 2800 cm^{-1}) est différente entre les deux prélèvements pour les couches de vernis transparent. Plus précisément pour les couches de vernis transparent, il y a présence de styrène (3300 à 3100 cm^{-1} , 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1}) et absence de mélamine ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 815 \text{ cm}^{-1}$) pour le prélèvement réalisé sur le pare-choc arrière (#6) tandis qu'il y a absence de styrène et présence de mélamine pour celui réalisé sur le pare-choc avant (#1).

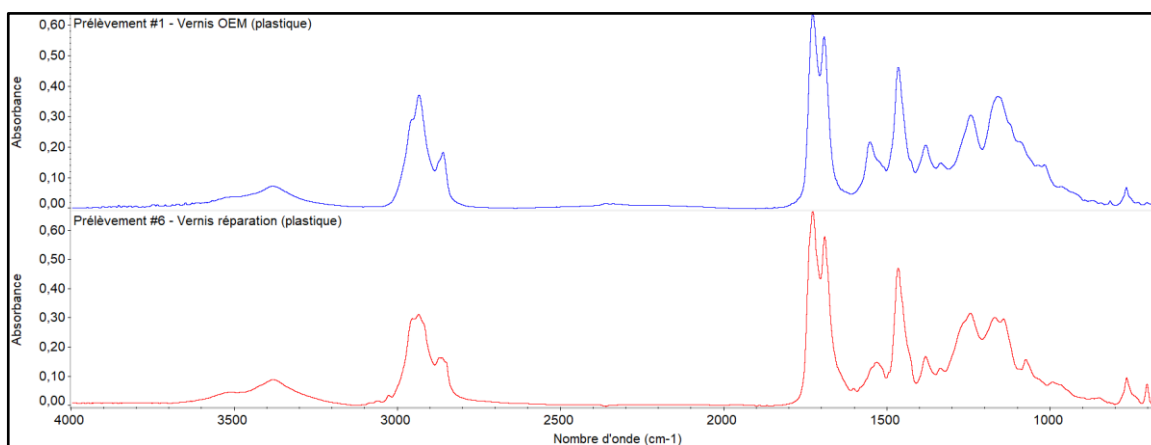


Figure 4.10. Comparaison des spectres en micro-FTIR pour les couches de vernis transparent des prélèvements provenant de parties en plastique (#1 et #6).

Ensuite, les spectres des couches de vernis transparent et des couches couleur sont comparés au sein d'un même prélèvement. La comparaison est réalisée pour le prélèvement #7 (*figure 4.11*). Pour les couches de vernis transparent, les trois premières couches (4^e, 6^e et 8^e couches) sont indifférenciables. Cependant, la couche externe, soit la 11^e couche, est différenciable des autres couches de vernis transparent. Les deux principales différences sont la présence de styrène (3300 à 3100 cm^{-1} , 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1}) et de polyuréthane ($\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$) pour la couche externe de vernis transparent (*figure 4.11a*). Pour les couches couleur, il est possible d'observer que les trois premières couches (3^e, 5^e et 7^e couches) sont indifférenciables. La dernière couche, soit la 10^e couche, est différenciable des autres couches couleur en raison de la présence de polyuréthane (*figure 4.11b*).

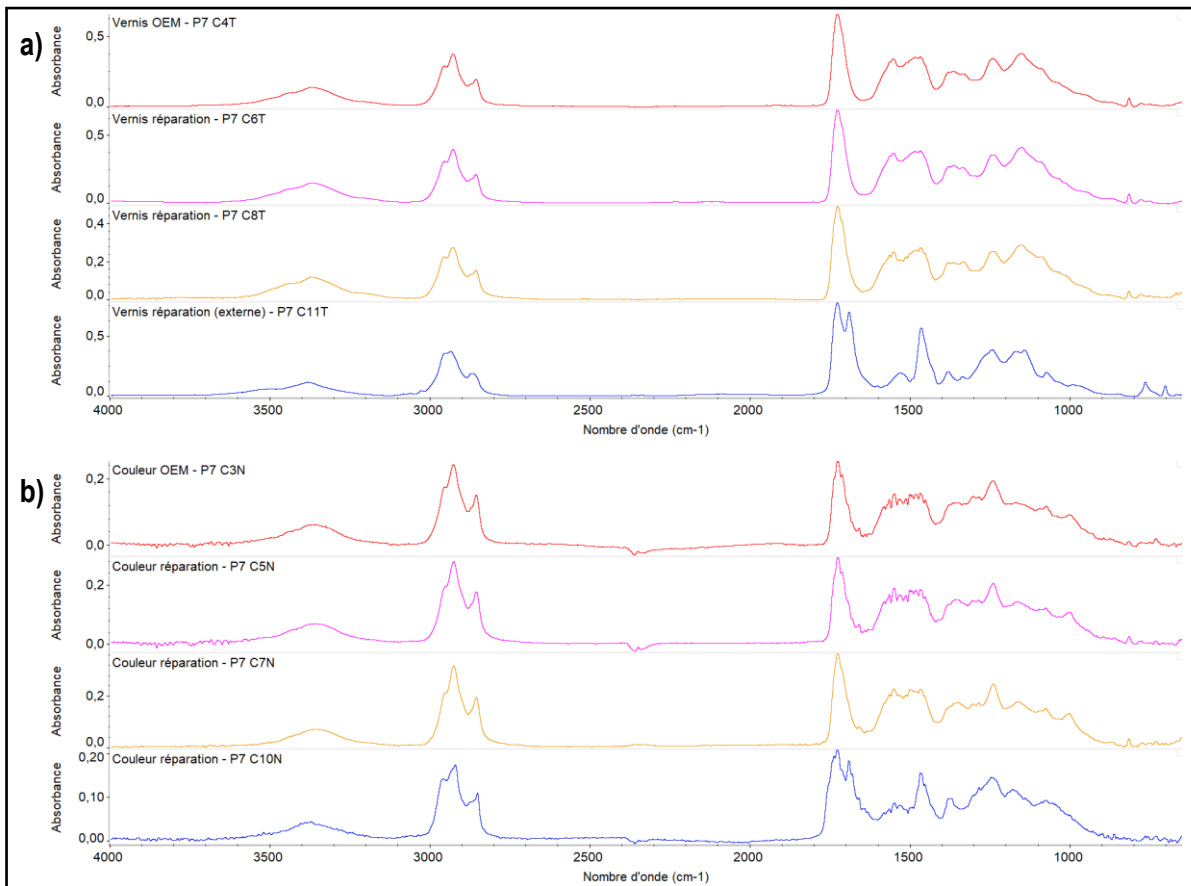


Figure 4.11. Comparaison des spectres en micro-FTIR au sein du prélèvement #7 pour a) les couches de vernis transparent et pour b) les couches couleur.

Ainsi, il est possible de confirmer que les trois dernières couches des prélèvements proviennent de réparations après la mise en circulation et que les couches inférieures à celles-ci sont d'origine. Les couches supplémentaires OEM sont liées à des retouches effectuées lors de la mise en peinture en raison de défauts de surface de la peinture. Il est possible d'observer les mêmes conclusions pour le prélèvement #2 (voir annexe B, figure B.2).

Véhicule #3

Le véhicule #3 est une Honda Civic 2006 de type berline. La couleur externe du véhicule est bleue. Le fabricant de ce véhicule est Honda. Le véhicule était accidenté. La carrosserie présentait des dommages sur le côté passager et conducteur. Les prélèvements n'ont pas été réalisés sur des régions où la carrosserie était endommagée.

Observations microscopiques

Les observations microscopiques montrent que l'épaisseur de couches n'est pas homogène au sein du véhicule (figure 4.12). La séquence des couches est similaire pour la majorité des prélèvements provenant des parties métalliques. Pour les prélèvements provenant des ailes avant et arrière ainsi que pour le capot, il y a une couche d'apprêt supplémentaire. Cette couche d'apprêt supplémentaire est liée à des retouches lors de la mise en peinture d'origine du véhicule. Pour les prélèvements provenant des parties en plastique, la séquence de couches est différente entre le pare-choc avant et arrière, variant de trois à quatre couches. Lors de l'observation de la coupe microtomique du prélèvement #9, une couche bleue supplémentaire d'environ 30 μm est parfois présente au-dessus de la couche externe. La couleur de cette couche est visuellement différente de la couche couleur OEM. Cette couche est rarement encore liée avec la couche de vernis transparent.

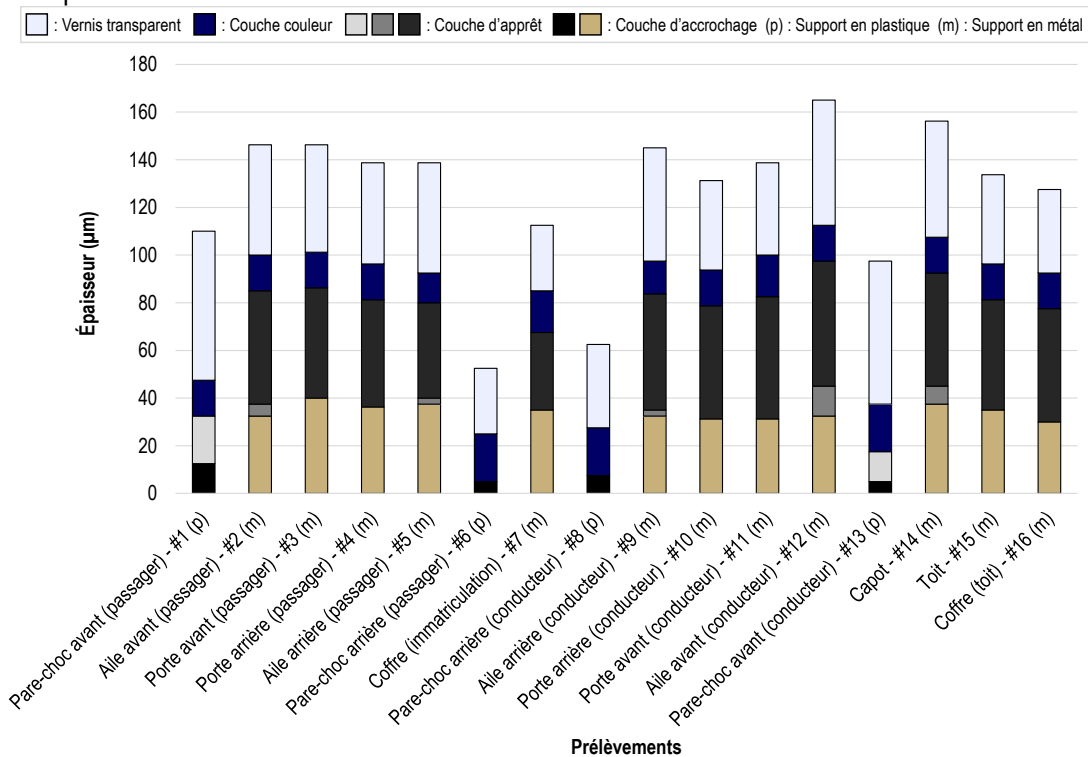


Figure 4.12. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.

Analyses en composantes principales : Couches externes

La particularité de ce véhicule est la différence dans la séparation des prélèvements pour les couches externes entre les PCA des spectres en FTIR-ATR et des spectres en micro-FTIR (figure 4.13). Pour les deux PCA, les prélèvements sont séparés en trois groupes. La séparation est différente pour les prélèvements ayant une couche externe associée à des réparations après la mise en circulation et pour le prélèvement réalisé sur l'aile arrière du côté conducteur. Les prélèvements réalisés sur les parties en plastique sont séparés en deux groupes pour les mesures faites en micro-FTIR (figure 4.13a) tandis que pour les analyses effectuées en FTIR-ATR (figure 4.13b), ces prélèvements ne sont pas séparés. La couche externe des prélèvements provenant du pare-choc avant est attribuée à des réparations après la mise en circulation tandis que celle des prélèvements effectués sur le pare-choc arrière est typique du système OEM des parties en plastique.

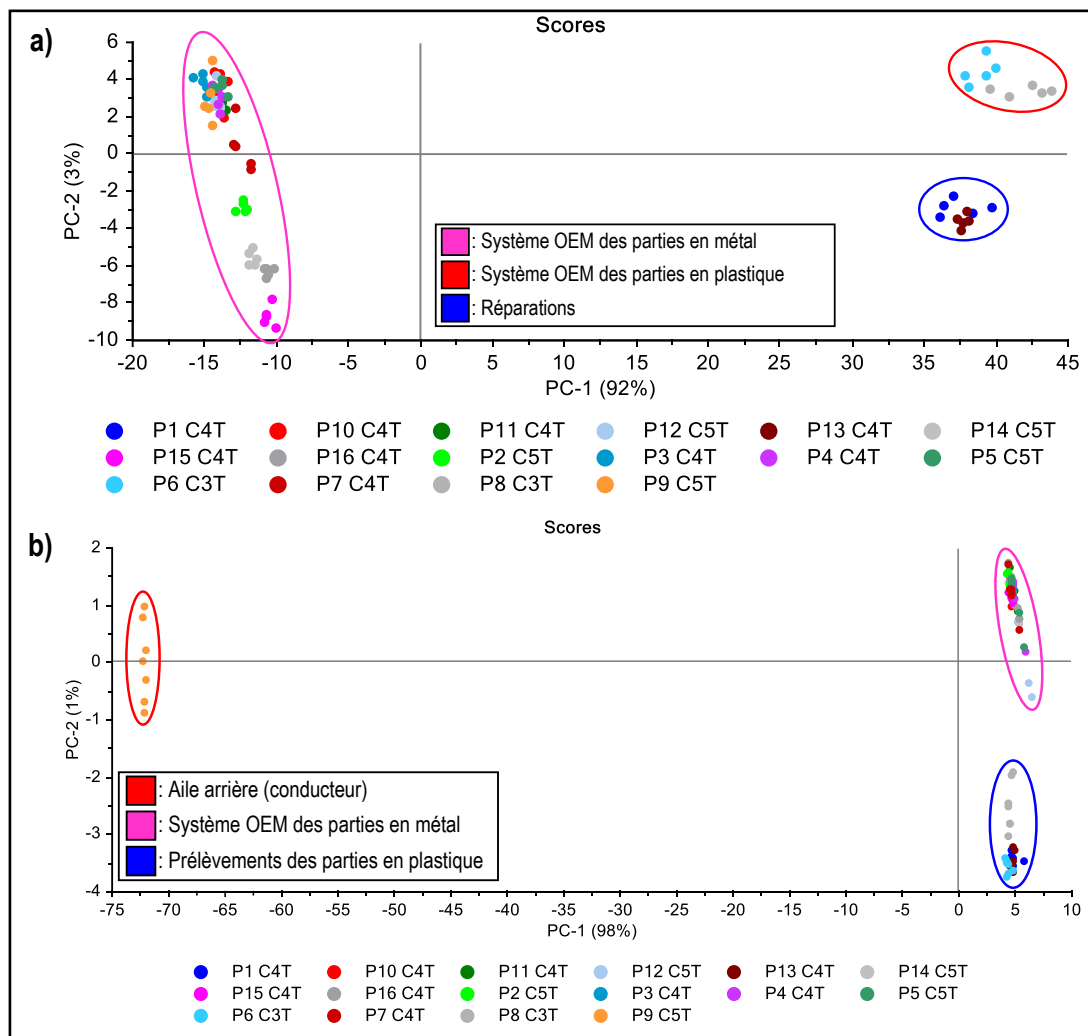


Figure 4.13. PCA des couches externes pour les analyses effectuées en a) micro-FTIR avec les prétraitements SNV et detrending et en b) FTIR-ATR avec le prétraitement SNV.

Les différences entre les mesures prises à l'aide du micro-FTIR et du FTIR-ATR pour les prélèvements réalisés sur le pare-choc avant du côté passager (#1), sur le pare-choc arrière du côté passager (#6) ainsi que sur l'aile arrière du côté conducteur (#9) sont illustrées à la figure 4.14. Pour le prélèvement #1 (*figure 4.14a*), il est possible d'observer des différences d'intensité pour les pics à $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$. Des variations dans l'intensité des pics sont aussi visibles dans la région des CH. Également, la région des OH, des COOH et des NH comporte des variations. La mesure prise en FTIR-ATR présente une courbe plus prononcée, ce qui signifie une dégradation plus élevée. Également, une conséquence de la dégradation d'une résine d'acrylique est la diminution et l'élargissement du pic caractéristique du carbonyle ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) (Grenier, 2022). Les spectres en FTIR-ATR illustrés à la figure 4.14 montrent effectivement une diminution et un élargissement de ce pic pour toutes les couches externes. Ceci s'explique par le fait que les analyses en FTIR-ATR sont une technique de surface, plus adaptée pour mettre en évidence la dégradation réelle de la couche externe. Les analyses en micro-FTIR sont effectuées au centre de la couche. Ainsi, il est possible d'éviter ou de diminuer l'impact de la dégradation. Pour le prélèvement #6 (*figure 4.14b*), les différences d'intensité entre les spectres en micro-FTIR et en FTIR-ATR sont similaires à celle du prélèvement #1.

Pour le prélèvement #9 (*figure 4.14c*), le spectre réalisé en FTIR-ATR est complètement différent de celui mesuré en micro-FTIR. Contrairement aux mesures réalisées en FTIR-ATR, il est possible de cibler avec certitude la couche de vernis transparent pour les analyses en micro-FTIR. Ainsi, il peut y avoir des interférences avec d'autres couches pour les analyses effectuées en FTIR-ATR. Comme mentionné précédemment, une couche supplémentaire bleue est parfois présente au-dessus de la couche de vernis transparent et lors de la préparation des échantillons, la surface du prélèvement avait une apparence granuleuse et non homogène. Donc, il est possible de conclure que le spectre obtenu en FTIR-ATR est un mélange de cette couche supplémentaire et la couche de vernis transparent. Également, le spectre réalisé en FTIR-ATR présente une dégradation plus élevée. L'aile arrière du côté conducteur comporte l'indice de photo-oxydation le plus élevée (POI = 4,2) au sein du véhicule (*voir annexe C, tableau C.1*).

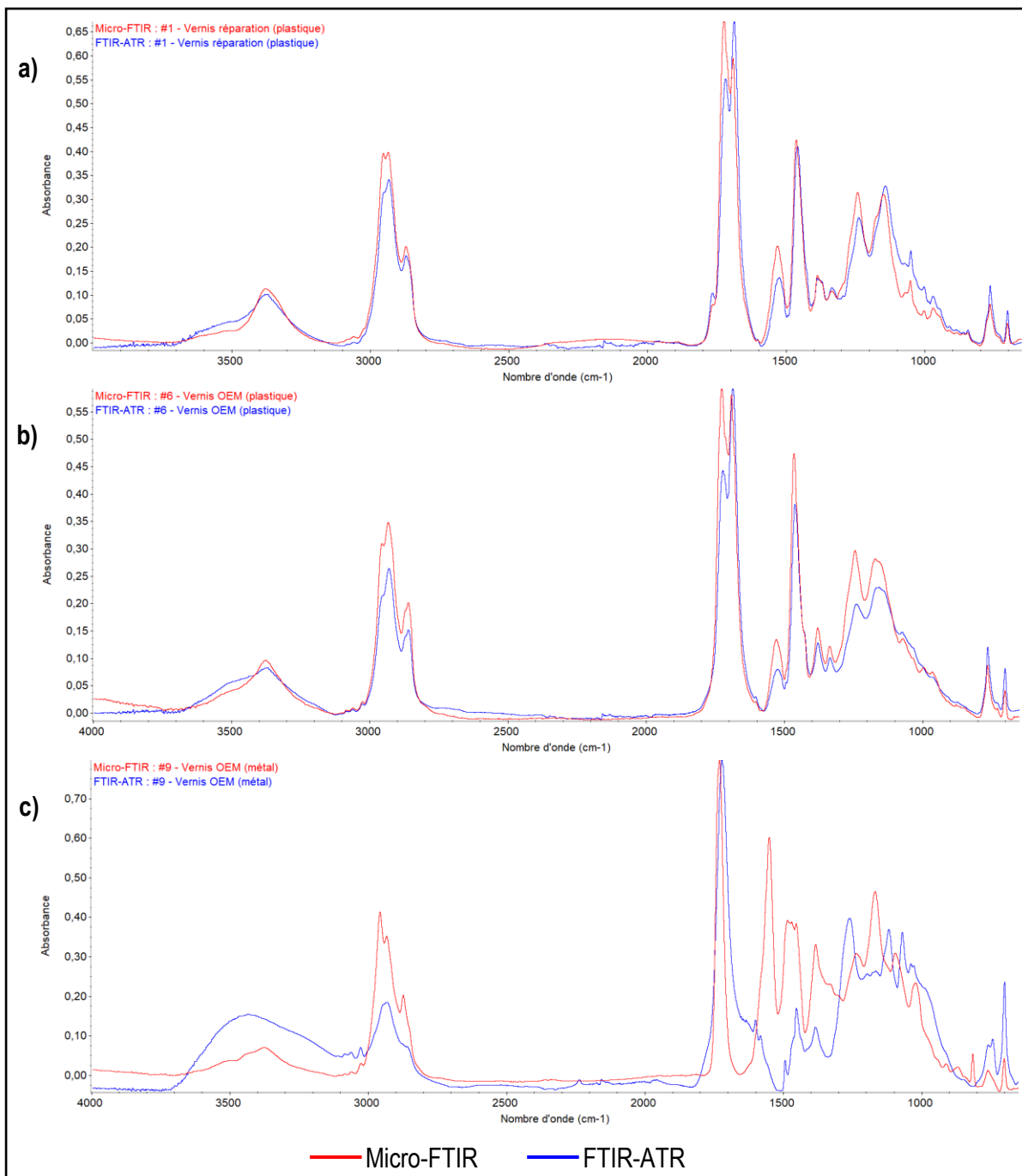


Figure 4.14. Comparaison des spectres en micro-FTIR et en FTIR-ATR des couches externes pour a) le prélèvement #1, b) le prélèvement #6 et c) le prélèvement #9.

Concernant la séparation des prélèvements pour la PCA des spectres en micro-FTIR (figure 4.13a), les « loadings » de la PC-1 montrent que celle-ci repose principalement sur les pics caractéristiques du polyuréthane ($\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$) et de la mélamine ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 815 \text{ cm}^{-1}$). Les couches externes associées à des prélèvements provenant de parties en plastique et à des réparations après la mise

en circulation sont composées de polyuréthane et les couches externes liées aux prélèvements provenant de parties en métal contiennent de la mélamine (voir annexe C, figure C.1). Le « loadings » de la PC-2 montre que la séparation entre les couches externes associées à des réparations et aux systèmes OEM de parties en plastique est basée sur la région des liaisons CH (~3100 à 2800 cm^{-1}) ainsi que sur les pics caractéristiques du polyuréthane. Également, il est possible d'observer une séparation des prélèvements latéraux et supérieurs au sein du groupe associés aux prélèvements provenant de parties en métal.

Dégradation

L'indice de photo-oxydation du véhicule #3 montre que les couches externes associées à des réparations après la mise en circulation présentent la dégradation la plus faible. À l'exception du prélèvement réalisé sur l'aile arrière du côté conducteur (#9), l'indice de photo-oxydation est plus élevé pour les prélèvements supérieurs que pour les prélèvements latéraux pour les couches externes liées à la mise en peinture d'origine (voir annexe C, tableau C.1).

Analyses Raman : Couche couleur

Pour tous les prélèvements, la couche bleue (figure 4.15) est composée d'un mélange de deux pigments :

- Noir de carbone (PBk7) : 1580 cm^{-1} et 1325 cm^{-1}
- Phtalocyanine de cuivre (PB15) : 1529 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1341 cm^{-1} , 748 cm^{-1} , 680 cm^{-1} et 590 cm^{-1} .

La couche bleue du prélèvement #1 (pare-choc avant du côté passager), qui est associée à des réparations après la mise en circulation, présente aussi du dioxyde de titane (610 cm^{-1} et 455 cm^{-1}). Ceci est aussi observé pour le prélèvement #13, soit le côté conducteur du pare-choc avant.

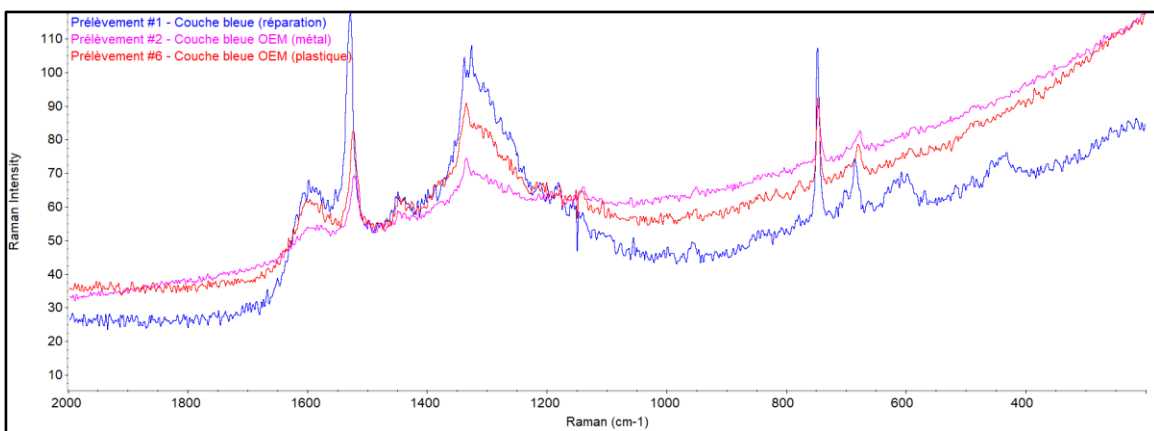


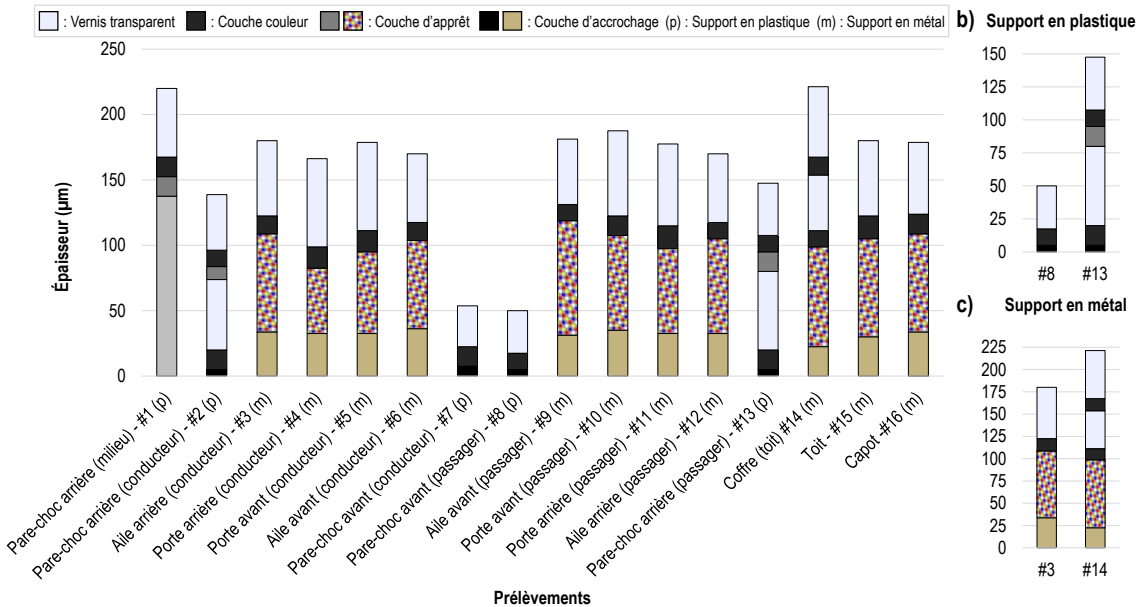
Figure 4.15. Spectres Raman de la couche bleue pour les prélèvements #1, #2 et #6.

Véhicule #4

Le véhicule #4 est un Pontiac G5 2008. La couleur externe est noire. Le fabricant de ce véhicule est *General Motors*. La carrosserie de ce véhicule ne présentait pas de dommages.

Observations microscopiques

Le nombre et l'épaisseur des couches varient au sein de la mise en peinture du véhicule #4 (figure 4.16a). Il y a deux types de systèmes OEM, soit un pour les prélèvements provenant de support en métal (figure 4.16b) et un pour ceux provenant de support en plastique (figure 4.16c).



À l'exception du toit du coffre, tous les prélèvements provenant de parties métalliques présentent la séquence et le nombre de couches d'un système OEM. Pour le prélèvement réalisé sur le toit du coffre, il y a deux couches supplémentaires, soit une couche couleur et une couche de vernis transparent consécutive. La délimitation de ces couches est assez régulière. Toutefois, la couleur des couches est légèrement différente entre la 3^e et 5^e couche. Aussi, il est possible d'observer la présence de quelques débris au sein de la 5^e couche. Ainsi, il est possible de conclure que les couches supplémentaires sont associées à des réparations après la mise en circulation.

Le nombre, la séquence ainsi que l'épaisseur des couches ne sont pas homogènes au sein des prélèvements provenant de parties en plastique. Le nombre de couches varie de trois à six couches. Le système OEM (prélèvement #8, figure 4.16b) des parties en plastique comporte trois couches. Pour le pare-choc arrière, la

séquence des couches varie en fonction de son emplacement. Pour les prélèvements sur les côtés des véhicules, la séquence des couches est identique et l'épaisseur des couches est similaire. Ces prélèvements comportent les trois premières couches du système OEM des parties en plastique. Le prélèvement réalisé au milieu du pare-choc comporte une séquence et nombre de couches entièrement différentes des prélèvements réalisés sur les côtés. Ainsi, la mise en peinture n'est pas homogène au sein du pare-choc arrière.

Couche d'apprêt multicolore

La particularité de ce véhicule est la présence d'une couche d'apprêt multicolore pour les prélèvements provenant de supports en métal (*figure 4.17*). Il s'agit d'une couche d'apprêt en poudre recyclée. Cette couche est rare et spécifique aux véhicules fabriqués dans les années 2006 à 2011 dans certaines usines du fabricant *General Motors* (Weimer et al., 2020). La majorité de ces prélèvements présente une couche multicolore comme pour l'aile arrière du côté conducteur (*figure 4.17a*). Le seul prélèvement présentant une différence dans cette couche est celui réalisé sur l'aile arrière du côté passager (*figure 4.17b*). La partie supérieure de cette couche est en majorité de couleur noire.

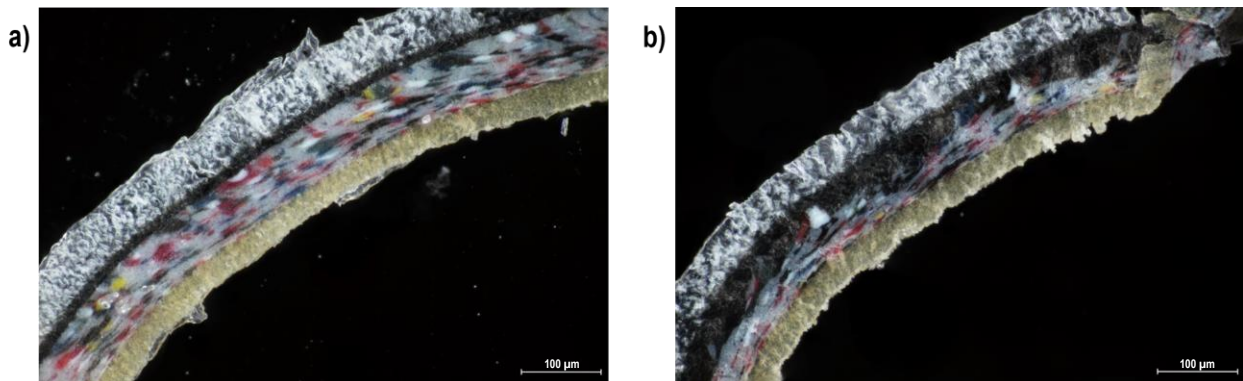


Figure 4.17. Coupes microtomiques pour les prélèvements réalisés sur a) l'aile arrière du côté conducteur (#3) et sur b) l'aile arrière du côté passager (#12) sous un grossissement de 200x.

Les analyses en Raman des différents points colorés ne sont pas possibles en raison de la fluorescence présente.

Analyse en composantes principales : Couches externes

La PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes met en évidence une séparation des prélèvements en trois groupes (*figure 4.18*). Le premier groupe représente les prélèvements provenant de parties en métal ayant une couche externe de la mise en peinture d'origine. Le deuxième groupe comporte les prélèvements réalisés sur le pare-choc avant, soit les prélèvements de parties en plastique ayant la couche externe OEM. Le troisième groupe correspond aux prélèvements ayant une couche externe liée à des réparations après la mise en circulation.

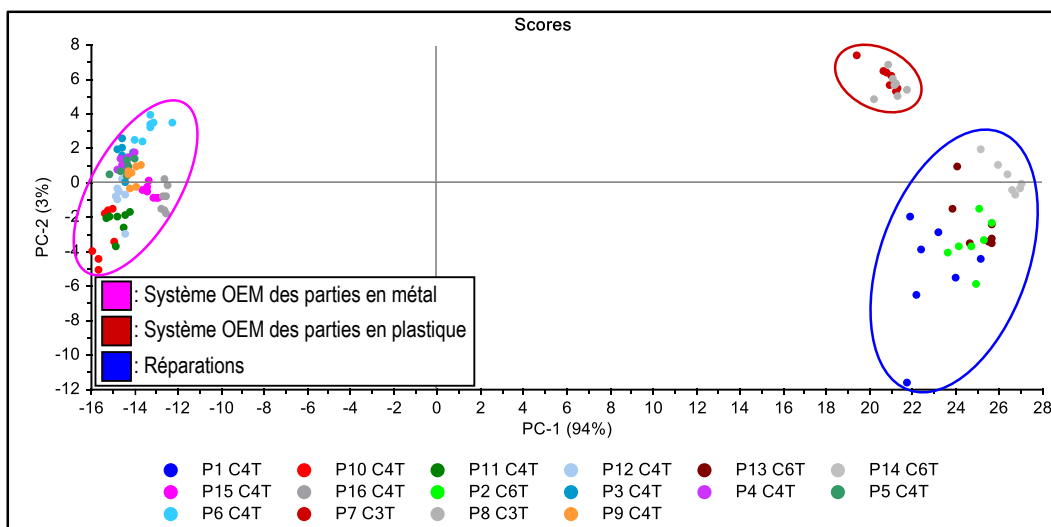


Figure 4.18. PCA des spectres en FTIR-ATR des couches externes avec le prétraitement SNV.

La séparation de la PC-1 repose sur les pics caractéristiques du polyuréthane ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$) et du styrène (3300 à 3100 cm^{-1} , 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1}). Les couches externes des prélèvements provenant de parties en plastique (#7 – #8) ainsi que celles associées à des réparations après la mise en circulation (#1, #2, #13, #14) comportent du styrène et du polyuréthane (*voir annexe D, figure D.1*). La couche externe des prélèvements provenant du support en métal ne présente pas de polyuréthane et de styrène. La séparation entre les prélèvements ayant le système OEM des parties en plastique et ceux ayant des réparations après la mise en circulation repose sur les pics caractéristiques de la mélamine ($\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 815\text{ cm}^{-1}$) ainsi que sur les régions associées à la dégradation des peintures acryliques. L'intensité du pic du carbonyle ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) est plus faible pour la couche externe des prélèvements ayant des réparations, ce qui est représentatif de la dégradation des peintures acryliques (Grenier, 2022). Également, la région des OH, NH et COOH sont plus prononcés pour ces prélèvements.

À l'aide de la PCA, il est possible de confirmer que les couches supplémentaires du prélèvement #14 sont liées à des réparations après la mise en circulation.

Dégradation

L'indice de photo-oxydation du véhicule #4 (voir annexe D, tableau D.1) montre que les couches externes associées à des réparations après la mise en circulation présentent une dégradation faible. Toutefois, l'indice de photo-oxydation des prélèvements réalisés sur le pare-choc avant, soit une couche externe d'origine, est plus faible que celui des couches externes associées à des réparations. À l'exception des prélèvements réalisés sur les ailes et portes du côté passager (#9 à #12), la dégradation est plus élevée pour les prélèvements supérieurs. Le positionnement stationnaire du véhicule peut être une explication possible. Si le véhicule est toujours stationné de la même façon, un côté du véhicule peut être davantage exposé aux rayons UV. De plus, les conditions hivernales (neige, sel, sable) peuvent aussi être une explication possible.

Véhicule #5

Le véhicule #5 est une Toyota Yaris 2007 à hayon de couleur blanche. Le fabricant de ce véhicule est *Toyota Motor Corporation*. Ce véhicule était accidenté. Les dommages étaient plus importants pour le toit et l'avant du véhicule. Le pare-choc avant de ce véhicule était absent.

Observations microscopiques

Les observations microscopiques montrent une variabilité dans le nombre et l'épaisseur des couches au sein du véhicule #5 (figure 4.19a). Les prélèvements provenant du pare-choc arrière (#5 à #8), soit d'un support en plastique, présentent le même nombre de couches. La taille des couches varie par rapport à l'emplacement du prélèvement sur le pare-choc. Ces prélèvements (#5 à #8) ne comportent aucune réparation.

Le système OEM des prélèvements provenant de parties en métal est constitué de quatre couches (prélèvement #1, figure 4.19b). La particularité de ce véhicule est l'absence de vernis transparent comme couche externe pour certains prélèvements (#2 – 4, #7, #10, #14). L'absence de vernis transparent comme couche externe peut être causée par la dégradation de la peinture ou par la présence d'un système de peinture monocouche (Weimer et al., 2020).

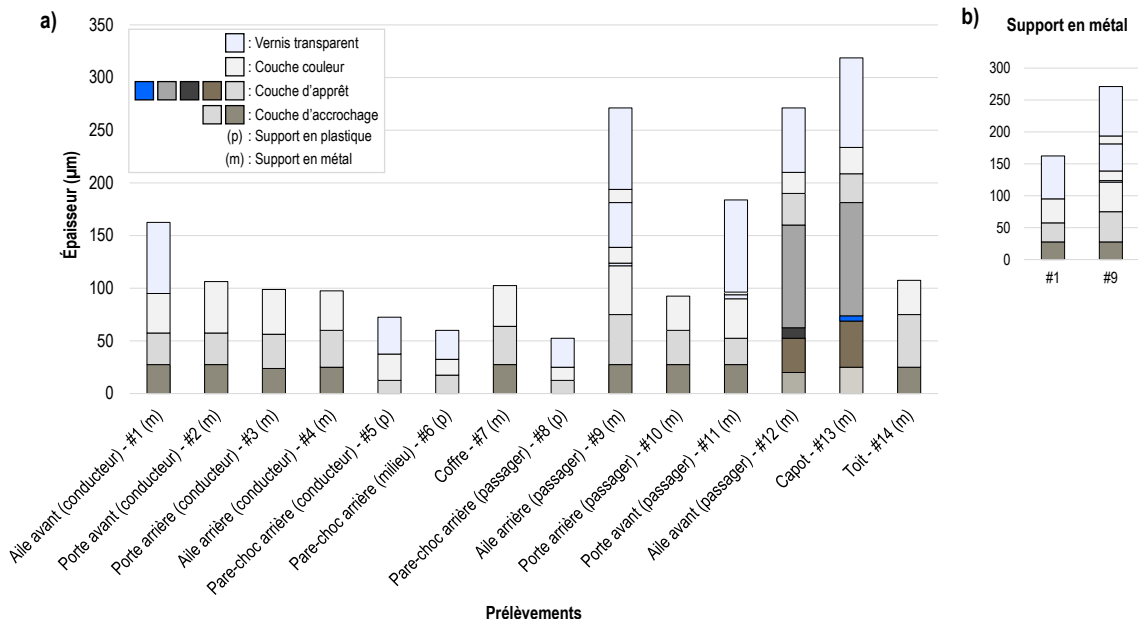


Figure 4.19. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.

Il y a présence de réparations après la mise en circulation pour les prélèvements effectués sur l'aile arrière (#9), la porte avant (#11), l'aile avant (#12) du côté passager et sur le capot (#13). La séquence des couches de ces réparations varie pour les quatre prélèvements. Toutefois, pour l'aile arrière (#9) et la porte avant (#11) du côté passager, les trois premières couches sont similaires aux prélèvements présentant le système OEM. Pour les prélèvements réalisés sur l'aile avant du côté et sur le capot, la couche d'accrochage est d'une couleur visuellement différente de celles OEM. Ainsi, toutes les couches sont associées à des réparations après la mise en circulation.

Comparaison des couches couleur : Micro-FTIR

Une comparaison des spectres de la couche couleur d'un prélèvement avec et sans couche de vernis transparent comme couche externe est effectuée afin de déterminer la cause de l'absence de vernis (*voir annexe E, figure E.1*). Les couches couleur entre le prélèvement #1 (avec vernis) et le prélèvement #2 (sans vernis) sont indifférenciables. Ainsi, l'absence de couche de vernis transparent est reliée à la dégradation et non à une mise en peinture monocouche⁵.

Analyses Raman : Accrochage

Pour ce véhicule, l'analyse Raman des couches d'accrochage est possible. Des pics caractéristiques du dioxyde de titane ($\sim 609 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$) sont présents (*voir annexe E, figure E.2*). La composition des couches d'accrochage est homogène au sein du véhicule.

Analyses en composantes principales : Couches externes

Analyses Raman

La PCA des couches externes pour les spectres Raman montre une séparation des prélèvements en trois groupes. Le premier groupe représente les prélèvements n'ayant pas de vernis transparent comme couche externe. Le deuxième groupe correspond aux prélèvements provenant de parties en plastique. Ces prélèvements comportent le vernis transparent de la mise en peinture d'origine. Le troisième groupe est constitué des prélèvements ayant un vernis transparent comme couche externe. Ces prélèvements proviennent tous d'une partie en métal. Toutefois, la couche de vernis transparent d'origine du prélèvement

⁵La présence d'une couche de vernis transparent sur l'aile avant du côté conducteur est étonnante, considérant l'absence d'une couche de vernis transparent sur les autres prélèvements présentant le système OEM des parties en métal (#2 - #4, #7, #10 et #14). Les échantillons bruts ont été observés à nouveau et l'aile avant du côté conducteur présente effectivement une brillance plus élevée que les autres prélèvements. Nous ne pouvons pas expliquer la raison de cette observation.

#1 n'est pas séparée des couches de vernis transparent liées à des réparations après la mise en circulation. La séparation entre le deuxième et le troisième groupe est faible. La séparation des prélèvements est principalement reliée à la PC-1. Le « loadings » de la PC-1 montrent que la séparation repose sur les pics caractéristiques du dioxyde de titane (609 cm^{-1} et 446 cm^{-1}), du styrène (1602 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1001 cm^{-1}), de l'acrylique ($1730 - 1725\text{ cm}^{-1}$ et $1473 - 1446\text{ cm}^{-1}$) (Ferreira et al., 2017).

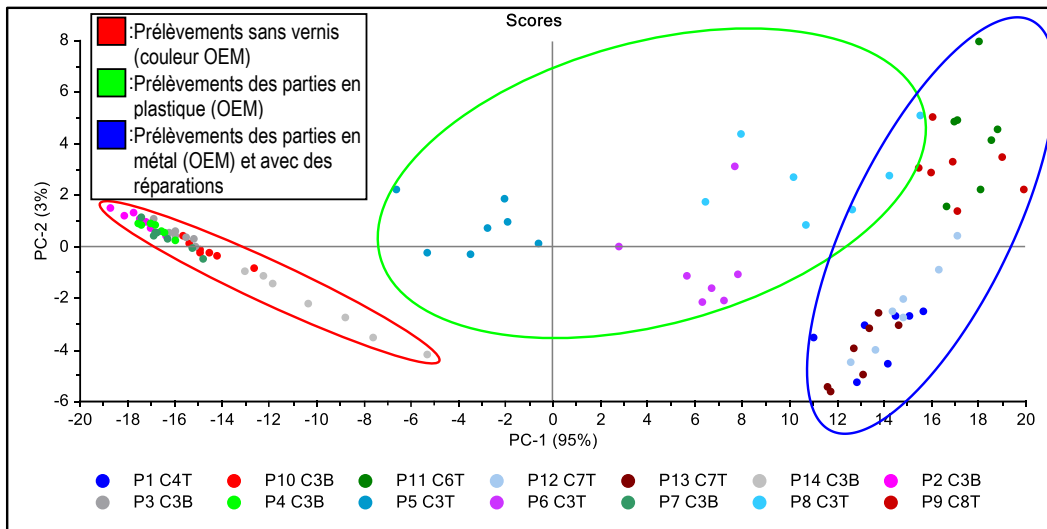


Figure 4.20. PCA des spectres Raman des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending.

Les couches externes de couleur contiennent davantage de dioxyde de titane (TiO_2) que les couches externes de vernis. Toutefois, la couche externe des vernis provenant de parties en plastique contient une quantité plus élevée de TiO_2 que les couches externes de prélèvements de parties en métal et associées à des réparations. Également, les pics caractéristiques de l'acrylique sont plus prononcés pour la couche de vernis associée à des réparations. Les pics caractéristiques du styrène sont d'intensité plus élevée pour les couches externes associées à des réparations et à des parties en plastique (voir annexe E, figure E.3).

Analyses infrarouges

Une autre particularité de ce véhicule est la différence dans la séparation des prélèvements pour les couches externes entre les PCA des spectres en FTIR-ATR et des spectres en micro-FTIR (figure 4.21). Pour les deux PCA, les prélèvements sont séparés en quatre groupes. Toutefois, la séparation est différente selon la méthode infrarouge. Pour les deux PCA, les prélèvements n'ayant pas de vernis transparent comme couche externe sont séparés des autres prélèvements. Pour la PCA des spectres en micro-FTIR (figure 4.21a), les prélèvements avec une couche externe de vernis sont séparés en trois groupes, soit un groupe pour les prélèvements provenant de parties en plastique, un deuxième groupe pour le prélèvement provenant de parties en métal et un troisième groupe pour les prélèvements ayant une couche externe associée à des

réparations. Pour la PCA en FTIR-ATR (*figure 4.21b*), les prélèvements ayant une couche externe de vernis sont groupés ensemble. Aussi, les deux autres groupes sont constitués du prélèvement réalisé sur le toit (#14) et de celui sur l'aile arrière du côté passager (#9).

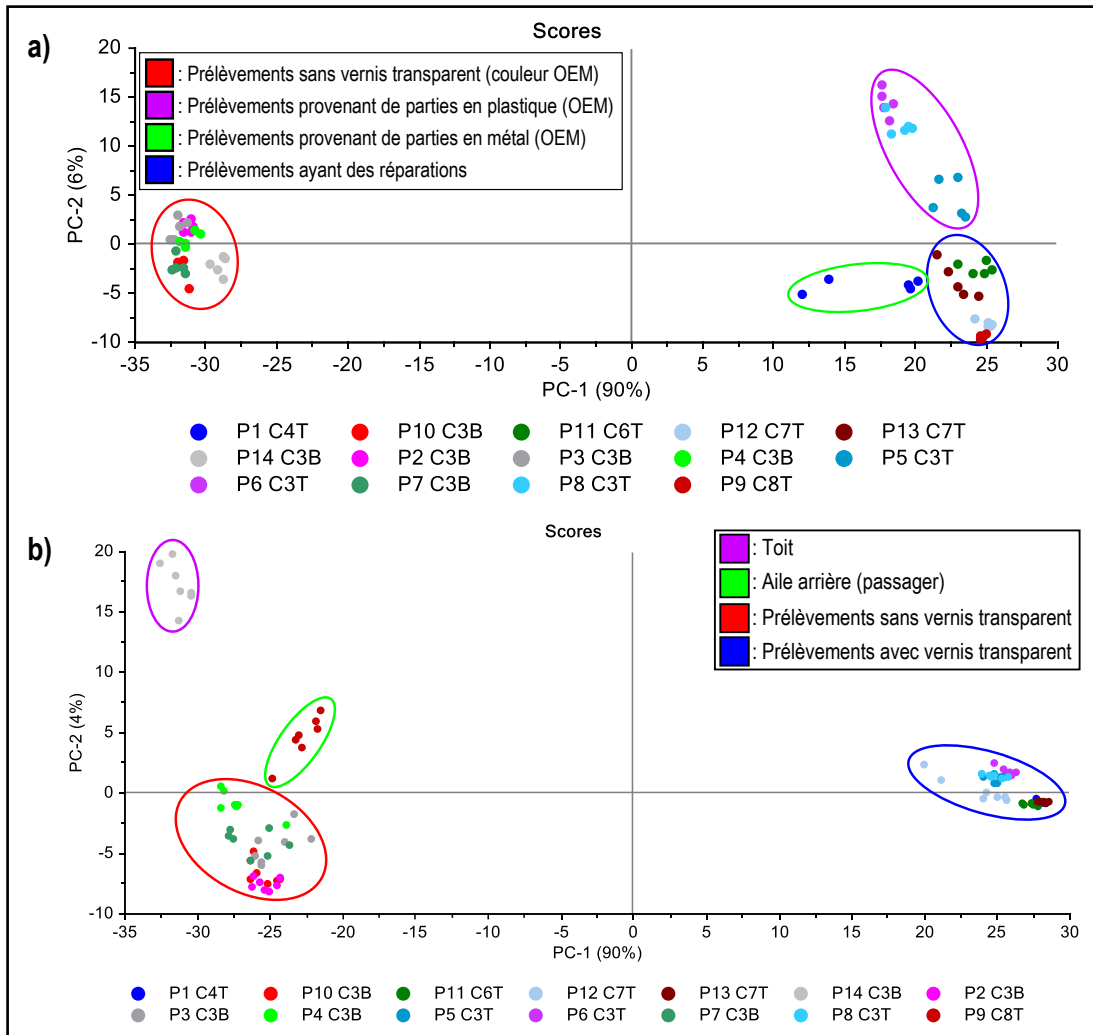


Figure 4.21. PCA des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending pour a) les spectres en micro-FTIR et pour b) les spectres en FTIR-ATR.

Concernant le prélèvement réalisé sur l'aile arrière du côté passager, les spectres sont totalement différents selon la méthode spectroscopique (*voir annexe E, figure E.4*). En fait, le spectre réalisé en FTIR-ATR est similaire au spectre de la couche couleur. Les mesures en micro-FTIR ont pour avantage de cibler avec certitude la couche désirée, contrairement aux mesures réalisées en FTIR-ATR. Ainsi, il peut y avoir des interférences avec d'autres couches pour les analyses effectuées en FTIR-ATR. De plus, le spectre réalisé en FTIR-ATR présente une dégradation plus élevée (POI = 2,5) que les autres prélèvements ayant une couche externe de vernis liée à des réparations. Pour le prélèvement réalisé sur le toit (#14), la différence

entre les deux PCA est associée à la dégradation (*voir annexe E, figure E.5*). Le spectre réalisé en micro-FTIR est nettement moins dégradé que celui en FTIR-ATR. Toutefois, ce prélèvement est légèrement à l'écart des autres prélèvements ayant une couche couleur comme couche externe dans la PCA effectuée avec les spectres en micro-FTIR.

Pour la PCA des spectres en micro-FTIR, la séparation pour la PC-1 est liée à la présence ou l'absence de polyuréthane. Les prélèvements ayant un vernis transparent comme couche externe contiennent du polyuréthane ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$), contrairement aux prélèvements ayant une couche externe de couleur. La séparation entre les différents groupes comprenant les prélèvements ayant une couche externe de vernis est légère. Pour les prélèvements provenant de parties en plastique, la séparation repose principalement sur des différences dans la région des liaisons CH ($\sim 3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$). La séparation entre le prélèvement ayant le vernis d'origine et les prélèvements ayant un vernis lié à des réparations comme couche externe est basée sur des différences d'intensité dans la région des liaisons CH et sur un des pics caractéristiques du polyuréthane ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$). L'intensité des pics caractéristiques des liaisons CH est plus élevée et celle du pic du polyuréthane est plus faible pour le prélèvement ayant un vernis d'origine (*voir annexe E, figure E.6*).

Dégradation

L'indice de photo-oxydation du véhicule #5 (*voir annexe E, tableau E.1*) montre que les prélèvements ayant une couche de vernis transparent (OEM et réparations) comme couches externes présentent une dégradation faible. Toutefois, l'indice de photo-oxydation du prélèvement #9, soit le prélèvement réalisé sur l'aile avant du côté passager, est plus élevé (POI = 2,5). La couche externe de ce prélèvement est associée à une réparation après la mise en circulation. Étant donné que la chronologie des réparations réalisées sur le véhicule est inconnue, il est possible que les différentes réparations aient eu lieu à différents moments. Cela peut causer des différences au niveau de l'indice de photo-oxydation.

Concernant les prélèvements ayant une couche couleur comme couche externe, l'indice de photo-oxydation varie entre 2,0 à 2,8 pour les prélèvements latéraux. Le prélèvement réalisé sur le toit du véhicule présente la dégradation la plus élevée (POI = 3,6). Les résultats montrent que la peinture de couleur se dégrade rapidement et il est nécessaire d'avoir un vernis pour être protégée.

Véhicule #6

Le véhicule #6 est une Hyundai Accent GL 2002 de type berline et de couleur noire. Le fabricant de ce véhicule est *Hyundai Motors Compagny*. Le véhicule était accidenté. Le pare-choc arrière de ce véhicule était absent. Le reste de la carrosserie présentait des dommages minimes.

Observations microscopiques

La séquence, le nombre et l'épaisseur des couches ne sont pas homogènes au sein du véhicule (*figure 4.22a*). Une particularité de ce véhicule est que certains prélèvements n'ont pas de vernis transparent comme couche externe.

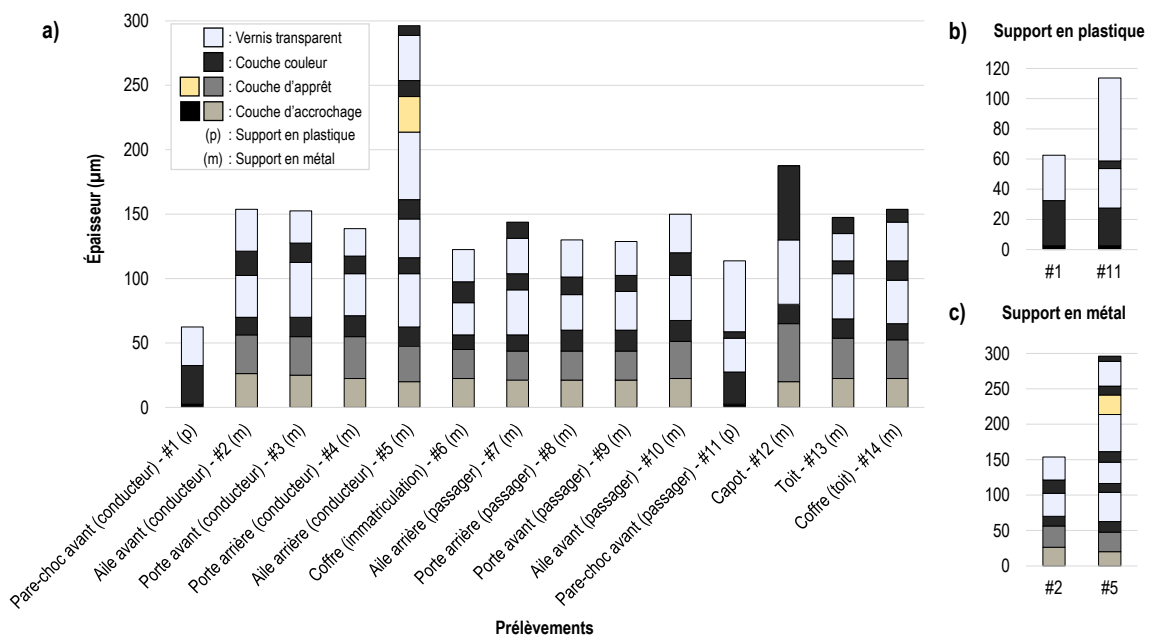


Figure 4.22. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.

Pour les prélèvements provenant de parties en plastique, le nombre de couches varie de trois à cinq couches au sein du pare-choc avant (*figure 4.22b*). Pour le prélèvement réalisé sur le côté passager (#11), il y a une couche couleur et une couche de vernis transparent supplémentaire. Lors de l'observation au microscope, la couleur de la couche noire semble différente de celle OEM. La taille de la couche était également irrégulière. Aussi, il y avait parfois une séparation des couches entre la couche de vernis transparent OEM et la deuxième couche couleur. Ces observations correspondent à des caractéristiques spécifiques de réparations après la mise en circulation. Il est donc possible de conclure que ces deux couches sont liées à des réparations après la mise en circulation.

Concernant les prélèvements provenant de parties en métal, la majorité des prélèvements présente la même séquence et le même nombre de couches. Tous les prélèvements provenant de supports en métal possèdent la même séquence pour les six premières couches (*figure 4.22c*). La délimitation des couches supplémentaires, soit une couche de vernis transparent et de couleur consécutive, est régulière et visuellement similaire. Cela est caractéristique de retouches effectuées lors de la mise en peinture d'origine. Il est possible d'émettre l'hypothèse que ces couches sont reliées à des retouches lors de la mise en peinture d'origine. La séquence du prélèvement #2 (*figure 4.22c*) est considérée comme le système OEM et les autres couches après celles-ci comme des réparations réalisées après la mise en circulation. La séquence et le nombre de couches pour l'aile arrière du côté conducteur sont différents des autres prélèvements provenant de parties métalliques. Il y a notamment une couche d'apprêt jaune qui est seulement présente pour ce prélèvement. Pour certains prélèvements, soit l'aile arrière du côté passager (#7), le capot (#12), le toit (#13) et le toit du coffre (#14), la séquence de couche ne termine pas par un vernis transparent, mais par une couche de couleur noire. La taille de la couche noire est plus importante pour le capot que pour les trois autres prélèvements. Cette couche externe de couleur noire peut être causée par la dégradation du vernis transparent externe.

Comparaison des couches couleur : OEM vs Externe

La couche couleur OEM et la couche externe de couleur noire pour le prélèvement réalisé sur le capot (#12) sont différenciables (*voir annexe F, figure F.1*). La couche externe de couleur noire est caractéristique d'une résine alkyde orthophtalique tandis que la couche couleur OEM est caractéristique d'une résine acrylique. Également, la couche couleur OEM contient de la mélamine ($\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 815\text{ cm}^{-1}$) contrairement à la couche externe.

Analyses en composantes principales

Analyses Raman

La PCA des spectres Raman montre une séparation des couches externes en deux groupes (*figure 4.23*). Le premier groupe correspond aux prélèvements ayant une couche externe de couleur. Le deuxième groupe représente les prélèvements ayant un vernis transparent comme couche externe. La séparation des prélèvements est principalement reliée à la PC-1. Le « loadings » de la PC-1 montre que la séparation repose sur les pics caractéristiques du styrène (1602 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1001 cm^{-1}), de l'acrylique ($1730 - 1725\text{ cm}^{-1}$

et 1473 – 1446 cm^{-1}) ainsi que sur le noir de carbone (1580 cm^{-1} et 1325 cm^{-1}) (Ferreira et al., 2017). Le prélèvement #11 est à l'écart des autres prélèvements.

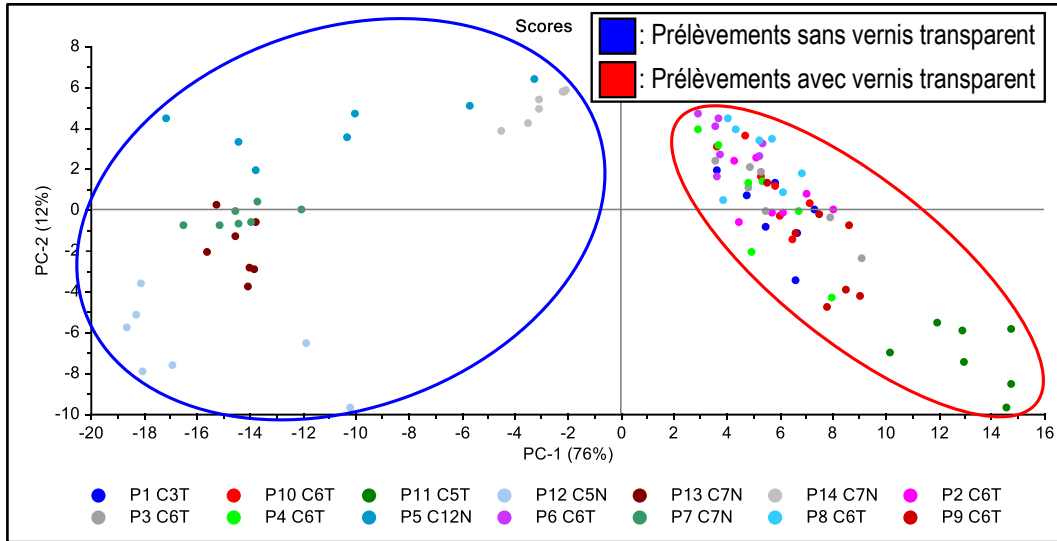


Figure 4.23. PCA des spectres Raman des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending.

Analyses infrarouges

La PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes montre une séparation des prélèvements en trois groupes (figure 4.24). Le premier groupe correspond aux échantillons ayant une couche externe de couleur noire. Le deuxième groupe représente les prélèvements provenant de partie en métal ayant un vernis transparent comme couche externe. Le troisième groupe est constitué des prélèvements provenant du pare-choc avant.

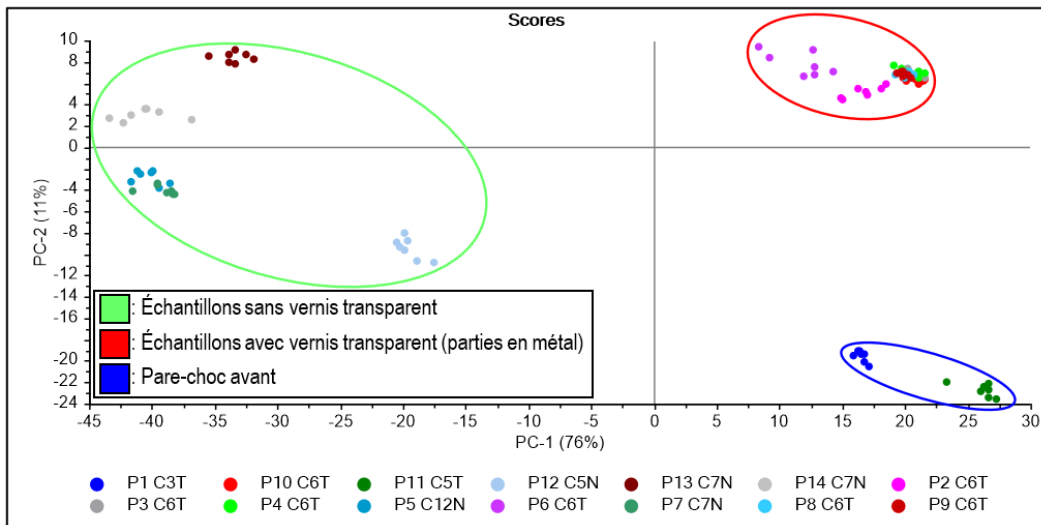


Figure 4.24. PCA des spectres en FTIR-ATR des couches externes avec les prétraitements SNV et detrending.

Il est possible d'observer une séparation des échantillons au sein du premier et dernier groupe. Pour le premier groupe (*voir annexe F, figure F.2*), la séparation du prélèvement #12 est liée à des différences présentes dans la région des liaisons CH (~ 3000 à 2800 cm^{-1}). La séparation entre les autres prélèvements est principalement associée à des variations dans l'intensité des pics dans les environs de 1335 cm^{-1} à 810 cm^{-1} . Pour le pare-choc avant, la composition est très similaire entre les deux prélèvements (*voir annexe F, figure F.3*). Toutefois, la proportion d'acrylique est différente pour le prélèvement #11 et pour le prélèvement #1, d'où la séparation visible entre ces deux prélèvements. Concernant les différences entre les vernis externes des prélèvements provenant de parties en métal et de parties en plastique (*voir annexe F, figure F.4*), la séparation repose sur la présence ou l'absence de mélamine ($\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 815\text{ cm}^{-1}$) et sur l'intensité des pics caractéristiques du polyuréthane ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$). La couche de vernis externe des parties en métal présente de la mélamine, contrairement aux prélèvements provenant de parties en plastique. Les prélèvements provenant du pare-choc avant contiennent une quantité de polyuréthane plus importante que les prélèvements provenant de parties en métal. L'intensité du pic à environ 1690 cm^{-1} est nettement inférieure pour la couche externe des parties en métal que celle des parties en plastique. Également, il y a des différences dans la région des liaisons CH (~ 3000 à 2800 cm^{-1}).

La PCA des spectres en micro-FTIR des couches externes montre une séparation des prélèvements similaire. Les prélèvements comportant une couche externe de couleur sont plus groupés qu'en FTIR-ATR.

La couche externe de vernis transparent des prélèvements provenant de parties en métal est indifférenciable avec la couche de vernis d'origine (*voir annexe F, figure F.5*). Ainsi, il est possible de conclure que ces couches externes sont liées à des retouches effectuées lors de la mise en peinture.

La PCA des spectres en micro-FTIR des couches de vernis transparent OEM (*voir annexe F, figure F.6*) montre une séparation en trois groupes, soit les prélèvements provenant de parties en plastique, de parties en métal et le prélèvement réalisé sur le capot. La séparation entre la couche de vernis des prélèvements provenant de parties en plastique et de métal repose sur les mêmes résines secondaires que pour les couches externes, soit sur la présence ou l'absence de mélamine et sur l'intensité des pics caractéristiques du polyuréthane. En ce qui concerne le prélèvement réalisé sur le capot, la séparation est basée sur les pics caractéristiques du polyuréthane. Contrairement aux autres prélèvements provenant de parties en métal, le prélèvement réalisé sur le capot ne contient pas de polyuréthane.

Dégradation

Les prélèvements supérieurs présentent l'indice de photo-oxydation le plus élevé (*voir annexe F, tableau F.1*). Toutefois, le prélèvement réalisé sur le coffre du toit (POI = 3,5) est moins dégradé que les prélèvements réalisés sur le capot (POI = 5,1) et sur le toit (POI = 5,4). Concernant les prélèvements latéraux, ceux ayant une couche externe de couleur sont plus dégradés que les prélèvements ayant un vernis transparent comme couche externe. Cela peut s'expliquer par le fait que la couche externe de couleur est caractéristique d'une résine alkyde. Les peintures alkydes ont tendance à se dégrader plus que les peintures acryliques. Également, une couleur plus foncée a tendance à garder plus d'énergie, donc d'avoir une dégradation plus élevée.

Véhicule #7

Le véhicule #7 est une Kia Forte EX 2010 de type berline et de couleur blanche. Le fabricant de ce véhicule est *Hyundai-Kia American Technical Center Inc.* La carrosserie présentait des dommages minimes sur les côtés passager et conducteur. Les prélèvements ont été réalisés sur des parties intactes.

Observations microscopiques

La particularité de ce véhicule est la présence de nombreuses variations dans la séquence et le nombre de couches (*figure 4.25a*). La mise en peinture n'est pas homogène. Ce véhicule est un bon exemple pour démontrer à quel point la mise en peinture peut varier d'un emplacement à l'autre. Le système OEM des parties en plastique est composé de trois couches (*prélèvement #1, figure 4.25b*) tandis que celui des parties en métal est constitué de quatre couches (*prélèvement #14, figure 4.25c*).

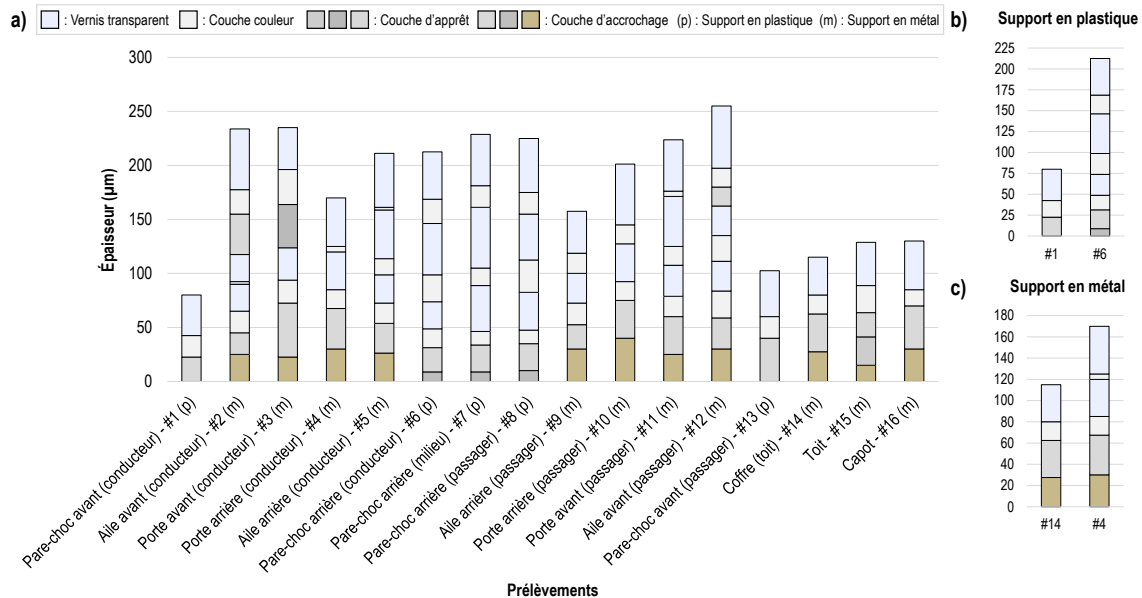


Figure 4.25. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.

Le tableau suivant illustre les huit groupes ayant des séquences de couches différentes au sein de ce véhicule. Le groupe A correspond au système OEM des prélèvements provenant de parties en plastique. Le groupe B est constitué des prélèvements provenant de parties en plastique ayant des réparations après la mise en circulation. La séquence des premières couches de ces prélèvements est différente de celle du système OEM. Il y a une couche d'accrochage différente. Ainsi, il est possible de conclure que toutes les couches de ces prélèvements sont liées à des réparations après la mise en circulation. Le groupe C est composé des prélèvements ayant le système OEM de parties en métal. Le groupe D présente une couche d'apprêt supplémentaire de couleur similaire à la couche d'apprêt OEM. La différence entre ces couches était

difficilement observable au microscope. En raison de la similarité des couches avec celles du système OEM, il est possible d'émettre l'hypothèse que la retouche a eu lieu lors de la mise en peinture d'origine du véhicule. À l'exception du toit (prélèvement #15), tous les prélèvements provenant de support en métal possèdent la même séquence pour les quatre premières couches, ce qui est considéré comme le système OEM. Pour les groupes E et F, la troisième couche est une couche d'apprêt supplémentaire associée à des réparations après la mise en circulation. La couleur de la couche d'apprêt ainsi que le nombre de couches inférieures à celle-ci sont différents pour ces deux séquences. Les groupes G et H comportent des couches supplémentaires de vernis transparent et de couche couleur. Pour le groupe G, il y a une couche de vernis transparent et une couche de couleur supplémentaires. Pour le groupe H, il y a deux couches de vernis transparent et deux couches couleur supplémentaires.

Tableau 4.2. Groupes de couches différentes au sein du véhicule.

Groupe	Emplacement	# du prélèvement	Nombre de couches
A	Pare-choc avant	1 – 13	3
B	Pare-choc arrière	6 – 7 – 8	8
C	Coffre (toit) et capot	14 – 16	4
D	Toit	15	5
E	Ailes avant	2 – 12	9
F	Porte avant (conducteur)	3	7
G	Portes arrière et aile arrière (passager)	4 – 9 – 10	6
H	Aile arrière (conducteur) et porte avant (passager)	5 – 11	8

Analyses infrarouges

Concernant les analyses en micro-FTIR, des mesures ont été réalisées par un prélèvement provenant de chacune des séquences, soit les prélèvements #1, #3, #5, #6, #10, #12, #14 et #15. Les spectres infrarouges sont comparés manuellement. La figure 4.26 montre la comparaison des couches de vernis transparent et de couleur pour les deux types de prélèvements provenant de parties en plastique. Toutes les couches de vernis transparent au sein du prélèvement #6 sont indifférenciables (*voir annexe G, figure G.1*). La première couche de vernis transparent du prélèvement #1 et du prélèvement #6 est différenciable (*figure 4.26a*). Pour le prélèvement #6, la première couche de vernis transparent comporte du styrène (3300 à 3100 cm^{-1} , 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1}), contrairement au prélèvement #1. Aussi, la couche de vernis du prélèvement #1 comporte de la mélamine (1550 cm^{-1} et 815 cm^{-1}). Pour les couches couleur, la première couche blanche du prélèvement #6 est aussi différenciable de celle du prélèvement #1 (*figure 4.26b*). Plus précisément, l'intensité des pics caractéristiques du polyuréthane ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$) est plus faible pour le prélèvement #6.

Pour le prélèvement #1, le pic à environ 1260 cm⁻¹ est d'intensité plus élevée (figure 4.26b). Il est possible de confirmer que toutes les couches du prélèvement #6, donc du pare-choc arrière, sont liées à des réparations après la mise en circulation.

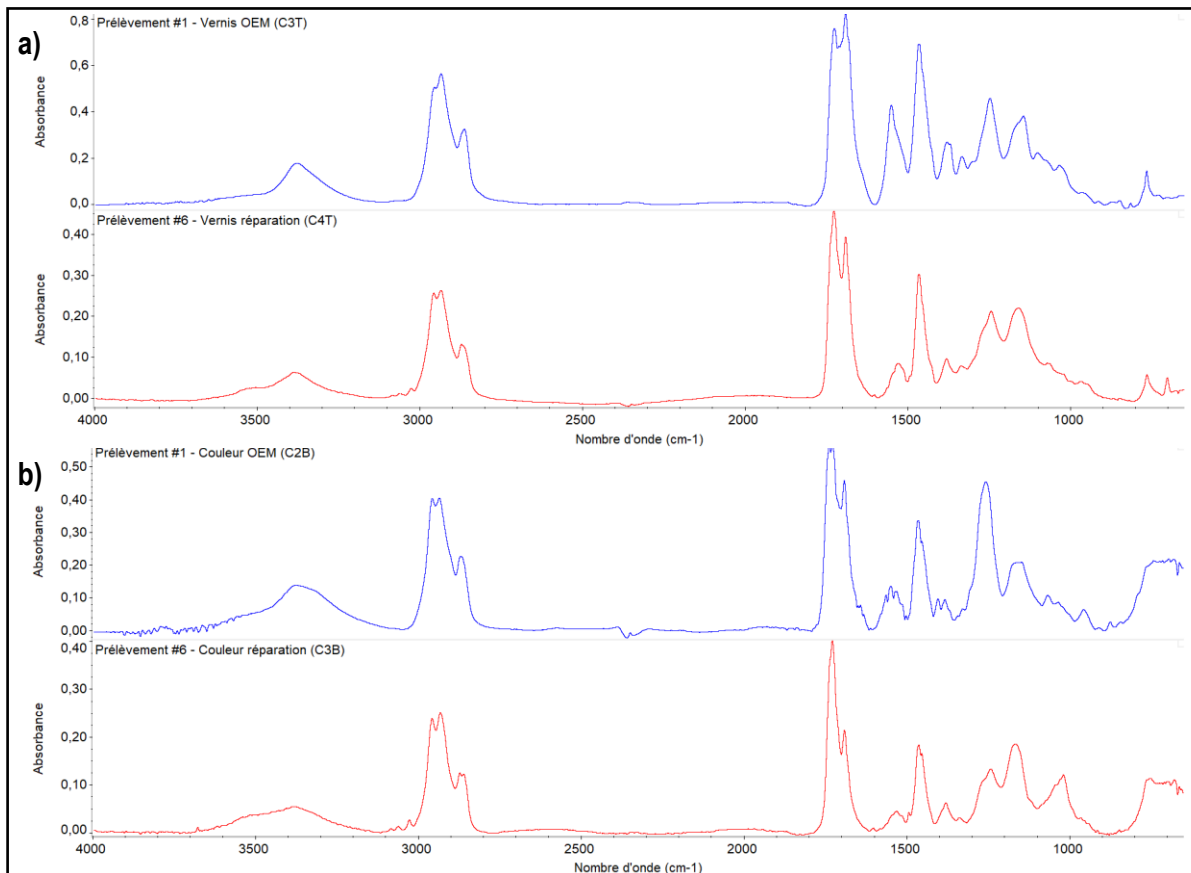


Figure 4.26. Comparaison des spectres en micro-FTIR de la première couche de a) vernis transparent et de b) couleur pour les prélèvements provenant de parties en plastique.

Concernant les prélèvements provenant de parties en métal, il est possible de différencier les couches associées à des réparations après la mise en circulation et celles d'origine. Par exemple, la comparaison des spectres au sein du prélèvement #10 (voir annexe G, figure G.2) met en évidence la présence de polyuréthane pour les couches associées à des réparations après la mise en circulation pour les couches de vernis transparent et les couches couleur. Cette observation est aussi valable pour les prélèvements #3, #5 et #12 (voir annexe G, figure G.3). Ainsi, à l'aide d'une comparaison des couches de vernis transparent entre les prélèvements #14 et #15, il est possible de déterminer si le prélèvement #15 est constitué de couches caractéristiques du système OEM. Les couches de vernis transparent des prélèvements #14 et #15 sont indifférenciables (voir annexe G, figure G.4). Malgré la couche d'apprêt supplémentaire au sein du prélèvement #15, ce prélèvement comporte les couches caractéristiques du système OEM de parties en

métal. La couche d'apprêt supplémentaire est liée à une retouche effectuée lors de la mise en peinture d'origine du véhicule.

Analyse en composantes principales : Couches externes

La PCA des spectres FTIR-ATR montre une séparation des prélèvements en trois groupes (*figure 4.27*). Le premier groupe représente les prélèvements supérieurs, soit le toit du coffre (#14), le toit (#15) et le capot (#16). Le deuxième groupe est constitué des échantillons de la partie arrière (prélèvement #3-10). Le troisième groupe comprend les prélèvements de la partie avant (prélèvements #1-2 et #11-13). Malgré le fait que le prélèvement #3 est situé sur la partie avant du véhicule, soit sur la porte avant du côté conducteur, celui-ci est inclus dans le groupe des prélèvements de la partie arrière.

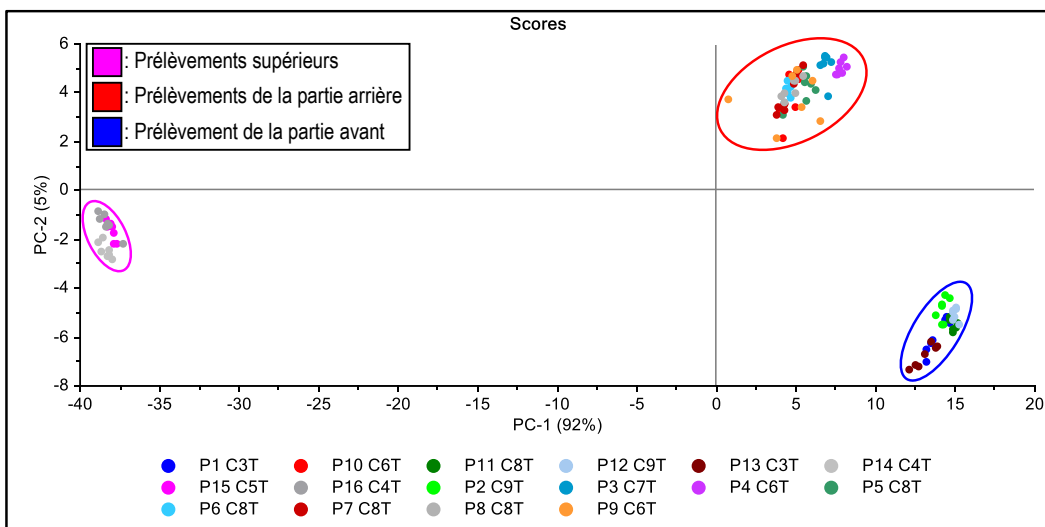


Figure 4.27. PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes avec le prétraitement SNV.

La séparation est basée sur la présence ou l'absence de pics caractéristique du polyuréthane ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$), de la mélamine (1550 cm^{-1} et 815 cm^{-1}) et du styrène ($3300\text{ à }3100\text{ cm}^{-1}$, 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1}) (*voir annexe G, figure G.5*). Les prélèvements supérieurs et ceux de la partie arrière contiennent du styrène, contrairement aux prélèvements de la partie avant. Les prélèvements de la partie avant et de la partie arrière sont constitués du polyuréthane. Aussi, les prélèvements de la partie avant présentent de la mélamine, contrairement aux prélèvements des deux autres groupes. Malgré la présence de prélèvements ayant un vernis associé à des réparations après la mise en circulation comme couche externe, les prélèvements ayant le système OEM de parties en plastique sont séparés de ceux ayant le système OEM de parties en métal.

Dégradation

Au sein des prélèvements ayant une mise en peinture d'origine, les prélèvements réalisés sur le toit (POI = 1,5) et sur le capot (POI = 1,35) présentent une dégradation plus élevée que les autres prélèvements (*voir annexe G, tableau G.1*). Parmi les prélèvements ayant une couche de vernis transparent associée à des réparations après la mise en circulation, les prélèvements #6 à #9 comportent un indice de photo-oxydation le plus élevé. La chronologie des réparations après la mise en circulation peut aussi avoir un impact sur la dégradation.

Véhicule #8

Le véhicule #8 est un Chevrolet Cobalt L5 2007 de type berline coupé et de couleur bleue. Le fabricant de ce véhicule est General Motors. Le véhicule était accidenté. Les dommages sur la carrosserie étaient plus importants sur les parties supérieures du véhicule (toit, coffre, capot). Aucun prélèvement sur le toit du coffre n'a été réalisé en raison des dommages de la carrosserie. Les prélèvements réalisés sur le capot et le toit ont été faits sur des zones où la carrosserie était intacte.

Observations microscopiques

La particularité de ce véhicule est l'absence de réparations après la mise en circulation. Ainsi, la séquence et le nombre de couches sont homogènes au sein des prélèvements provenant de parties en métal et de parties en plastique (*figure 4.28*). Cependant, l'épaisseur des couches varie au sein du véhicule. Par exemple, deux prélèvements ont été réalisés sur les ailes arrière de chaque côté du véhicule et il est possible d'observer que l'épaisseur varie sur la même partie. Le système OEM des prélèvements provenant de parties de plastique est composé de trois couches tandis que celui pour les parties de métal comporte quatre couches.

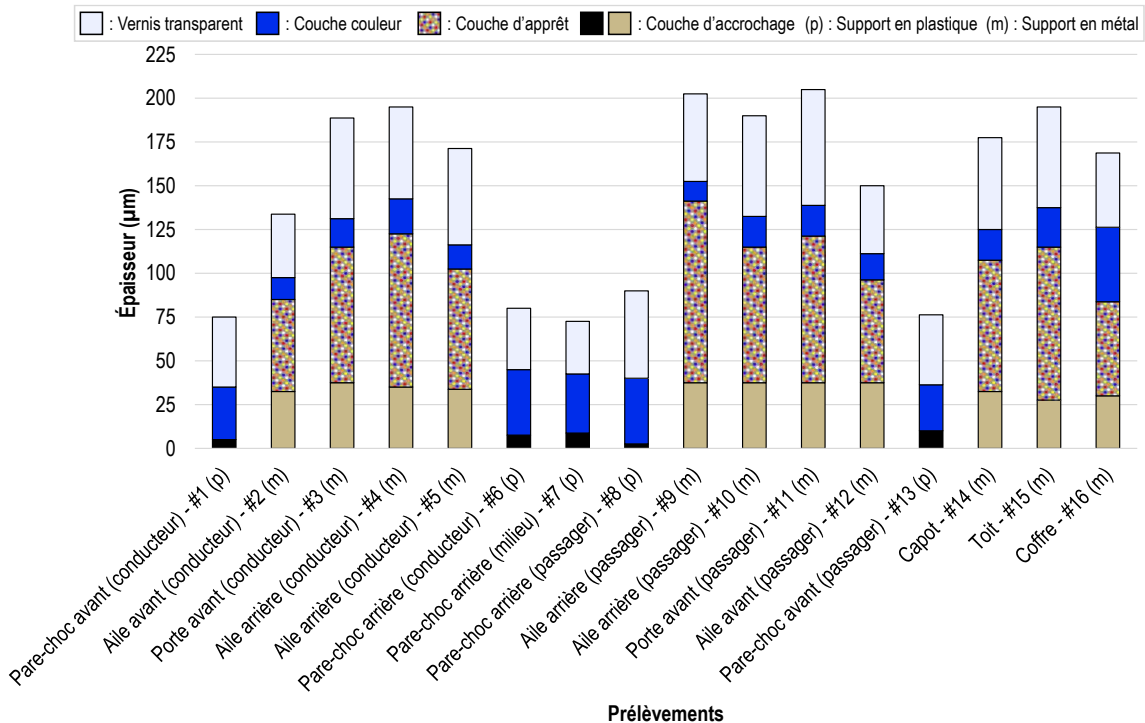


Figure 4.28. Épaisseur et séquence des couches en fonction de l'emplacement du prélèvement.

Couche d'apprêt multicolore

Également, les prélèvements provenant de support en métal possèdent une couche d'apprêt multicolore rare et spécifique (figure 4.29). La majorité de ces prélèvements comportent une couche multicolore comme pour l'aile arrière du côté conducteur (figure 4.29a). Pour l'aile arrière du côté passager, il est possible d'observer que la partie supérieure de la couche est seulement de couleur bleue (figure 4.29b). Pour le toit du coffre, une grande partie de la couche d'apprêt est de couleur grise (figure 4.29c).

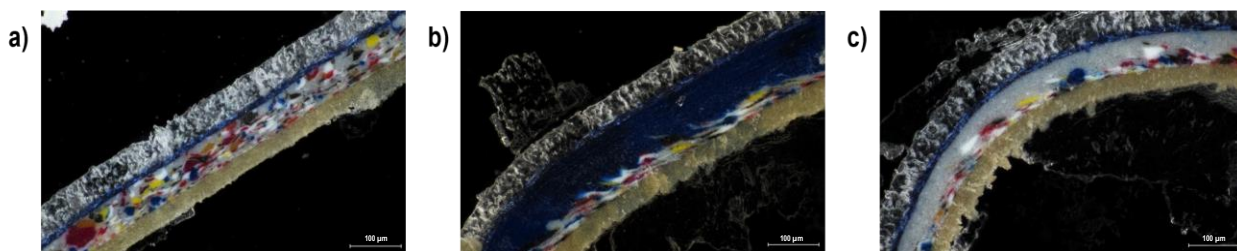


Figure 4.29. Coupes microtomiques des prélèvements réalisés sur a) l'aile arrière du côté conducteur (#5), sur b) l'aile arrière du côté passager (#9) et sur c) le toit du coffre (#16) sous un grossissement de 200x.

Analyse en composantes principales : Couches externes

L'analyse en composantes principales des spectres en FTIR-ATR montre une séparation entre les prélèvements provenant de support en plastique et de support en métal (figure 4.30). Selon le « loadings » de la PC-1, la séparation repose principalement sur la présence ou l'absence de pics caractéristiques de polyuréthane ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$). Les prélèvements provenant de parties en plastique contiennent du polyuréthane, contrairement à ceux provenant de parties en métal (voir annexe H, figure H.1). Également, l'intensité des pics caractéristique du styrène ($3300\text{ à }3100\text{ cm}^{-1}$, 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1}) est plus élevée pour les prélèvements provenant de parties en plastique.

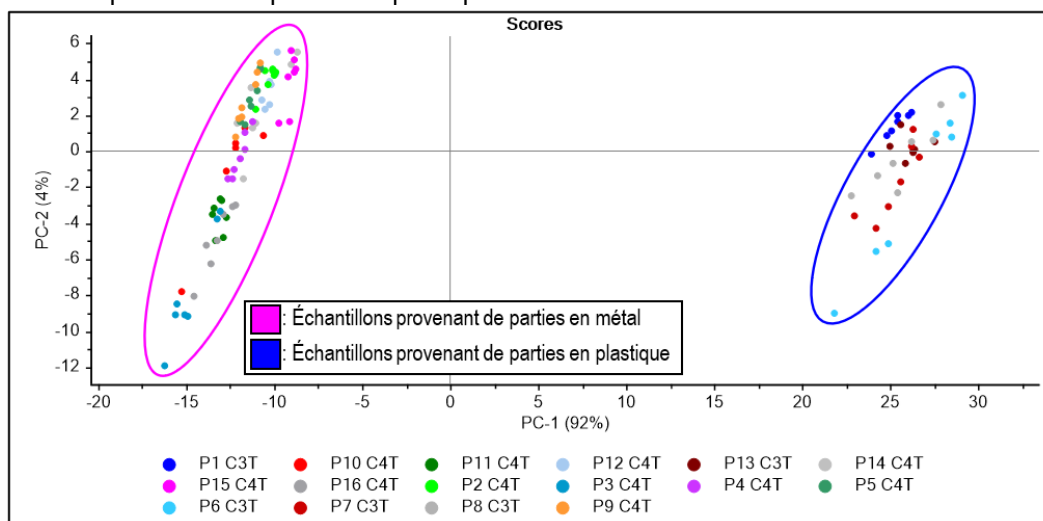


Figure 4.30. PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes avec le prétraitement SNV.

À l'aide des mesures effectuées en micro-FTIR sur les multiples prélèvements (#1, #3, #7 et #15), la couche couleur des prélèvements provenant de plastique est différenciable de celle des prélèvements provenant de parties en métal. Ces couches sont différenciables en raison de la présence de polyuréthane pour les prélèvements de parties en plastique (*voir annexe H, figure H.2*).

Dégradation

Considérant l'absence de réparations au sein du véhicule #8, l'indice de photo-oxydation est représentatif d'une dégradation normale consécutive à l'exposition aux conditions environnementales extérieures (*voir annexe H, tableau H.1*). Les prélèvements peuvent être classés en deux groupes, soit ceux présents dans la partie basse et supérieure du véhicule. Les prélèvements compris dans la partie basse, soit les prélèvements réalisés sur les pare-chocs et les ailes du véhicule, ont un indice de photo-oxydation inférieur ou égal à 2,1. Pour les prélèvements de la partie supérieure, soit ceux effectués sur les portes, le toit ainsi que le capot ont un indice de photo-oxydation supérieur ou égal à 2,3. Le toit du coffre présente un indice de photo-oxydation légèrement plus bas que les autres prélèvements de la partie supérieure, soit de 2,1.

Observations générales

La mise en peinture varie d'un véhicule à un autre. Les observations microscopiques des huit véhicules échantillonnés le démontrent. Les systèmes de peinture automobile varient pour différentes raisons. Premièrement, les pièces d'un véhicule peuvent être peintes séparément avec des couleurs/compositions différentes. Par exemple, il est souvent possible d'observer des différences dans la composition chimique entre des prélèvements provenant de parties en plastique et en métal. Deuxièmement, les pièces peuvent présenter des retouches OEM pour corriger les imperfections. Troisièmement, certaines parties de la carrosserie peuvent présenter des réparations réalisées après la mise en circulation du véhicule. Malgré le fait que certains véhicules présentent une forte inhomogénéité, il n'est pas nécessaire de connaître tout l'historique du véhicule dans un cas pratique, cela ne changera rien sur l'interprétation du cas. Toutefois, il est primordial que le prélèvement de comparaison provienne de la même pièce de carrosserie.

Concernant la composition de la mise en peinture d'origine, les résultats obtenus par des analyses en composantes principales pour les différentes couches sont résumés au tableau 4.3. Pour les véhicules #2, #7 et #8, les résultats des analyses infrarouges sont basés sur la comparaison des spectres effectuée manuellement.

Tableau 4.3. Résultats des PCA pour les analyses spectroscopiques pour les couches de la mise en peinture d'origine.

		Accrochage OEM		Apprêt OEM		Couleur OEM		Vernis OEM	
		Micro-FTIR	Raman	Micro-FTIR	Raman	Micro-FTIR	Raman	Micro-FTIR	Raman
Véhicule	#1	Hom	Fluo	Hom	Hom	SMP	Hom	SMP	SMP
	#2	Hom	Fluo	Hom	Fluo	SMP ¹	Fluo	SMP ¹	Fluo
	#3	Hom	Fluo	Hom	Hom	SMP	Hom	SMP	Hom
	#4	Hom	Fluo	Hom	NA	SMP	SMP ²	SMP	SMP
	#5	Hom	Hom	Hom	Hom	SMP	SMP	SMP	SMP
	#6	Hom	Fluo	Hom	Hom	SMP	Hom	SMP ³	SMP
	#7	Hom	Hom	Hom	Hom	SMP	Hom	SMP	Hom
	#8	Hom	Fluo	Hom	NA	SMP	Fluo	SMP	Fluo

¹Différence entre les couches du pare-choc avant et arrière.

²Quelques répliques de prélèvements de parties en métal se trouvent dans le groupe des prélèvements de parties en plastique.

³Séparation entre les prélèvements de parties en plastique, de parties en métal et le prélèvement réalisé sur le capot.

Fluo = Fluorescence ; Hom = Composition homogène ; NA = Pas de données ; SMP = Séparation entre les couches provenant de parties en plastique et de parties en métal.

Selon les résultats obtenus, les couches d'apprêt OEM et les couches d'accrochage OEM sont homogènes au sein d'un véhicule pour les analyses infrarouges et Raman. À l'exception de deux véhicules, il y avait présence de fluorescence pour la couche d'accrochage OEM. Pour les analyses infrarouges, une séparation est visible entre les prélèvements provenant de parties en plastique et de parties en métal pour les couches couleur OEM et les couches de vernis transparent OEM. Concernant les analyses Raman, il est plus difficile d'observer cette séparation pour les couches couleur. Généralement, il y a une séparation entre les prélèvements provenant de parties en métal et de parties en plastique pour les couches de vernis transparent.

Concernant les couches externes, les couches liées à des réparations après la mise en circulation sont généralement séparées des couches associées au système de peinture OEM du véhicule. Pour les analyses Raman, les couches associées à des réparations après la mise en circulation sont rarement séparées. Celles-ci sont généralement dispersées au sein d'un groupe constitué des couches externes OEM pour les prélèvements provenant de parties en métal ou de parties en plastique. Le tableau 4.4 illustre les résultats obtenus à l'aide des analyses en composantes principales pour les couches externes.

Au sujet de la dégradation, aucune généralisation n'est possible en raison des nombreux facteurs influençant la photo-oxydation. La chronologie des réparations, le type ainsi que la qualité de la peinture utilisée lors de réparation après la mise en circulation, les conditions hivernales, le stationnement du véhicule dans une position fixe sont tous des facteurs ayant un impact sur l'indice de photo-oxydation. Néanmoins, les résultats concernant la dégradation concordent avec les différentes études à ce sujet (Gomes de Oliveira et al., 2018; Sauzier et al., 2013; van der Pal et al., 2016). Par exemple, les résultats démontrent qu'il y a plus de différences spectrales dans les analyses infrarouges que dans les analyses Raman, comme mentionné dans l'étude de Gomes de Oliveira et al. (2018). Il est aussi possible d'observer une augmentation générale de la ligne de base (1800 à 600 cm^{-1}) et il y a une augmentation des pics associés aux groupements OH, NH, COOH lorsque la peinture est dégradée (van der Pal et al., 2016). L'impact de la dégradation est visible sur les analyses en composantes principales des analyses infrarouges comme démontré par Sauzier et al. (2013).

Également, les véhicules échantillonnés présentent un processus d'application de la peinture traditionnel, ce qui est lié aux années de fabrication des véhicules (2002 à 2010). Les observations mises en évidence concernant les retouches OEM et les réparations après la mise en circulation sont valides pour le processus d'application de la peinture traditionnel. L'application liquide sur liquide (*wet-on-wet*) est un nouveau processus d'application de la peinture et peut être utilisée pour les véhicules récents. Ce type d'application

élimine l'utilisation de fours entre les différentes couches. En fait, l'application des couches d'apprêt, de couleur et de vernis est réalisée consécutivement et ensuite la pièce est placée dans un four. Pour ce type d'application, la délimitation de la peinture peut être irrégulière et une diffusion de la peinture entre les différentes couches peut être observée (Akafuah et al., 2016). Ainsi, l'année de production des véhicules échantillonnés représente une limite de l'étude.

Tableau 4.4. Résultats des PCA pour les analyses spectroscopiques des couches externes.

		Séparation des couches externes	
		FTIR-ATR	Raman
Véhicule	#1	3 groupes : 1. Parties en métal (OEM) 2. Parties en plastique (OEM) 3. Réparations	2 groupes : 1. Parties en métal (OEM) 2. Parties en plastique (OEM) et réparations
	#2	3 groupes : 1. Latéraux 2. Supérieurs 3. Pare-choc avant	Fluorescence
	#3	3 groupes : 1. Parties en métal (OEM) 2. Parties en plastique (OEM) 3. Réparations	2 groupes : 1. Parties en métal (OEM) 2. Parties en plastique (OEM) et réparations
	#4	3 groupes : 1. Parties en métal (OEM) 2. Parties en plastique (OEM) 3. Réparations	2 groupes : 1. Parties en plastique (OEM) 2. Parties en métal (OEM) et réparations
	#5	4 groupes : 1. Toit 2. Aile arrière (passager) 3. Sans vernis transparent 4. Avec vernis transparent	3 groupes : 1. Sans vernis transparent 2. Parties en plastique (OEM) 3. Parties en métal (OEM) et réparations
	#6	3 groupes : 1. Sans vernis transparent 2. Avec vernis transparent (métal) 3. Pare-choc avant	2 groupes : 1. Sans vernis transparent 2. Vernis transparent
	#7	3 groupes : 1. Supérieurs 2. Partie arrière 3. Partie avant	Homogène
	#8	2 groupes : 1. Parties en métal 2. Parties en plastique	Fluorescence

La procédure de l'examen des traces de peinture automobile est présentée dans les deux schémas suivants (*figure 4.31 et figure 4.32*). Plus précisément, le schéma illustré à la figure 4.31 représente la démarche générale à suivre lors de l'analyse d'une trace de peinture. Ce schéma est inspiré de ceux présents dans Massonnet et Muehlethaler (2023). La démarche à suivre dépend toujours des circonstances du cas, telles que la disponibilité de prélèvements de référence. Lorsqu'il y a présence d'un échantillon de référence, la séquence analytique est comparative. Lorsqu'il n'y a pas de référence disponible, la séquence analytique est réalisée seulement pour la trace afin d'identifier la source de celle-ci.

La première étape consiste en l'examen microscopique de la trace. Cette étape-ci est détaillée au schéma suivant (*figure 4.32*). Les observations microscopiques représentent une étape cruciale dans l'étape de l'analyse des traces de peinture automobile. Lors d'une collision de véhicule, la peinture automobile peut être transférée sous forme de fragments ou de traces glissées. Lorsqu'il y a présence d'un fragment de peinture, il est nécessaire de déterminer s'il s'agit d'une couche de vernis transparent ou de couleur. Le schéma 4.32 met en évidence les étapes à suivre afin d'identifier si la trace de peinture est caractéristique de réparations après la mise en circulation ou de la mise en peinture d'origine. Ce schéma illustre la démarche à suivre selon les particularités de la trace. Le nombre de couches transférées est important pour l'observation de caractéristiques spécifiques de réparations après la mise en circulation et pour le pouvoir discriminant. Plus la trace prélevée contient des couches qui sont indifférenciables de la référence, plus le pouvoir discriminant est élevé.

À la fin des observations microscopiques, des analyses infrarouges sont réalisées sur la trace. La dégradation de la trace peut avoir un impact sur ces analyses et pour la recherche dans des banques de données. Donc, il est important de prendre en considération l'emplacement de la trace lors de sa collecte. Lorsque la trace est caractéristique de la mise en peinture d'origine, une recherche dans des banques de données peut potentiellement fournir des informations sur le véhicule (marque, modèle, année de production). La recherche dans des banques de données est seulement possible pour la mise en peinture d'origine. À l'aide des informations potentielles sur le véhicule, une enquête peut être réalisée pour identifier une source suspectée pour ensuite effectuer une séquence analytique comparative et une interprétation du cas. Lors d'une recherche dans des banques de données, il y a une tolérance supplémentaire en sachant si l'échantillon est dégradé et si l'échantillon présente des réparations après la mise en circulation. Une tolérance est acceptée seulement sur les pics associés aux groupements NH, OH, COOH et CH puisque ceux-ci sont affectés par la dégradation. En revanche, aucune tolérance n'est acceptée sur des pics qui ne sont pas influencés par la dégradation.

La spectroscopie infrarouge est la méthode d'analyse traditionnelle pour l'analyse forensique des traces de peinture. Toutefois, la spectroscopie Raman est complémentaire aux analyses infrarouges et la combinaison de ces méthodes spectroscopiques permet d'obtenir un profil chimique complet. Également, l'utilisation d'autres techniques d'analyse peut fournir des informations supplémentaires lorsque cela est nécessaire.

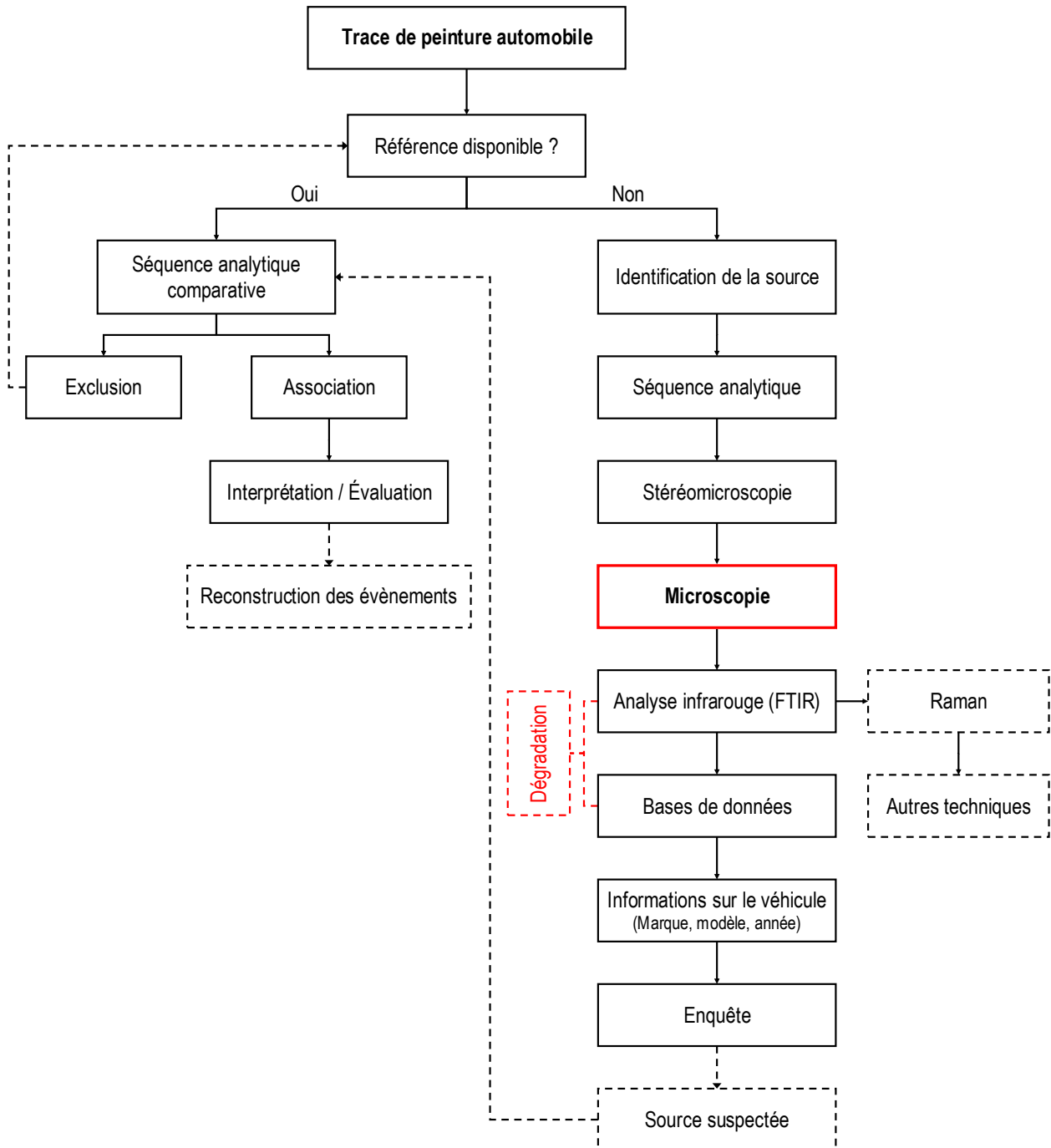


Figure 4.31. Schéma général pour l'analyse des traces de peinture automobile (inspiré de Massonnet et Muehlethaler, 2023).

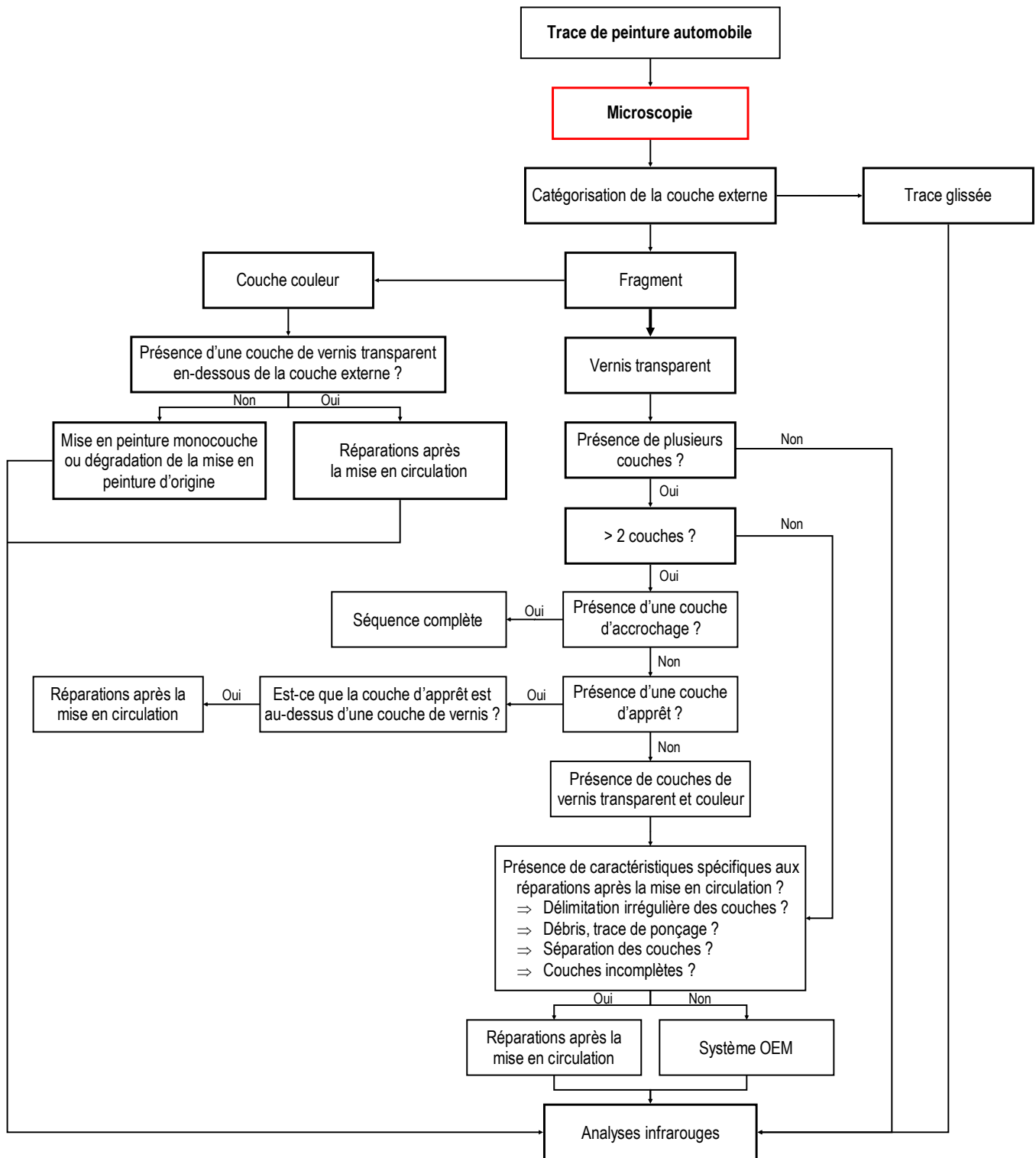


Figure 4.32. Schéma des étapes à suivre pour les observations microscopiques lors de l'analyse de trace de peinture.

Chapitre 5 – Conclusion

L'objectif principal de ce projet de maîtrise est d'évaluer l'homogénéité des systèmes de peinture automobile en déterminant la composition chimique et la dégradation. L'homogénéité de la mise en peinture est déterminée à l'aide d'observations microscopiques, de méthodes spectroscopiques (infrarouge et Raman) combinées à des analyses en composantes principales (PCA). Ce projet vise à déterminer le nombre, l'épaisseur ainsi que la séquence des couches parmi plusieurs prélèvements réalisés sur un véhicule. Également, cette étude cherche à démontrer des variations dans la composition chimique entre les différentes couches provenant de parties en métal, de parties en plastique et de réparations après la mise en circulation.

Les observations microscopiques mettent en évidence que la mise en peinture des véhicules n'est pas homogène. Pour tous les véhicules, au moins l'un des paramètres de la mise en peinture, soit l'épaisseur, la séquence et/ou le nombre de couches, présente des différences au sein du véhicule. La présence de caractéristiques spécifiques aux réparations après la mise en circulation (délimitation irrégulière, débris, trace de ponçage, couche incomplète et séparation des couches) permet de différencier les retouches effectuées lors de la mise en peinture d'origine et les réparations réalisées après la mise en circulation.

Concernant la composition des différentes couches, celle pour les couches d'apprêt OEM (apprêt et accrochage) est généralement homogène pour les analyses infrarouges. Lorsqu'il est possible d'obtenir des spectres Raman, la composition est également homogène pour les couches d'apprêt OEM (apprêt et accrochage). La composition des couches de vernis transparent et de couleur OEM est généralement différente entre les parties de plastique et de métal pour les analyses infrarouges. Pour les analyses Raman, les couches de vernis transparent et de couleur sont parfois séparées en fonction du type de support ou sont de composition homogène.

Dans la majorité des cas, les prélèvements supérieurs présentent l'indice de photo-oxydation le plus élevée. Pour la dégradation des couches d'origine et des couches liées à des réparations après la mise en circulation, l'indice de photo-oxydation de celles associées à des réparations est parfois plus élevé que celui des couches d'origine. Cela peut s'expliquer par le fait que la chronologie des réparations est inconnue et que les réparations peuvent avoir eu lieu peu de temps après la mise en peinture d'origine. Aussi, la peinture utilisée par le garage peut être de moins bonne qualité que celle utilisée par l'usine lors de la mise en peinture d'origine. Toutefois, il est possible d'observer que les prélèvements provenant de réparations après la mise en circulation comportent une dégradation plus faible que pour ceux d'origine pour le véhicule #3, ce qui peut s'expliquer par le fait que la réparation a été effectuée plus récemment que la mise en peinture d'origine.

Enfin, il est préférable d'utiliser le microspectromètre infrarouge et de réaliser la mesure au centre de la couche afin d'éviter ou de diminuer l'impact de la dégradation pour la caractérisation de la couche externe à l'aide de banque de données.

Dans la littérature, il est reconnu que les systèmes de peinture automobile ne sont pas homogènes. Cependant, aucune étude ne démontre cette variabilité. Ce mémoire confirme et démontre que la mise en peinture varie au sein d'un véhicule. Ainsi, cette étude précise les étapes à suivre et améliore la compréhension de la variabilité des systèmes de peinture automobile ainsi que sur les différences entre les réparations après la mise en circulation et les retouches OEM. Ceci permet d'identifier les différences pouvant justifier une exclusion ou une non-exclusion. Par exemple, une différence d'épaisseur d'une couche spécifique n'est pas suffisante pour justifier une exclusion dans un cas réel. En revanche, une différence dans la séquence des couches lors d'une comparaison justifie une exclusion. De plus, cette étude met en évidence l'importance d'effectuer les prélèvements de références proches de la zone de contact puisque l'endroit du prélèvement peut modifier les informations qu'il apporte. Par exemple, dans un cas où il y a un accident sur un côté complet du véhicule, il est important de réaliser plusieurs prélèvements de référence puisque la mise en peinture d'un véhicule n'est pas homogène et peut varier au sein d'une même partie. Il est possible d'observer des variations d'épaisseur et il peut y avoir des réparations/retouches OEM réalisées seulement sur des petites zones de la carrosserie. C'est un cas comme celui-ci où une étude de l'homogénéité de la mise en peinture automobile est cruciale. Également, les conclusions de cette étude démontrent l'importance de formuler les questions appropriées lorsqu'une trace de peinture automobile est rencontrée dans un cas réel. Dans le cas contraire, cela peut conduire à des erreurs d'interprétation.

Pour conclure, il serait intéressant d'observer la variabilité de la mise en peinture sur des véhicules plus récents et de comparer les conclusions avec celles obtenues pour des véhicules de plus de dix ans. Également, il serait pertinent d'observer la mise en peinture de véhicules ayant un processus d'application liquide sur liquide (*wet-on-wet*) afin de visualiser les différences avec le processus d'application traditionnel.

Références bibliographiques

- Adamsons, K. (2000). Chemical surface characterization and depth profiling of automotive coating systems. *Progress in Polymer Science*, 25(9), 1363-1409. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00031-9)
- Adamsons, K. (2002). Chemical depth profiling of multi-layer automotive coating systems. *Progress in Organic Coatings*, 45(2), 69-81. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00106-6)
- Akafuah, N. K., Poozesh, S., Salaimah, A., Patrick, G., Lawler, K., & Saito, K. (2016). Evolution of the Automotive Body Coating Process—A Review. *Coatings*, 6(2), 24. <https://www.mdpi.com/2079-6412/6/2/24>
- Almirall, J., Trejos, T., & Lambert, K. (2020). Interpol review of glass and paint evidence 2016-2019. *Forensic Science International: Synergy*, 2, 404-415. <https://doi.org/10.1016/j.fsisyn.2020.01.010>
- Bell, S., Stewart, S., & Armstrong, W. (2012). Raman Spectroscopy for Forensic Analysis of Household and Automotive Paints. *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, 121-135. <https://doi.org/10.1002/9781119962328.ch4b>
- Bentley, J. (2001). Composition, manufacture and use of paint. In *Forensic Examination of Glass and Paint*. CRC Press.
- Beveridge, A., Fung, T., & MacDougall, D. (2001). Use of infrared spectroscopy for the characterisation of paint fragments. In *Forensic Examination of Glass and Paint*. CRC Press.
- Buzzini, P., Massonnet, G., & Monard Sermier, F. (2006). The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(9), 922-931. <https://doi.org/10.1002/jrs.1522>
- Buzzini, P., & Stoecklein, W. (2005). Forensic Science - Paints, Varnishes, and Lacquers. In P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (pp. 453-464). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00201-6>

- Buzzini, P., & Suzuki, E. (2015). Forensic applications of Raman spectroscopy for the in situ analyses of pigments and dyes in ink and paint evidence. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47. <https://doi.org/10.1002/jrs.4818>
- Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M., & Hargreaves, M. D. (2012). Vibrational Spectroscopy Techniques: Basics and Instrumentation. In *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science* (pp. 9-44). <https://doi.org/10.1002/9781119962328.ch2>
- Dössel, K.-F. (2008a). In-Plant Repairs. In H.-J. Streitberger & K.-F. Dössel (Eds.), *Automotive Paints and Coatings* (2nd ed., pp. 377-380). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527622375.ch11>
- Dössel, K.-F. (2008b). Top Coats. In H.-J. Streitberger & K.-F. Dössel (Eds.), *Automotive Paints and Coatings* (2nd ed., pp. 175-210). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527622375.ch6>
- Duarte, J. M., Sales, N. G. S., Braga, J. W. B., Bridge, C., Maric, M., Sousa, M. H., & Gomes, J. d. A. (2022). Discrimination of white automotive paint samples using ATR-FTIR and PLS-DA for forensic purposes. *Talanta*, 240, 123154. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123154>
- Duarte, J. M., Sales, N. G. S., Sousa, M. H., Bridge, C., Maric, M., & Gomes, J. d. A. (2020). Automotive paint analysis: How far has science advanced in the last ten years? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 132, 116061. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116061>
- Feldman, D. (2002). Polymer weathering: Photo-oxidation [Article]. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(4), 163-173. <https://doi.org/10.1023/A:1021148205366>
- Ferreira, K., Gomes de Oliveira, A. G., & Gomes, J. (2017). Raman Spectroscopy of Automotive Paints: Forensic Analysis of Variability and Spectra Quality. *Spectroscopy Letters*, 50, 102-110. <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1288635>

- Gomes de Oliveira, A. G., Wiercigroch, E., de Andrade Gomes, J., & Malek, K. (2018). Infrared and Raman spectroscopy of automotive paints for forensic identification of natural weathering [10.1039/C7AY02684F]. *Analytical Methods*, 10(10), 1203-1212. <https://doi.org/10.1039/C7AY02684F>
- Grenier, A. (2022). *La photo-oxydation des peintures en science forensique* [Mémoire (M. Sc.), Université du Québec à Trois-Rivières].
- Jost, C., Muehlethaler, C., & Massonnet, G. (2016). Forensic aspects of the weathering and ageing of spray paints. *Forensic Science International*, 258, 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.11.001>
- Kirkbride, P. (2015). Paint and coatings examination. In J. A. Siegel (Ed.), *Forensic Chemistry : Fundamentals and Applications* (1st ed., pp. 75-134). John Wiley & Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118897768.ch3>
- Kuzina, S. I., & Mikhailov, A. I. (2010). Chain and photochain mechanisms of photooxidation of polymers [Article]. *High Energy Chemistry*, 44(1), 37-51. <https://doi.org/10.1134/S0018143910010078>
- Massonnet, G., & Muehlethaler, C. (2023). Forensic Paint Analysis. In M. M. Houck (Ed.), *Encyclopedia of Forensic Sciences, Third Edition (Third Edition)* (pp. 646-659). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823677-2.00044-1>
- Massonnet, G., & Stoecklein, W. (1999). Identification of organic pigments in coatings: applications to red automotive topcoats: Part III: Raman spectroscopy (NIR FT-Raman). *Science & Justice*, 39(3), 181-187. [https://doi.org/10.1016/S1355-0306\(99\)72045-9](https://doi.org/10.1016/S1355-0306(99)72045-9)
- McMahon, M. E., Kammrath, B. W., & Bender, L. (2023). Automotive Paint. In M. M. Houck (Ed.), *Encyclopedia of Forensic Sciences, Third Edition (Third Edition)* (pp. 240-252). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823677-2.00221-X>

- Muehlethaler, C., Massonnet, G., & Esseiva, P. (2011). The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints. *Forensic Science International*, 209(1), 173-182. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.01.025>
- Oldak, D., Kaczmarek, H., Buffeteau, T., & Sourisseau, C. (2005). Photo- and Bio-Degradation Processes in Polyethylene, Cellulose and their Blends Studied by ATR-FTIR and Raman Spectroscopies. *Journal of Materials Science*, 40(16), 4189-4198. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2821-y>
- Palenik, C. S., Palenik, S., Groves, E., & Herb, J. (2013). *Raman spectroscopy of Automotive and Architectural Paints : In situ Pigment Identification and Evidentiary Significance* (243162). U.S. Department of Justice.
- Ryland, S. G., & Suzuki, E. M. (2011). Analysis of Paint Evidence. In L. Kobilinsky (Ed.), *Forensic Chemistry Handbook* (pp. 131-224). John Wiley & Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118062241.ch5>
- Sauzier, G., Maric, M., van Bronswijk, W., & Lewis, S. W. (2013). Preliminary studies into the effect of environmental degradation on the characterisation of automotive clear coats by attenuated total reflectance infrared spectroscopy [10.1039/C3AY40458G]. *Analytical Methods*, 5(19), 4984-4990. <https://doi.org/10.1039/C3AY40458G>
- Sauzier, G., van Bronswijk, W., & Lewis, S. W. (2021). Chemometrics in forensic science: approaches and applications [10.1039/D1AN00082A]. *Analyst*, 146(8), 2415-2448. <https://doi.org/10.1039/D1AN00082A>
- Seubert, C. M., Nichols, M. E., & Kucherov, A. V. (2005). Long-term weathering behavior of UV-curable clearcoats: Depth profiling of photooxidation, UVA, and HALS distributions. *JCT Research*, 2(7), 529-538. <https://doi.org/10.1007/s11998-005-0012-z>
- Soong, W. Y., Goh, K. Y., Xie, H., & Lim, T. B. (2020). Assessing the automotive paint evidence in Singapore via population and discrimination studies. *Forensic Chemistry*, 21, 100289. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2020.100289>

- Svejda, P. (2008). Paint Shop Design and Quality Concepts. In H.-J. Streitberger & K.-F. Dössel (Eds.), *Automotive Paints and Coatings* (2nd ed., pp. 259-303). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527622375.ch8>
- van der Pal, K. J., Sauzier, G., Maric, M., van Bronswijk, W., Pitts, K., & Lewis, S. W. (2016). The effect of environmental degradation on the characterisation of automotive clear coats by infrared spectroscopy. *Talanta*, 148, 715-720. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.058>
- Varmuza, K., & Filzmoser, P. (2009). *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420059496>
- Weimer, R. B., Wright, D. M., & Hodgins, T. (2020). Paints and Polymers. In V. J. Desiderio, C. E. Taylor, & N. N. Daéid (Eds.), *Handbook of Trace Evidence Analysis* (pp. 157-218). John Wiley & Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119373438.ch3>
- Wilke, G., & Jacob, S. (2008). Coatings for Plastic Parts. In H.-J. Streitberger & K.-F. Dössel (Eds.), *Automotive Paints and Coatings* (2nd ed., pp. 305-349). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527622375.ch9>
- Wonnemann, H. (2008). Primer Surfacer. In H.-J. Streitberger & K.-F. Dössel (Eds.), *Automotive Paints and Coatings* (2nd ed., pp. 129-174). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527622375.ch5>
- Wright, D. M., Kirby, D. P., & Thornton, J. I. (2020). Forensic Paint Examination. In R. Saferstein & A. B. Hall (Eds.), *Forensic Science Handbook* (3rd ed., Vol. 1). CRC Press.
- Zięba-Palus, J. (2020). Examination of the variation of chemical composition and structure of paint within a car body by FT-IR and Raman spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 1219, 128558. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128558>

Zięba-Palus, J., & Michalska, A. (2014). Characterization of blue pigments used in automotive paints by Raman spectroscopy. *Journal of Forensic Sciences*, 59(4), 943-949. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12499>

Annexe A – Véhicule #1

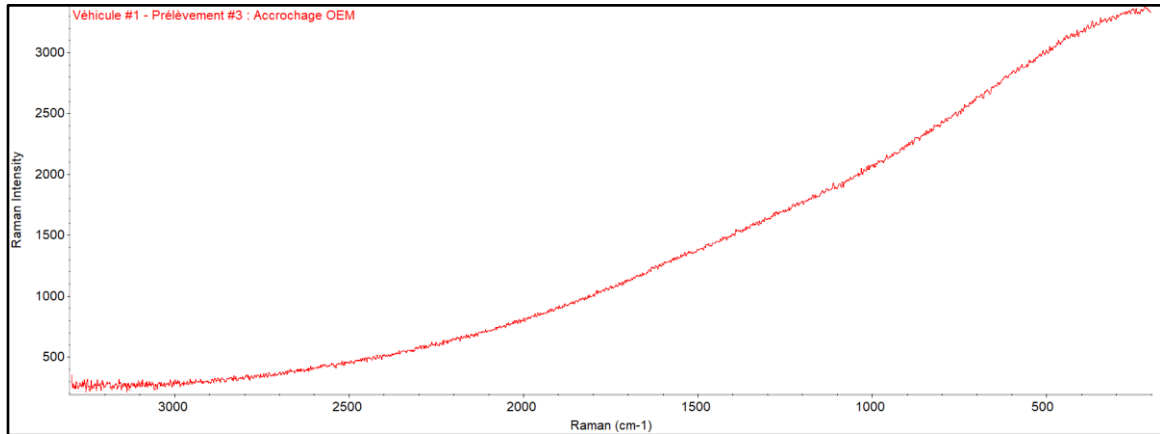
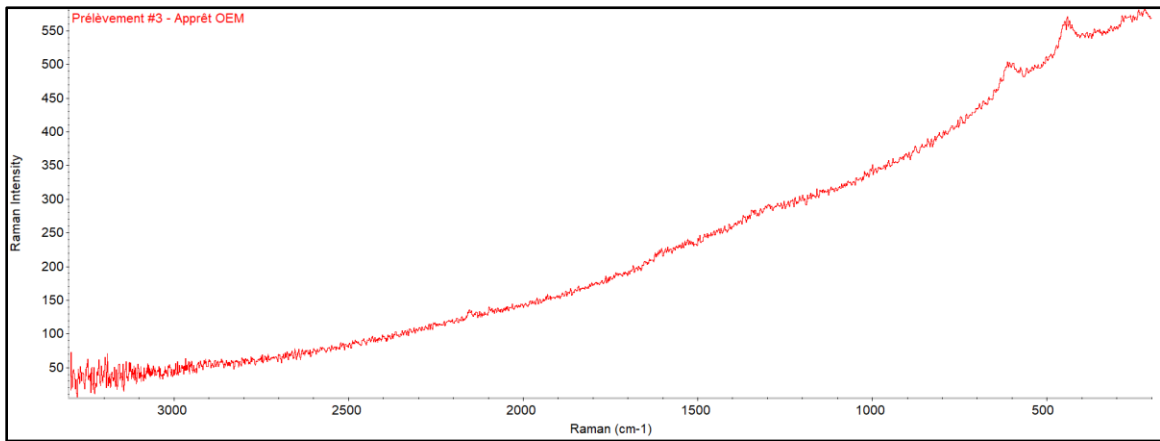


Figure A.1. Spectre Raman illustrant la fluorescence de la couche d'accrochage OEM du prélèvement



#3.

Figure A.2. Spectre Raman de la couche d'apprêt OEM du prélèvement #3.

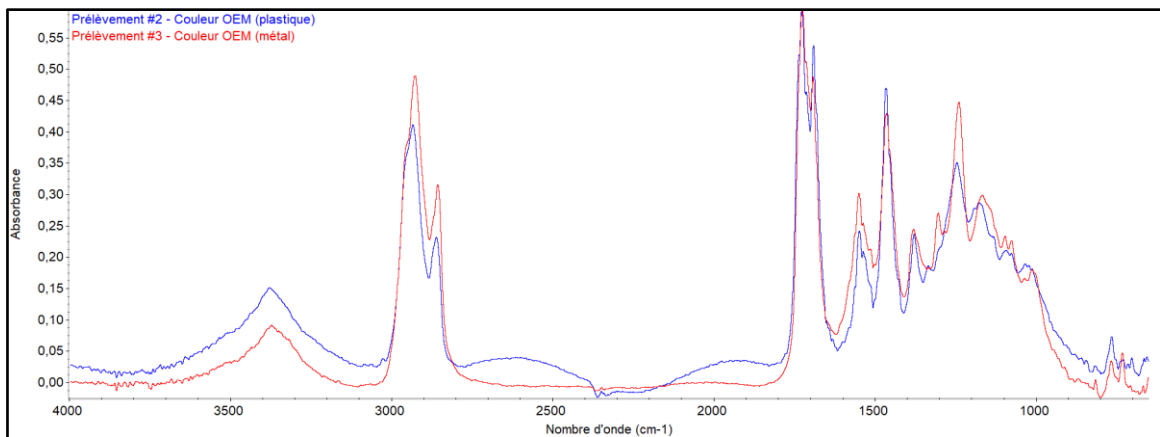


Figure A.3. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches noires OEM pour les prélèvements provenant de parties en plastique et de parties en métal.

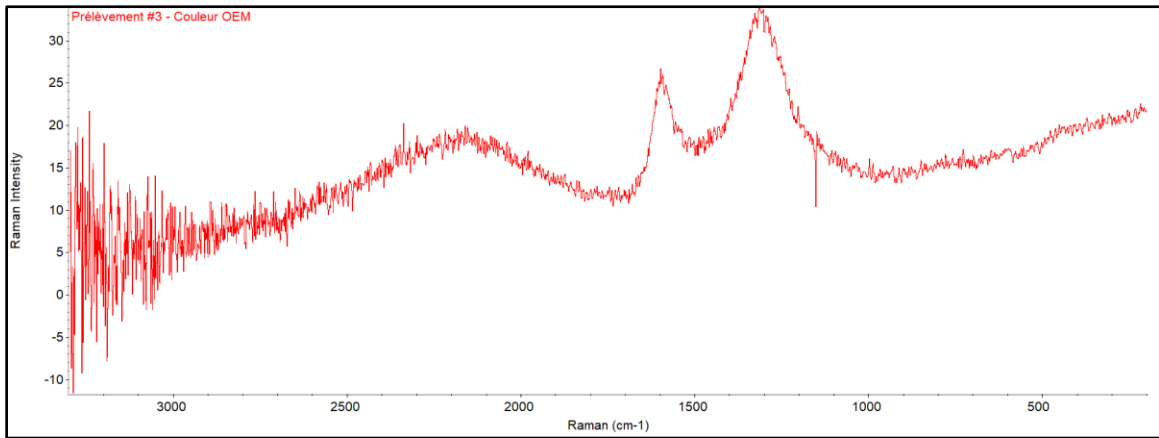


Figure A.4. Spectre Raman de la couche couleur noire du prélèvement #3.

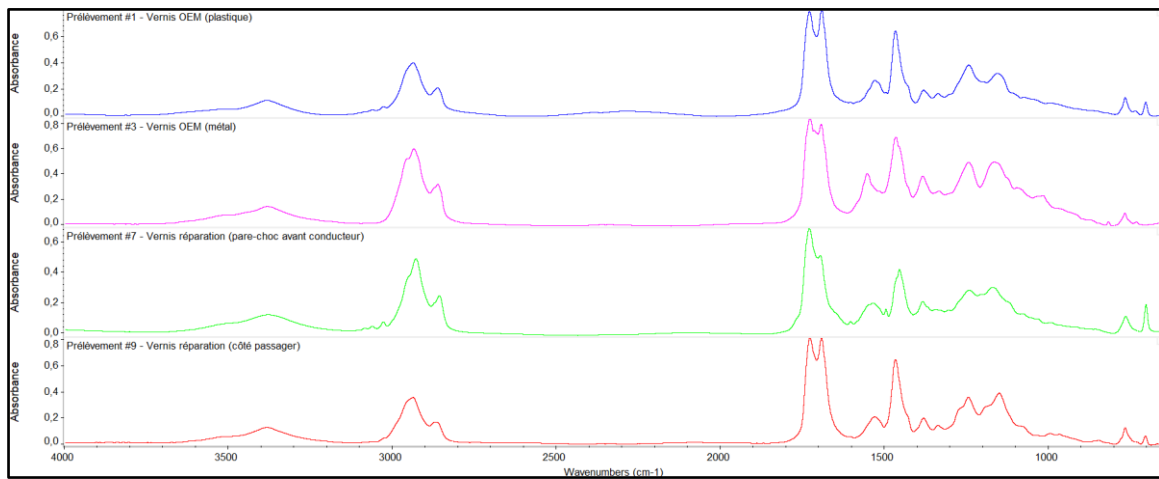


Figure A.5. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches de vernis transparent OEM pour les prélèvements provenant de parties en plastique et de parties en métal.

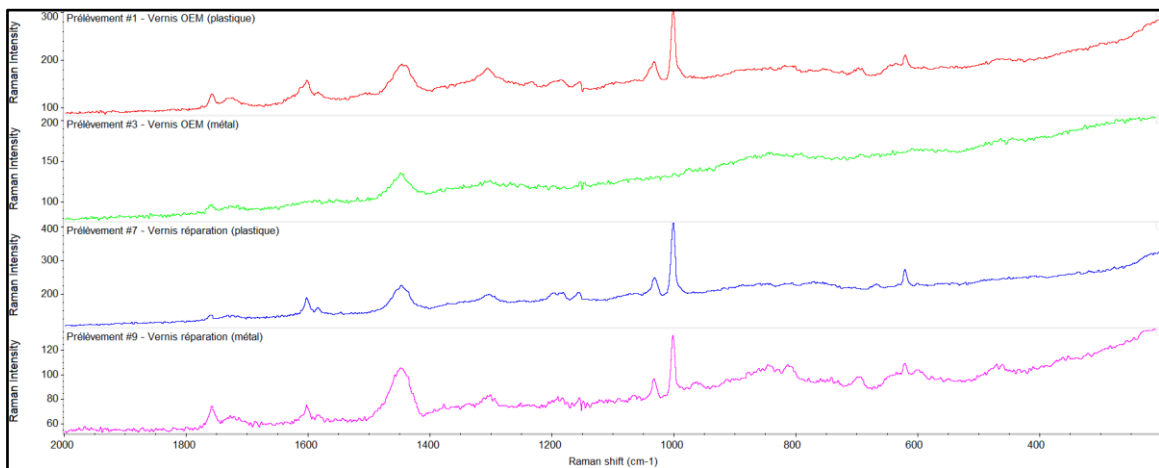


Figure A.6. Comparaison des spectres en Raman pour différentes couches de vernis transparent pour les prélèvements #1, #3, #7 et #9.

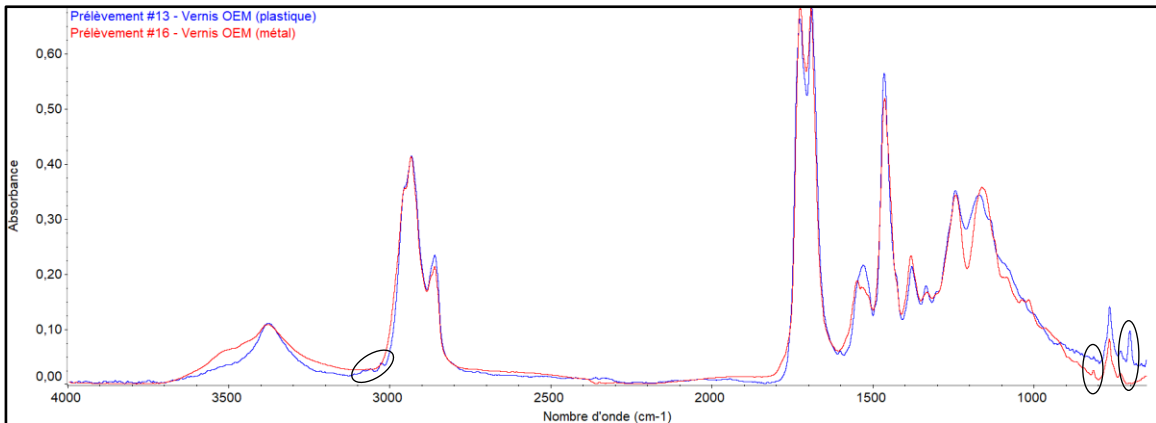


Figure A.7. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches externes provenant des groupes séparés par la PCA.

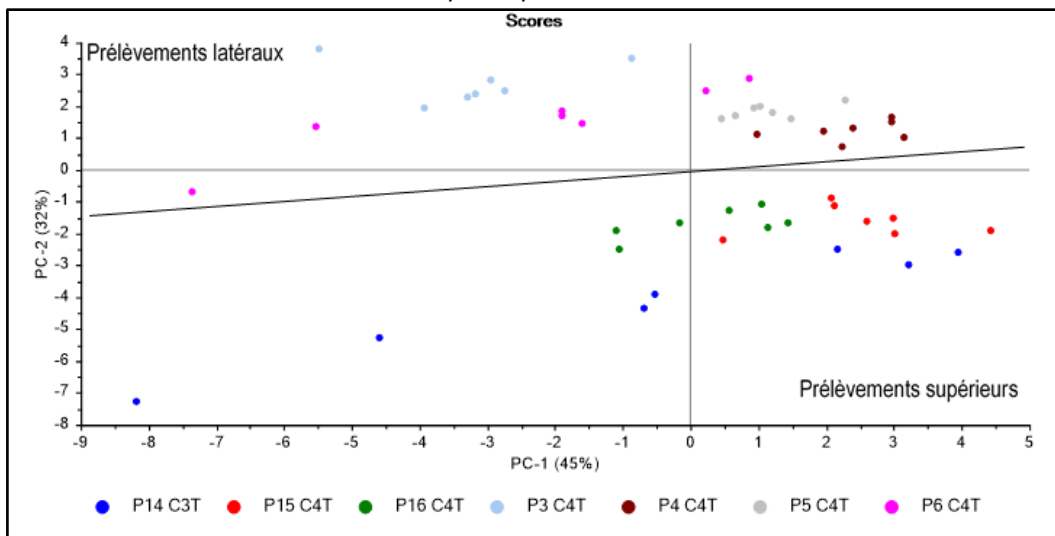


Figure A.8. PCA des spectres FTIR-ATR des couches externes pour les prélèvements ayant le système OEM des parties en métal avec le prétraitement SNV.

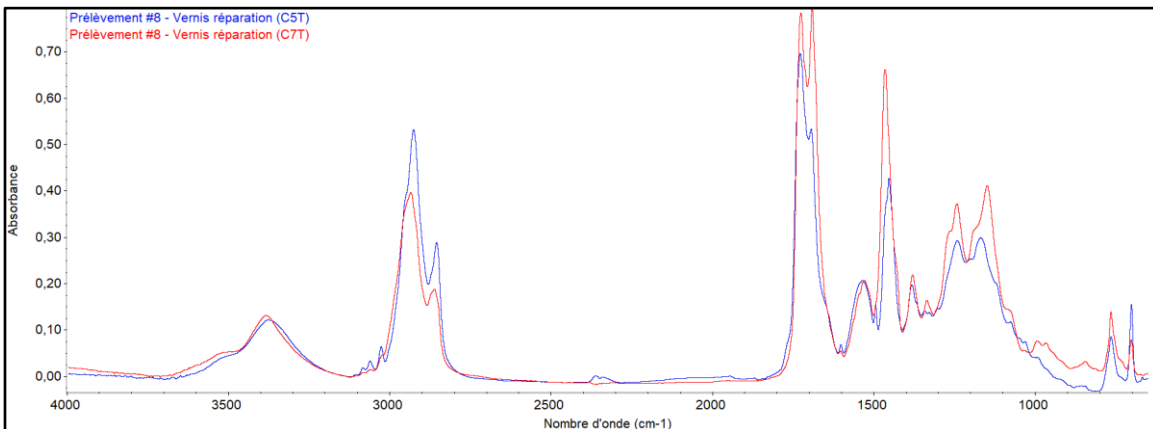


Figure A.9. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches de vernis transparent liées à des réparations au sein du prélèvement #8.

Tableau A.1. Photo-oxydation du véhicule #1 en fonction du prélèvement.

Prélèvement		POI moyen	Catégorisation de la couche externe
1	Coffre (immatriculation)	1,5 ± 0,2	Vernis OEM
2	Pare-choc arrière (conducteur)	0,75 ± 0,04	
3	Aile arrière (conducteur)	0,91 ± 0,02	
4	Porte arrière (conducteur)	0,82 ± 0,03	
5	Porte avant (conducteur)	0,92 ± 0,07	
6	Aile avant (conducteur)	0,98 ± 0,05	
7	Pare-choc avant (conducteur)	1,0 ± 0,1	Vernis réparation
8	Pare-choc avant (passager)	0,93 ± 0,04	
9	Aile avant (passager)	1,02 ± 0,06	
10	Porte avant (passager)	0,94 ± 0,02	
11	Porte arrière (passager)	0,90 ± 0,01	
12	Aile arrière (passager)	0,96 ± 0,03	Vernis OEM
13	Pare-choc arrière (passager)	0,95 ± 0,05	
14	Coffre (toit)	1,14 ± 0,07	
15	Toit	1,29 ± 0,07	
16	Capot	1,24 ± 0,02	

Annexe B – Véhicule #2

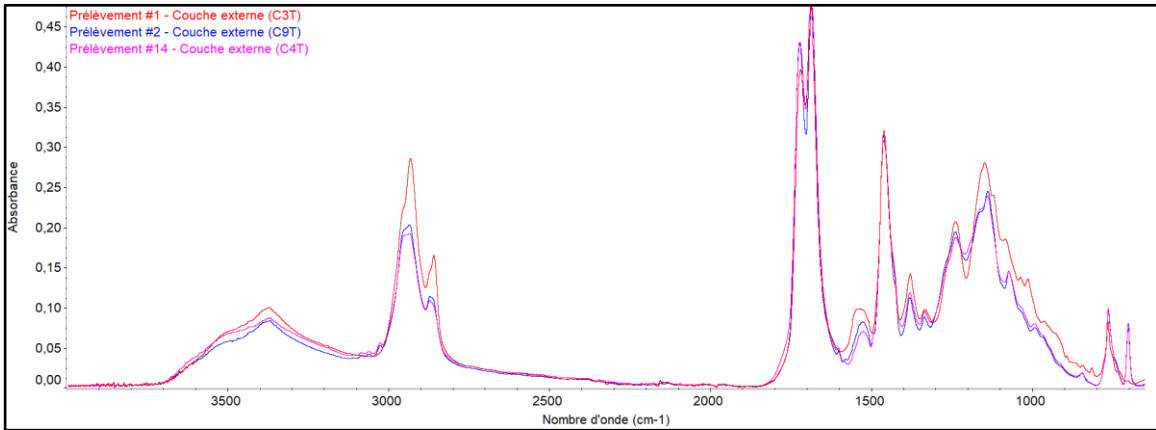


Figure B.1. Comparaison des spectres FTIR-ATR des couches externes des prélèvements provenant des groupes séparés par la PCA.

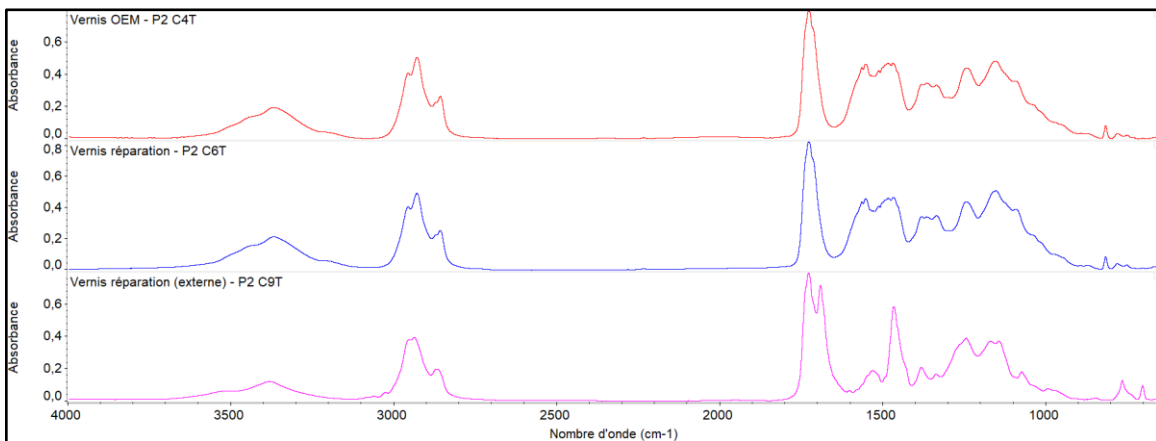
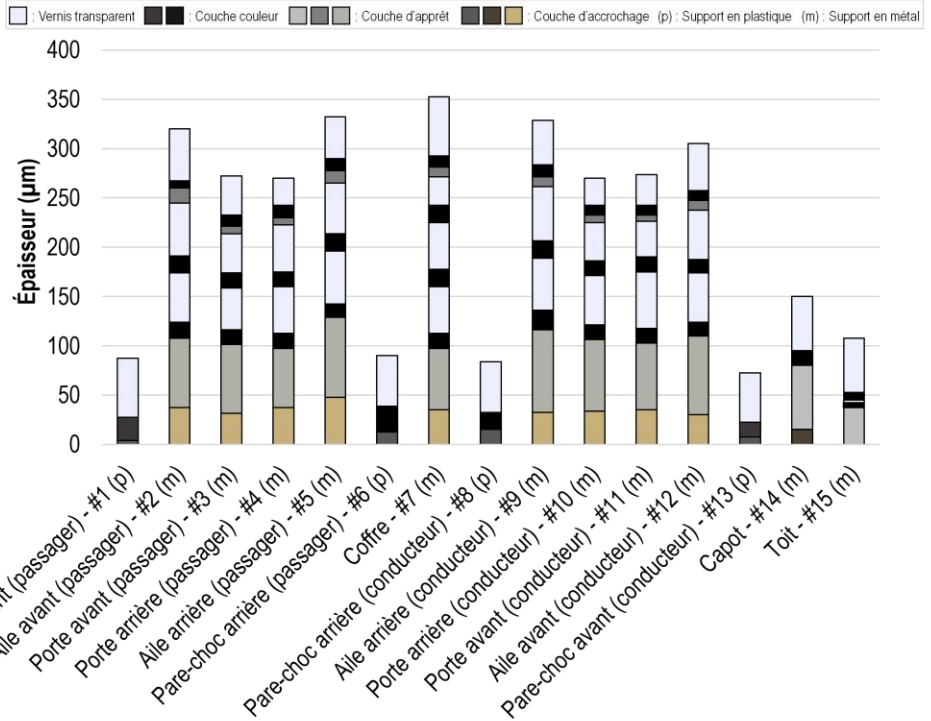


Figure B.2. Comparaison des spectres en micro-FTIR pour les couches de vernis transparent au sein du prélèvement #2.

Tableau B.1. Photo-oxydation du véhicule #2 en fonction du prélèvement

	Prélèvement	POI moyen	Catégorisation de la couche externe
1	Pare-choc avant (passager)	1,29 ± 0,02	Vernis OEM
2	Aile avant (passager)	1,32 ± 0,05	Vernis réparation
3	Porte avant (passager)	1,36 ± 0,02	
4	Porte arrière (passager)	1,3 ± 0,1	
5	Aile arrière (passager)	1,3 ± 0,1	
6	Pare-choc arrière (passager)	1,57 ± 0,09	
7	Coffre	1,58 ± 0,06	
8	Pare-choc arrière (conducteur)	1,45 ± 0,08	
9	Aile arrière (conducteur)	1,4 ± 0,1	
10	Porte arrière (conducteur)	1,6 ± 0,1	
11	Porte avant (conducteur)	1,49 ± 0,07	
12	Aile avant (conducteur)	1,16 ± 0,05	Vernis OEM
13	Pare-choc avant (conducteur)	1,29 ± 0,03	
14	Capot	1,71 ± 0,08	
15	Toit	1,76 ± 0,05	Vernis réparation

Marque du véhicule : GMC
Modèle du véhicule : Acadia
Année du véhicule : 2008
Couleur du véhicule : Noire
VIN : 1GKEV23768T162494



Prélèvements

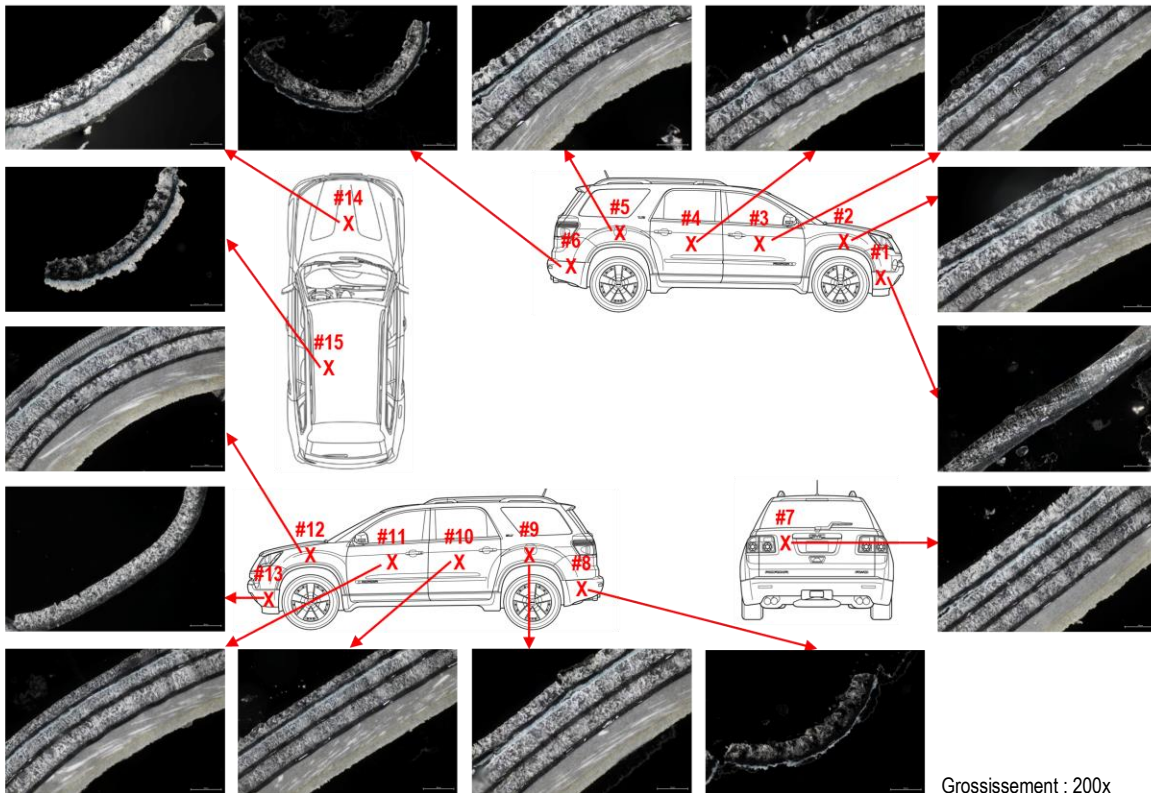


Figure B.3. Fiche des observations microscopiques pour le véhicule #2.

Annexe C – Véhicule #3

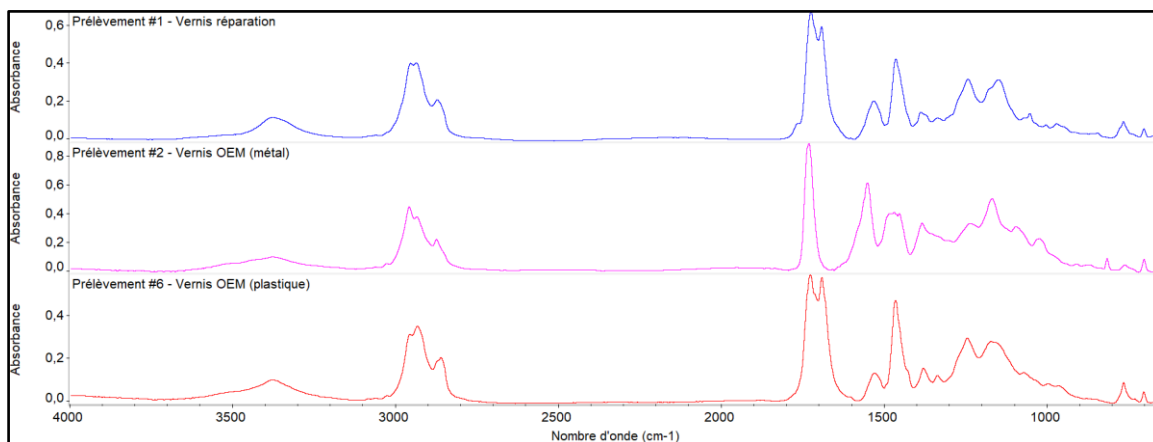


Figure C.1. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches externes des prélèvements provenant des groupes séparés par la PCA.

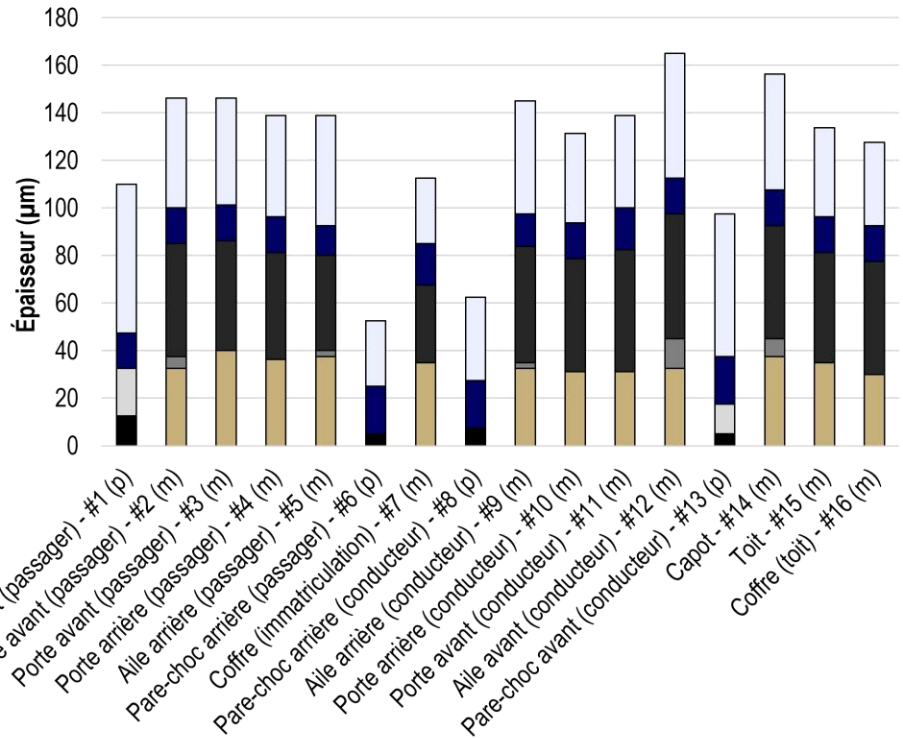
Tableau C.1. Photo-oxydation du véhicule #3 en fonction du prélèvement.

Prélèvement		POI moyen	Catégorisation de la couche externe	
1	Pare-choc avant (passager)	0,95 ± 0,09	Vernis réparation	
2	Aile avant (passager)	2,90 ± 0,08	Vernis OEM	
3	Porte avant (passager)	2,1 ± 0,2		
4	Porte arrière (passager)	2,4 ± 0,1		
5	Aile arrière (passager)	2,4 ± 0,1		
6	Pare-choc arrière (passager)	1,5 ± 0,1		
7	Coffre (immatriculation)	2,8 ± 0,3		
8	Pare-choc arrière (conducteur)	2,4 ± 0,6		
9	Aile arrière (conducteur)	4,2 ± 0,3		
10	Porte arrière (conducteur)	2,6 ± 0,2		
11	Porte avant (conducteur)	3,1 ± 0,1		
12	Aile avant (conducteur)	2,99 ± 0,06	Vernis réparation	
13	Pare-choc avant (conducteur)	0,96 ± 0,07		
14	Capot	3,33 ± 0,08		Vernis OEM
15	Toit	3,5 ± 0,2		
16	Coffre (toit)	3,2 ± 0,2		

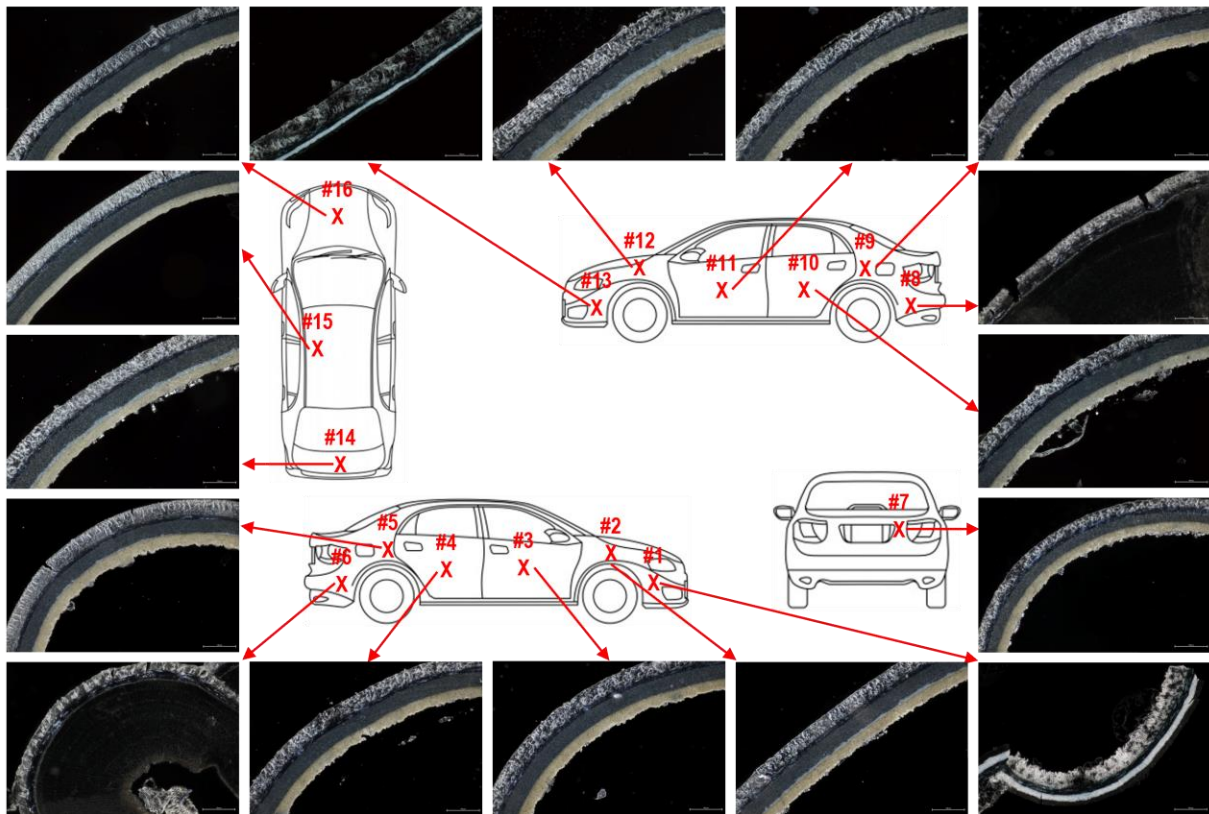
Marque du véhicule : Honda
Modèle du véhicule : Civic
Année du véhicule : 2006
Couleur du véhicule : Bleue foncée
VIN : 1HGFA16276L806805



□ Vernis transparent ■ Couche couleur □ Couche d'apprêt ■ Couche d'accrochage (p) : Support en plastique (m) : Support en métal



Prélèvements

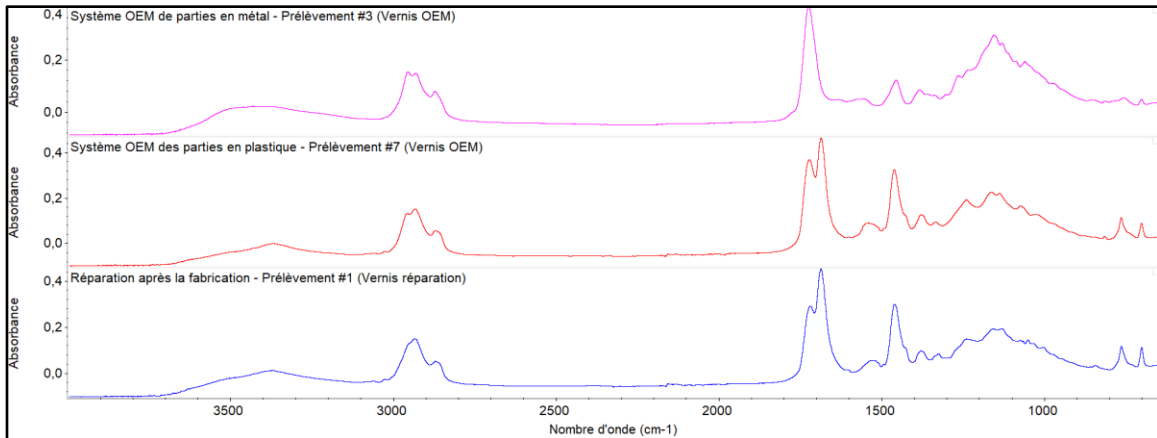


Grossissement : 200x

Figure C.2. Fiche des observations microscopiques pour le véhicule #3.

Annexe D – Véhicule #4

Figure D.1. Comparaison des spectres en FTIR-ATR des couches externes des prélèvements provenant

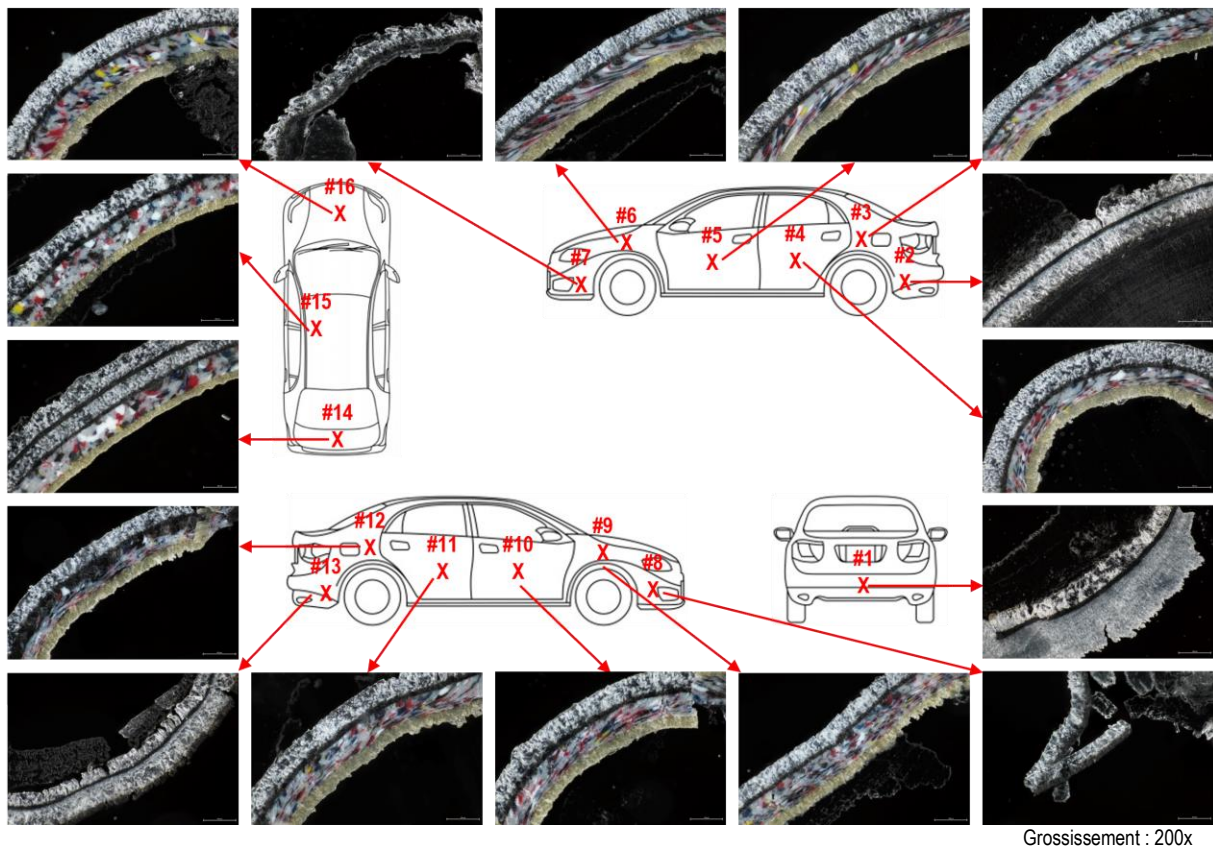
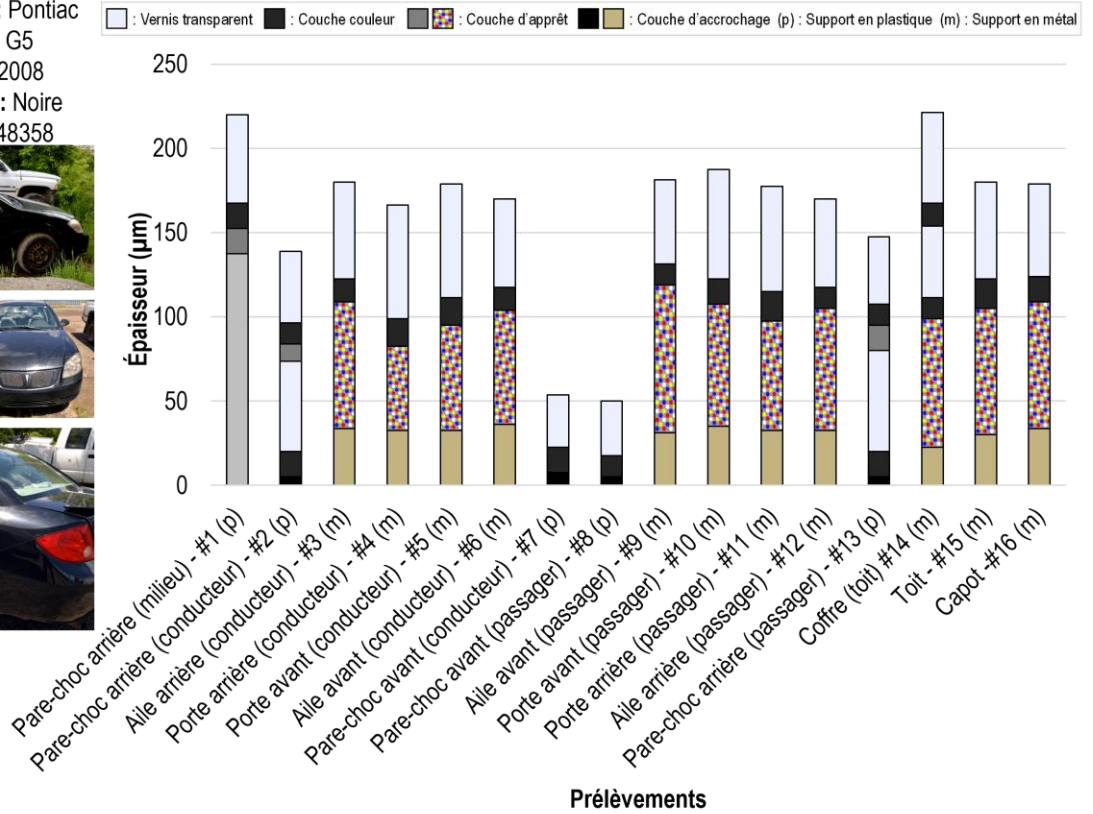


des groupes séparés par la PCA.

Tableau D.1. Photo-oxydation du véhicule #4 en fonction du prélèvement.

Prélèvement		POI moyen	Catégorisation de la couche externe
1	Pare-choc arrière (milieu)	1,8 ± 0,2	Vernis réparation
2	Pare-choc arrière (conducteur)	1,5 ± 0,1	
3	Aile arrière (conducteur)	1,87 ± 0,08	Vernis OEM
4	Porte arrière (conducteur)	1,96 ± 0,04	
5	Porte avant (conducteur)	1,95 ± 0,07	
6	Aile avant (conducteur)	1,98 ± 0,04	
7	Pare-choc avant (conducteur)	1,29 ± 0,03	
8	Pare-choc avant (passager)	1,34 ± 0,05	
9	Aile avant (passager)	2,12 ± 0,06	
10	Porte avant (passager)	2,4 ± 0,1	
11	Porte arrière (passager)	2,2 ± 0,1	Vernis réparation
12	Aile arrière (passager)	2,17 ± 0,06	
13	Pare-choc arrière (passager)	1,47 ± 0,04	Vernis réparation
14	Coffre (toit)	1,31 ± 0,06	
15	Toit	2,34 ± 0,04	Vernis OEM
16	Capot	2,45 ± 0,07	

Marque du véhicule : Pontiac
Modèle du véhicule : G5
Année du véhicule : 2008
Couleur du véhicule : Noire
VIN : 1G2AL55F987348358



Grossissement : 200x

Figure D.2. Fiche des observations microscopiques pour le véhicule #4.

Annexe E – Véhicule #5

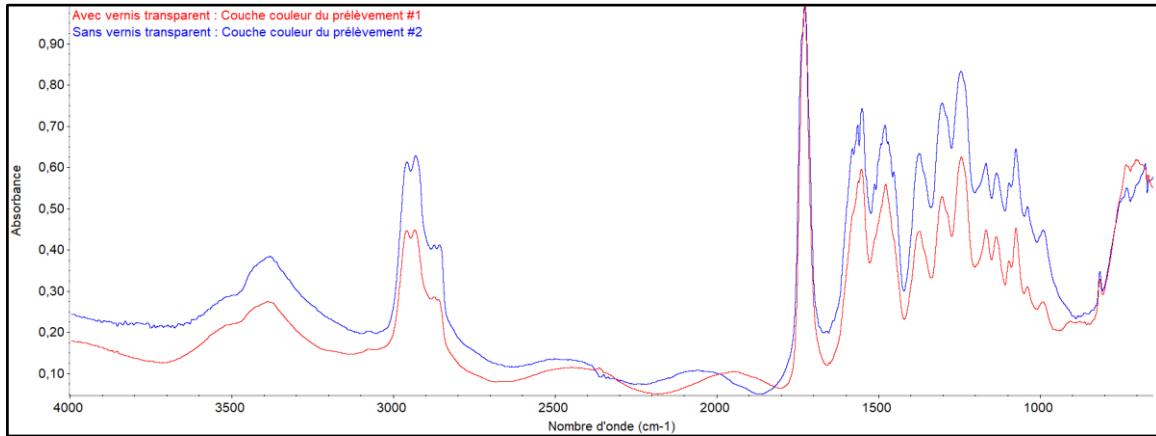


Figure E.1. Comparaison de la couche couleur d'un prélèvement avec et sans une couche de vernis transparent comme couche externe.

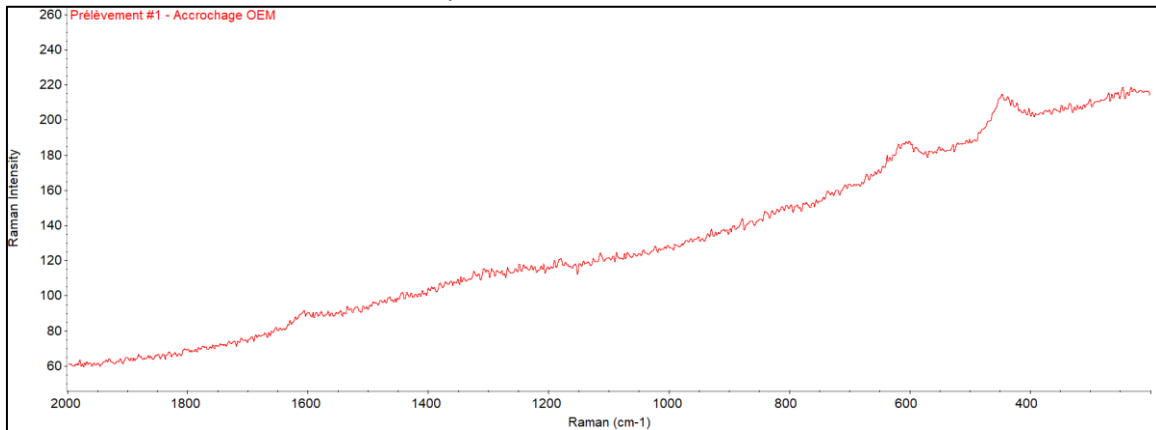


Figure E.2. Spectre Raman de la couche d'accrochage du prélèvement #1.

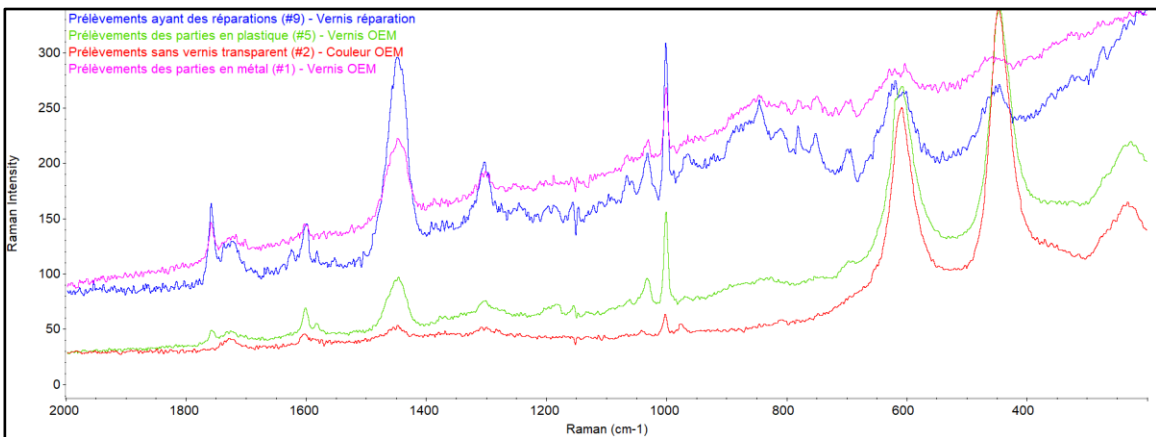


Figure E.3. Comparaison des spectres Raman des couches externes des différents groupes séparés par la PCA.

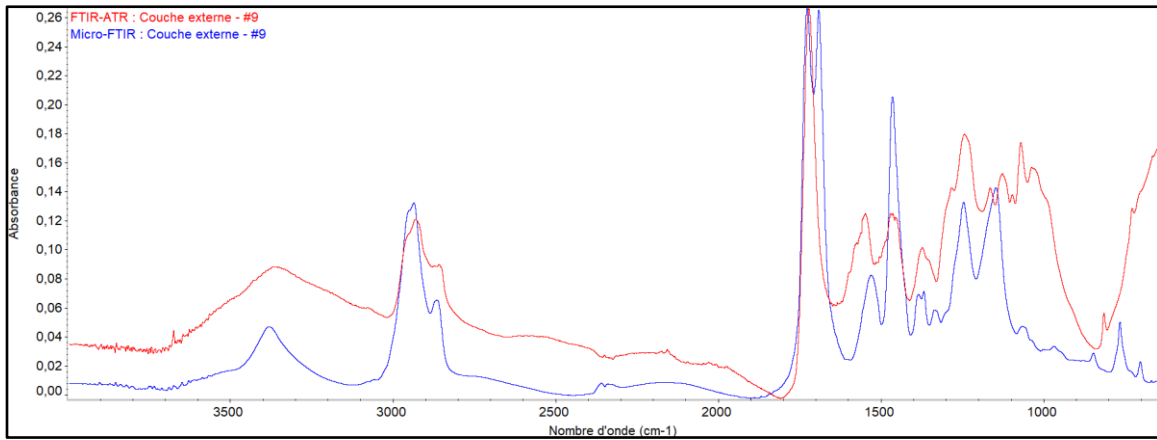


Figure E.4. Comparaison des spectres IR de la couche externe du prélèvement #9.

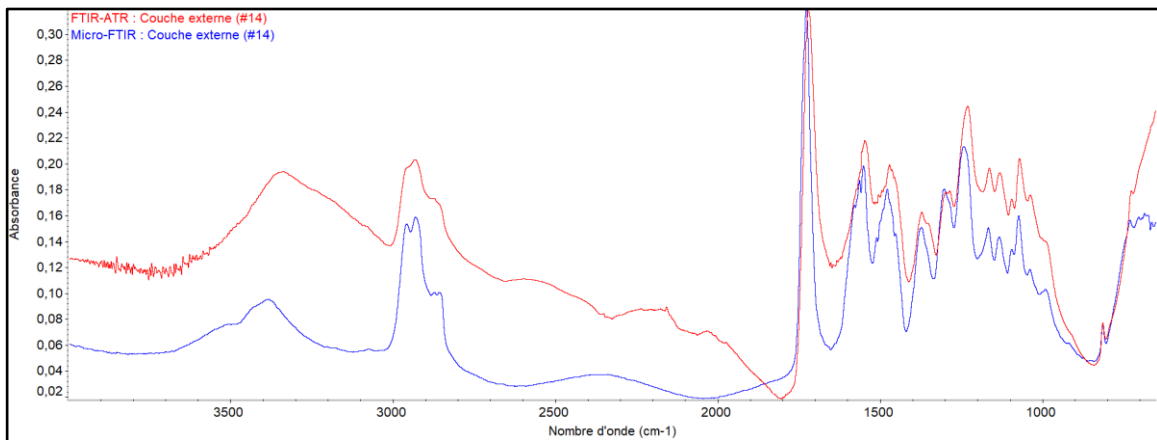


Figure E.5. Comparaison des spectres IR de la couche externe du prélèvement #14.

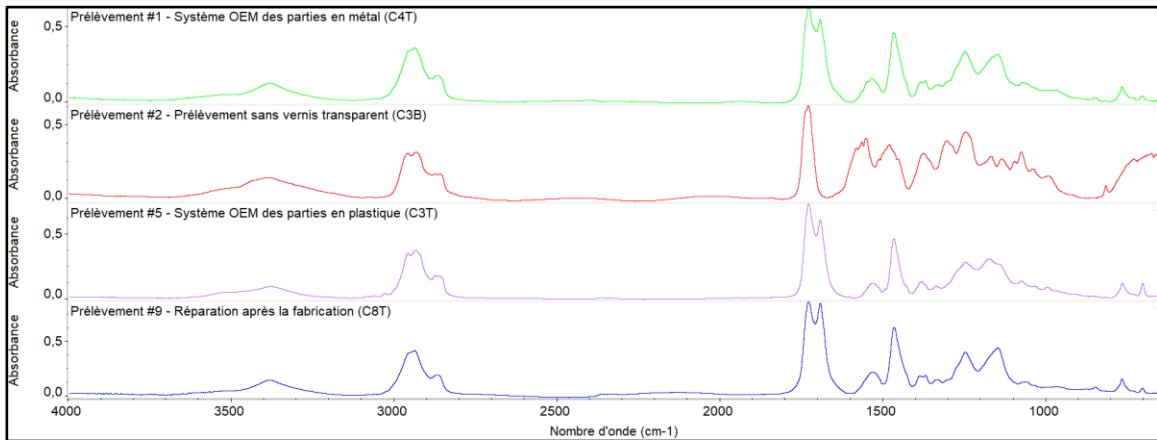
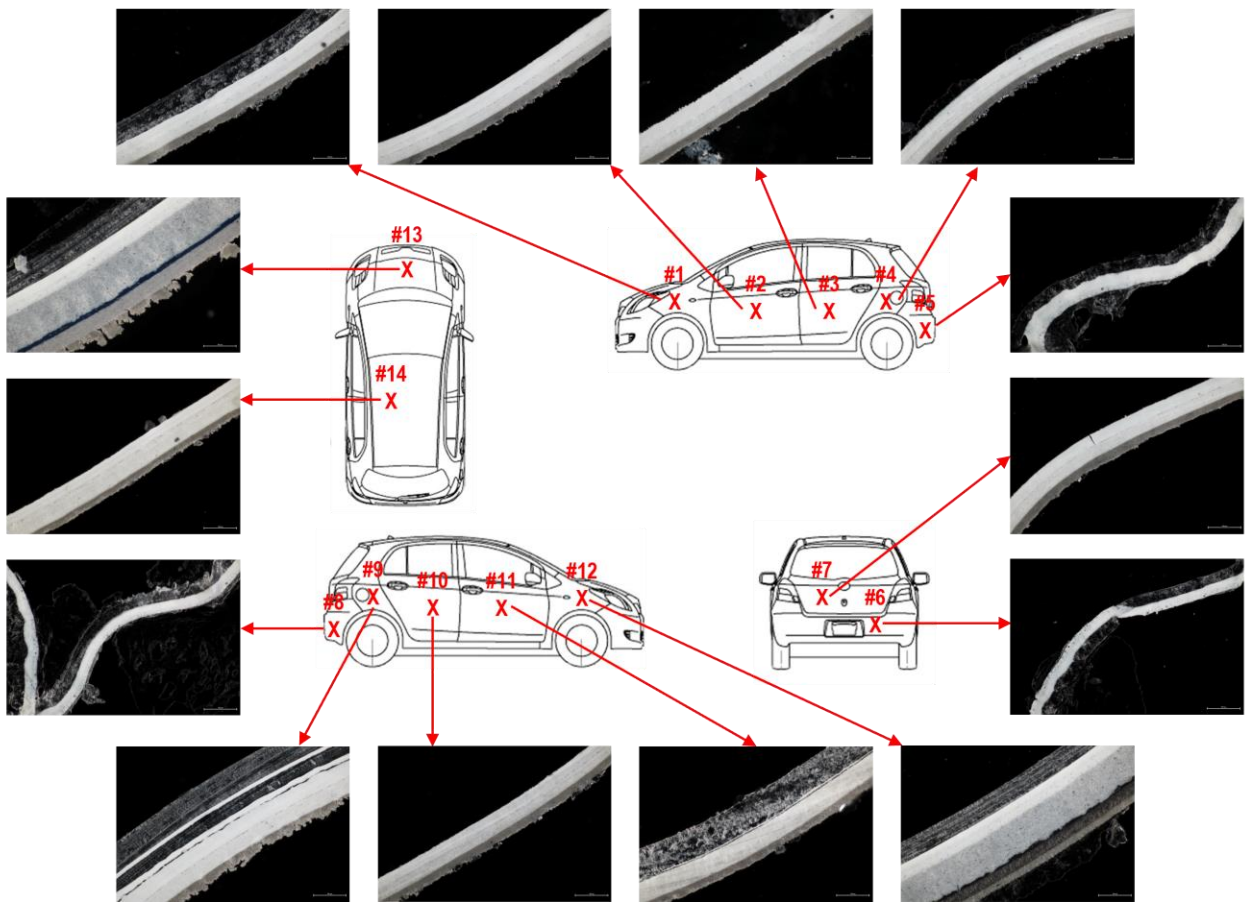
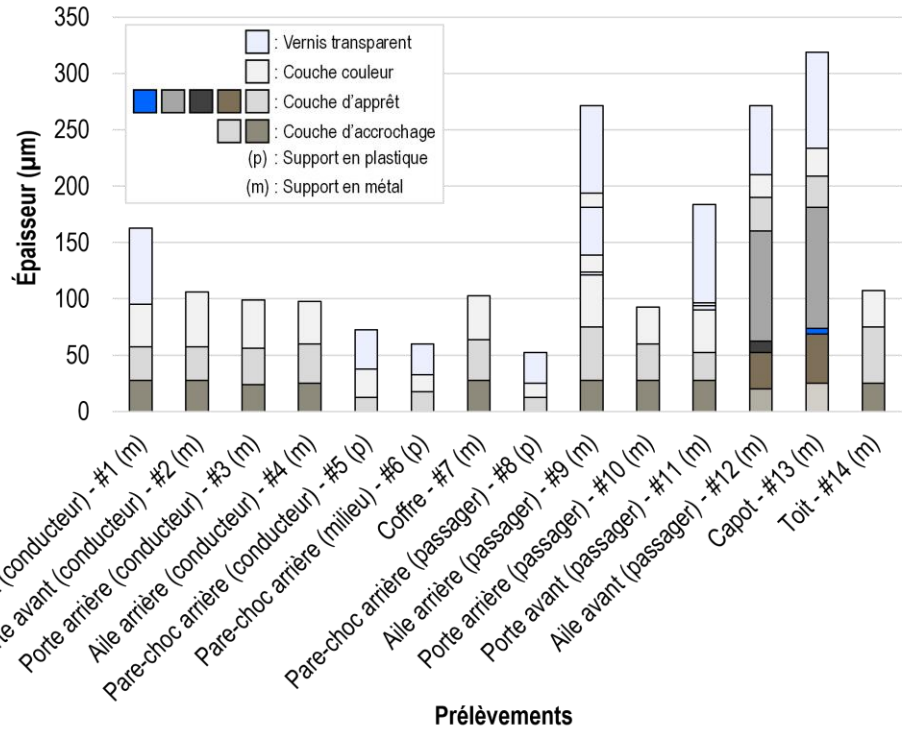


Figure E.6. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches externes des différents groupes séparés par la PCA.

Tableau E.1. Photo-oxydation du véhicule #5 en fonction de l'emplacement du prélèvement.

	Prélèvement	POI moyen	Catégorisation de la couche externe
1	Aile avant (conducteur)	1,15 ± 0,05	Vernis OEM
2	Porte avant (conducteur)	2,1 ± 0,1	Couleur OEM
3	Porte arrière (conducteur)	2,4 ± 0,2	
4	Aile arrière (conducteur)	2,1 ± 0,3	
5	Pare-choc arrière (conducteur)	1,35 ± 0,07	Vernis OEM
6	Pare-choc arrière (milieu)	1,36 ± 0,09	
7	Coffre	2,8 ± 0,2	Couleur OEM
8	Pare-choc arrière (passager)	1,38 ± 0,05	Vernis OEM
9	Aile arrière (passager)	2,5 ± 0,3	Vernis réparation
10	Porte arrière (passager)	2,02 ± 0,07	Couleur OEM
11	Porte avant (passager)	1,1 ± 0,2	Vernis réparation
12	Aile avant (passager)	1,7 ± 0,3	
13	Capot	1,21 ± 0,06	
14	Toit	3,6 ± 0,7	Couleur OEM

Marque du véhicule : Toyota
 Modèle du véhicule : Yaris Hatchback
 Année du véhicule : 2007
 Couleur du véhicule : Blanche
 VIN : JTDKT923875130780



Grossissement : 200x

Figure E.7. Fiche des observations microscopiques pour le véhicule #5.

Annexe F – Véhicule #6

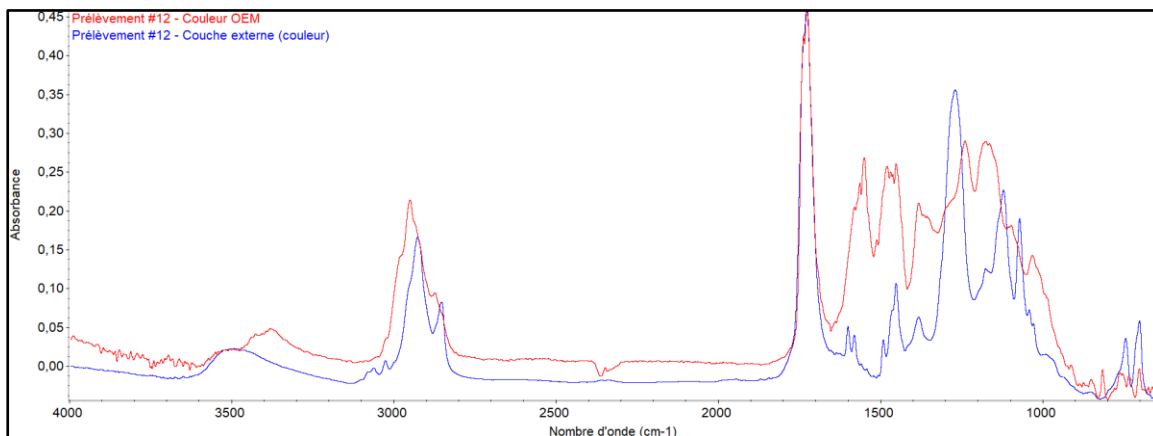


Figure F.1. Comparaison des spectres en micro-FTIR de la couche externe de couleur noire et de la couche OEM pour le prélèvement #12.

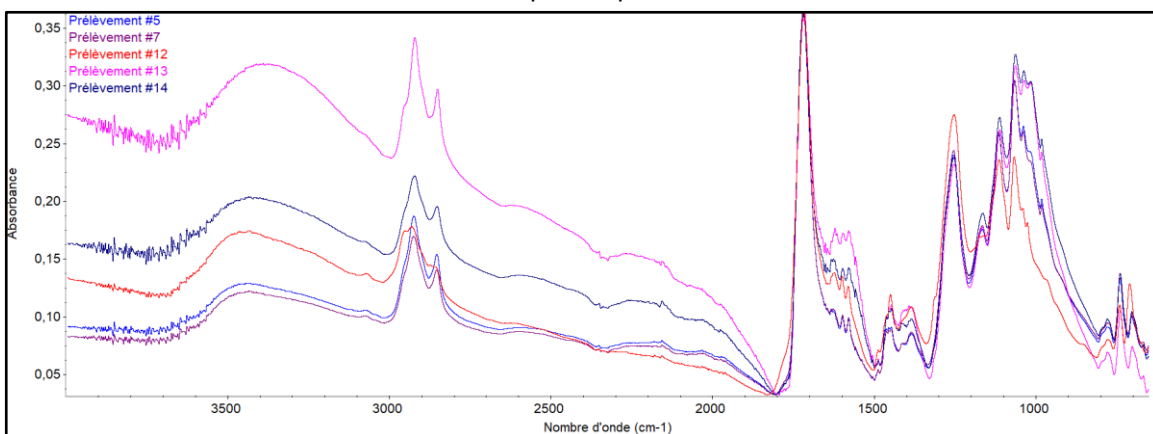


Figure F.2. Comparaison des spectres en FTIR-ATR des couches externes de couleur pour les prélèvements #5, #7, #12, #13 et #14.

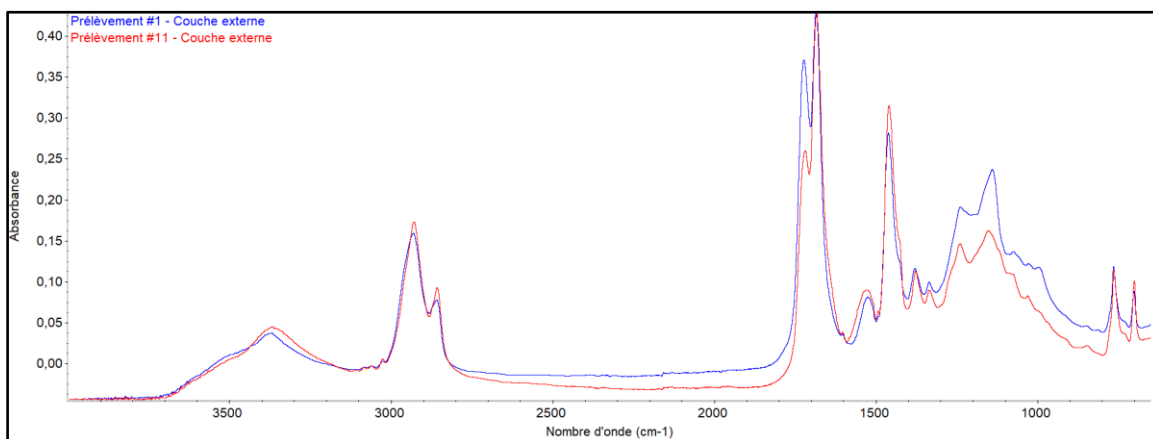


Figure F.3. Comparaison des spectres en FTIR-ATR des couches externes pour les prélèvements réalisés sur le pare-choc avant (#1 et #11).

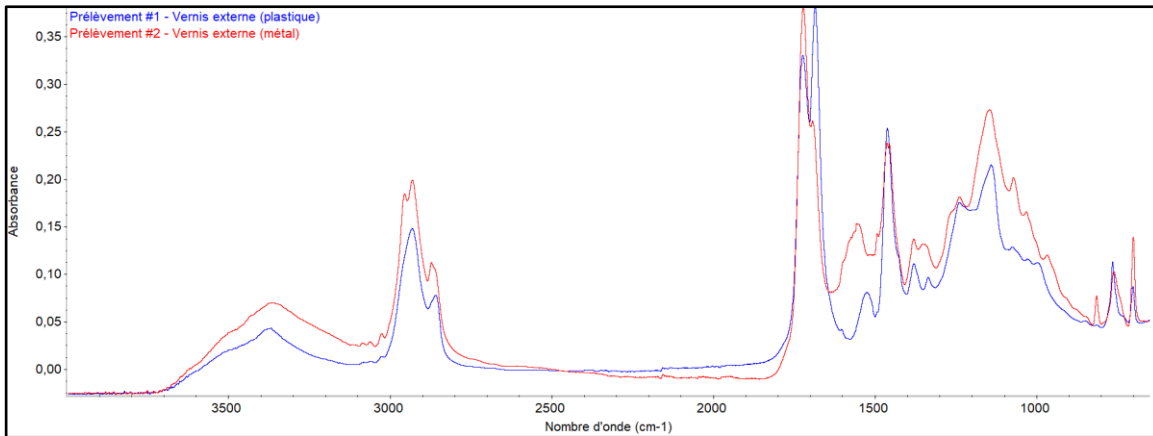


Figure F.4. Comparaison des spectres en FTIR-ATR pour les couches externes de vernis transparent pour les parties en plastique et les parties en métal

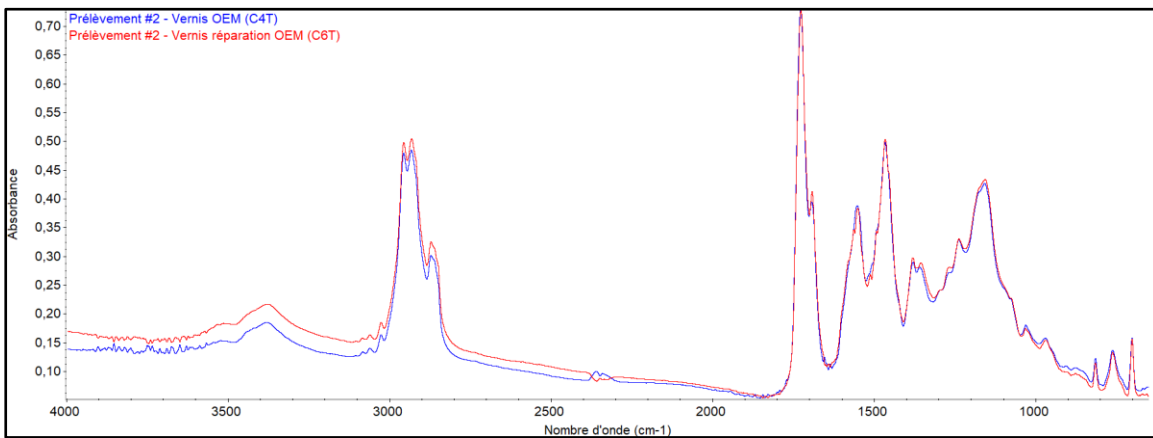


Figure F.5. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches de vernis transparent au sein du prélèvement #2.

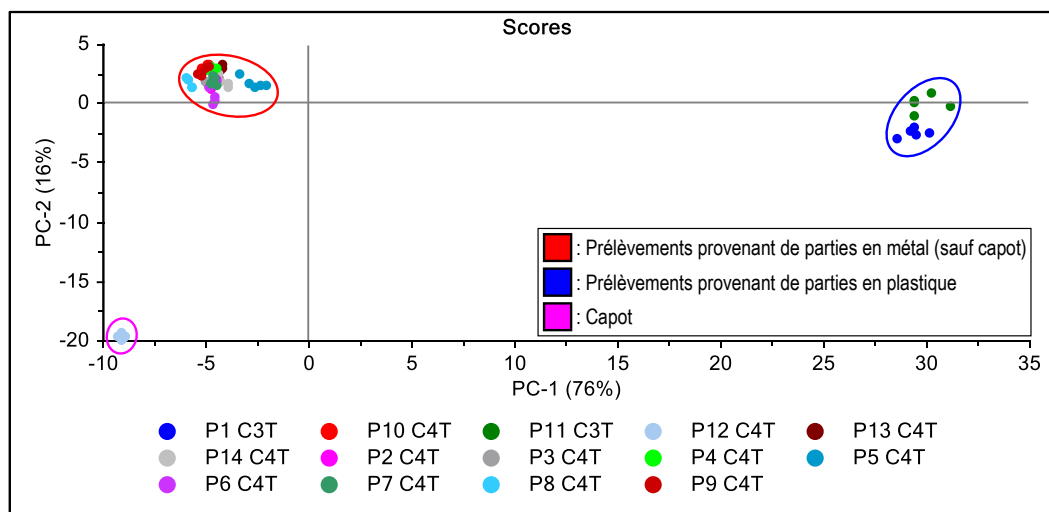
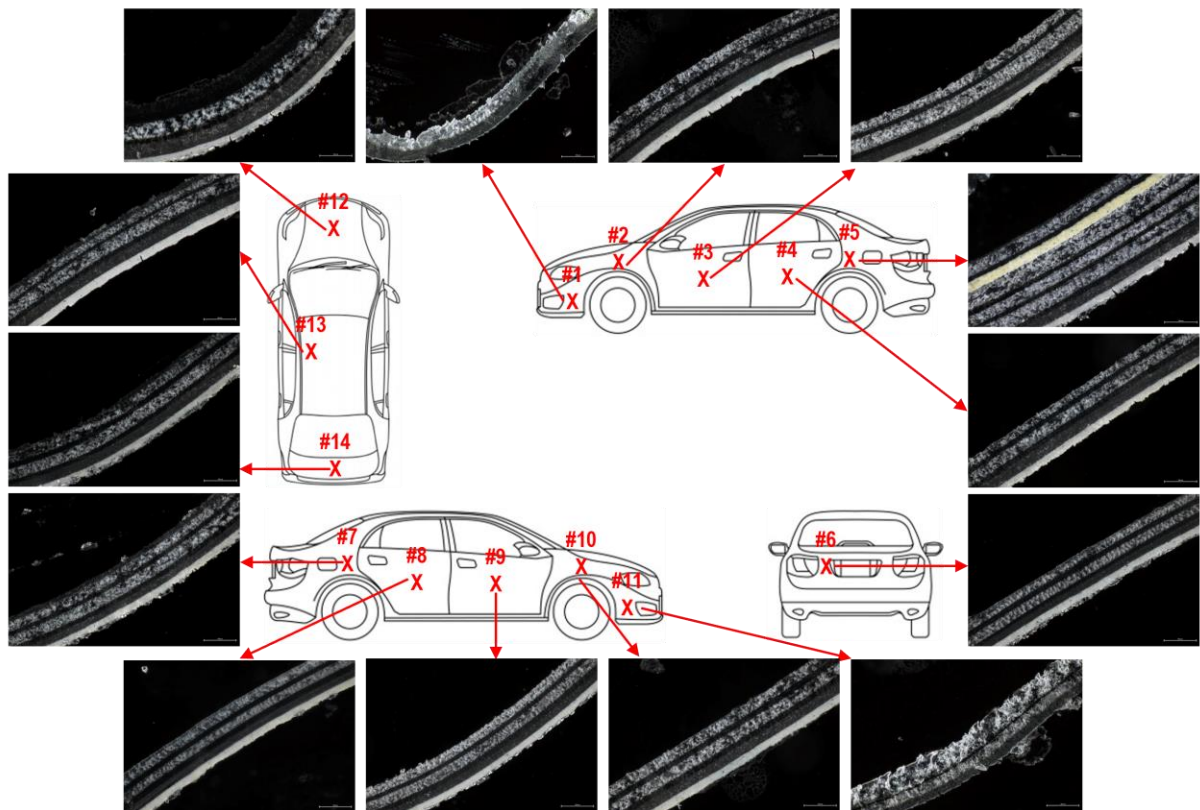
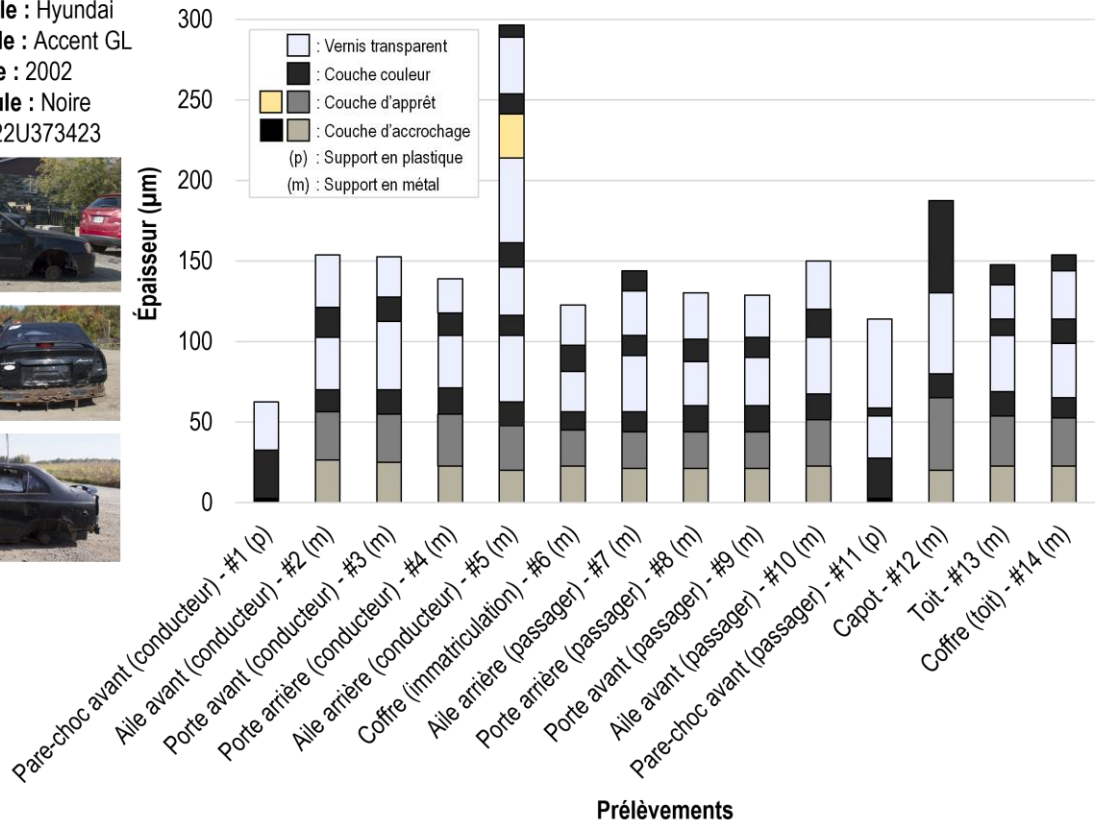


Figure F.6. PCA des couches de vernis OEM avec les prétraitements SNV et detrend.

Tableau F.1. Photo-oxydation du véhicule #6 en fonction de l'emplacement du prélèvement.

Prélèvement		POI moyen	Catégorisation de la couche externe
1	Pare-choc avant (conducteur)	1,4 ± 0,1	Vernis réparation OEM
2	Aile avant (conducteur)	1,6 ± 0,1	
3	Porte avant (conducteur)	1,4 ± 0,1	
4	Porte arrière (conducteur)	1,3 ± 0,1	
5	Aile arrière (conducteur)	2,1 ± 0,2	Couleur réparation
6	Coffre (immatriculation)	1,9 ± 0,3	Vernis réparation OEM
7	Aile arrière (passager)	2,63 ± 0,07	Couleur réparation
8	Porte arrière (passager)	1,28 ± 0,08	Vernis réparation OEM
9	Porte avant (passager)	1,48 ± 0,05	
10	Aile avant (passager)	1,4 ± 0,1	
11	Pare-choc avant (passager)	1,5 ± 0,1	Vernis réparation
12	Capot	5,1 ± 0,3	Couleur réparation
13	Toit	5,4 ± 0,9	
14	Coffre (toit)	3,5 ± 0,3	

Marque du véhicule : Hyundai
Modèle du véhicule : Accent GL
Année du véhicule : 2002
Couleur du véhicule : Noire
VIN : KMHCG45C22U373423



Grossissement : 200x

Figure F.7. Fiches des observations microscopiques pour le véhicule #6.

Annexe G – Véhicule #7

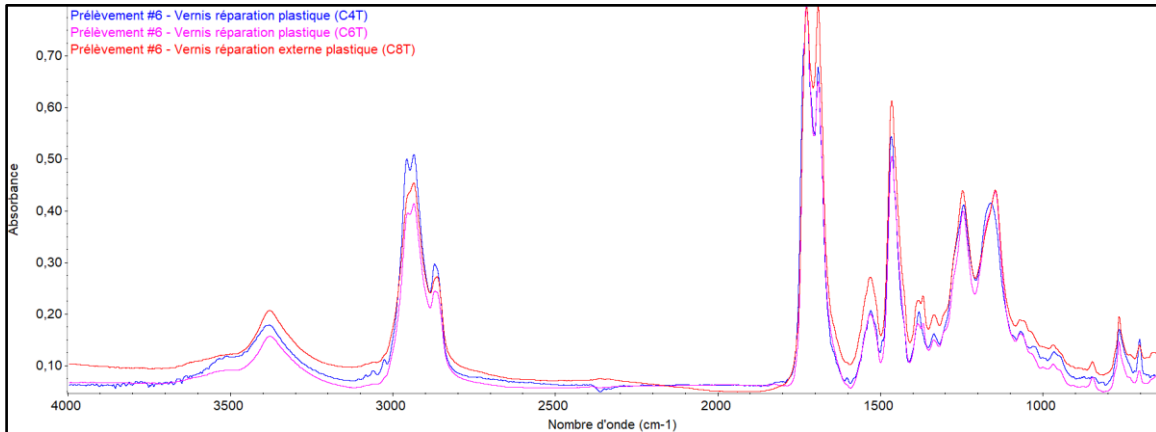


Figure G.1. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches de vernis transparent au sein du prélèvement #6.

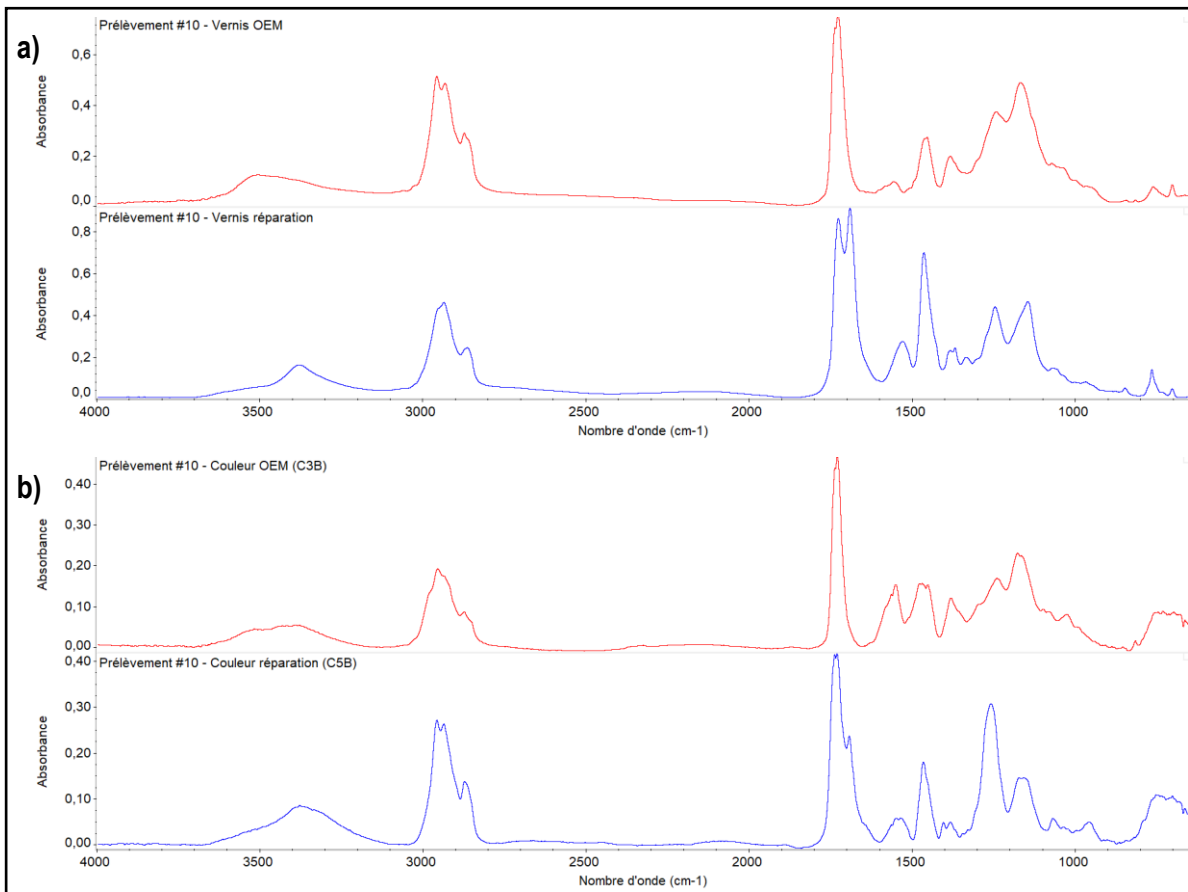


Figure G.2. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches de a) vernis transparent et de b) couleur au sein du prélèvement #10.

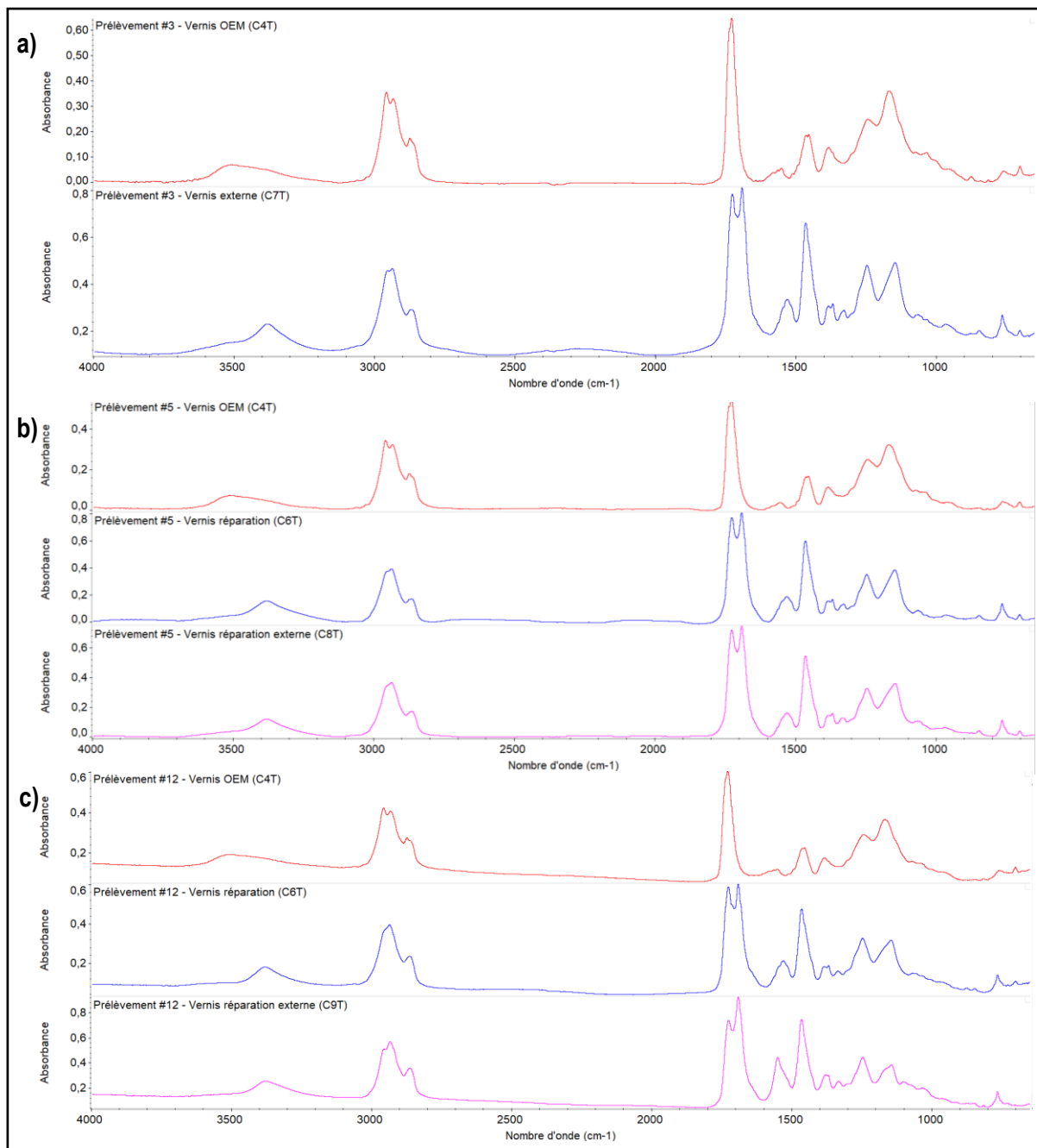


Figure G.3. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches de vernis transparent pour le a) prélèvement #3, pour le b) prélèvement #5 et pour le c) prélèvement #12.

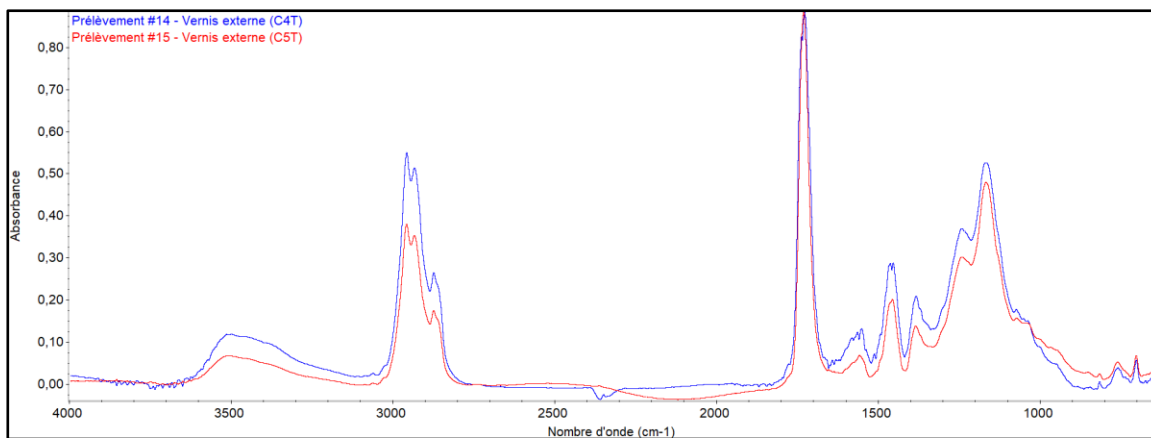


Figure G.4. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches de vernis transparent pour les prélèvements #14 et #15.

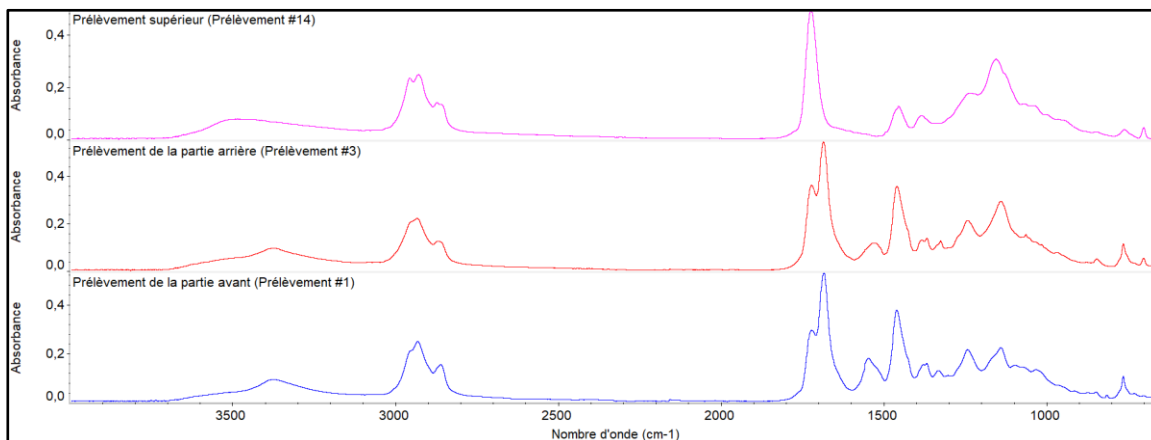


Figure G.5. Comparaison des spectres FTIR-ATR des couches externes des prélèvements provenant des groupes séparés par la PCA

Tableau G.1. Photo-oxydation du véhicule #7 en fonction du prélèvement.

Prélèvement		POI moyen	Catégorisation de la couche externe
1	Pare-choc avant (conducteur)	1,04 ± 0,09	Vernis OEM
2	Aile avant (conducteur)	1,05 ± 0,03	Vernis réparation
3	Porte avant (conducteur)	1,33 ± 0,02	
4	Porte arrière (conducteur)	1,25 ± 0,03	
5	Aile arrière (conducteur)	1,19 ± 0,07	
6	Pare-choc arrière (conducteur)	1,39 ± 0,04	
7	Pare-choc arrière (milieu)	1,4 ± 0,1	
8	Pare-choc arrière (passager)	1,4 ± 0,2	
9	Aile arrière (passager)	1,5 ± 0,3	
10	Porte arrière (passager)	1,28 ± 0,09	
11	Porte avant (passager)	1,19 ± 0,06	
12	Aile avant (passager)	1,13 ± 0,07	
13	Pare-choc avant (passager)	1,10 ± 0,06	Vernis OEM
14	Coffre (toit)	1,21 ± 0,06	
15	Toit	1,5 ± 0,2	
16	Capot	1,35 ± 0,09	

Marque du véhicule : Kia
Modèle du véhicule : Forte
Année du véhicule : 2010
Couleur du véhicule : Blanche
VIN : KNAFU4A28A5266311

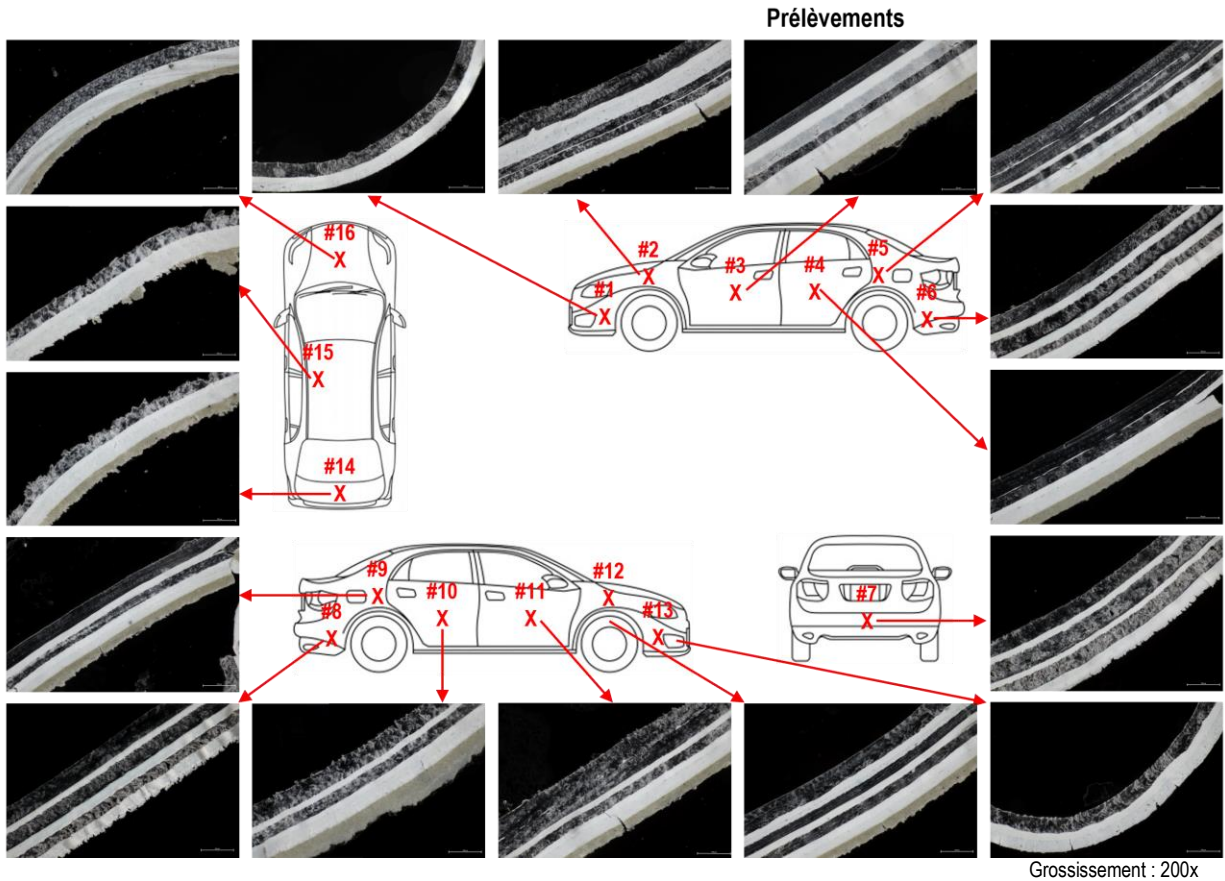
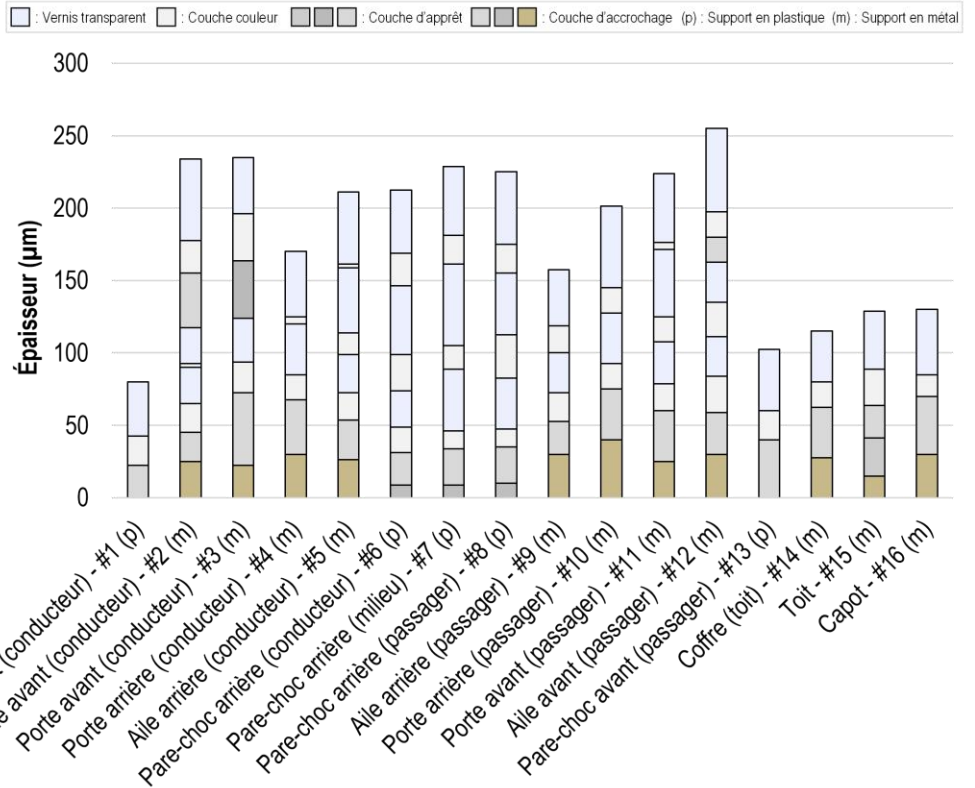


Figure G.6. Fiche des observations microscopiques pour le véhicule #7.

Annexe H – Véhicule #8

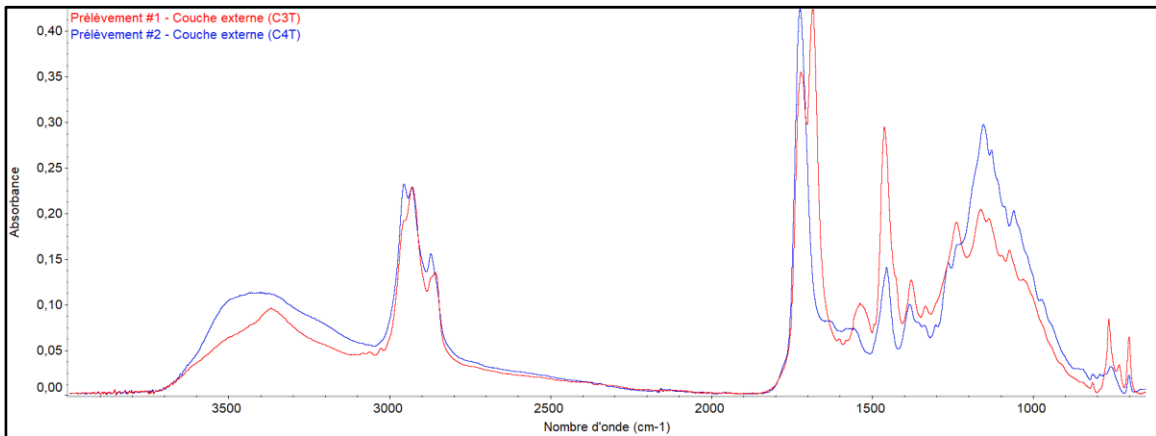


Figure H.1. Comparaison des spectres FTIR-ATR des couches externes des prélèvements provenant des groupes séparés par la PCA.

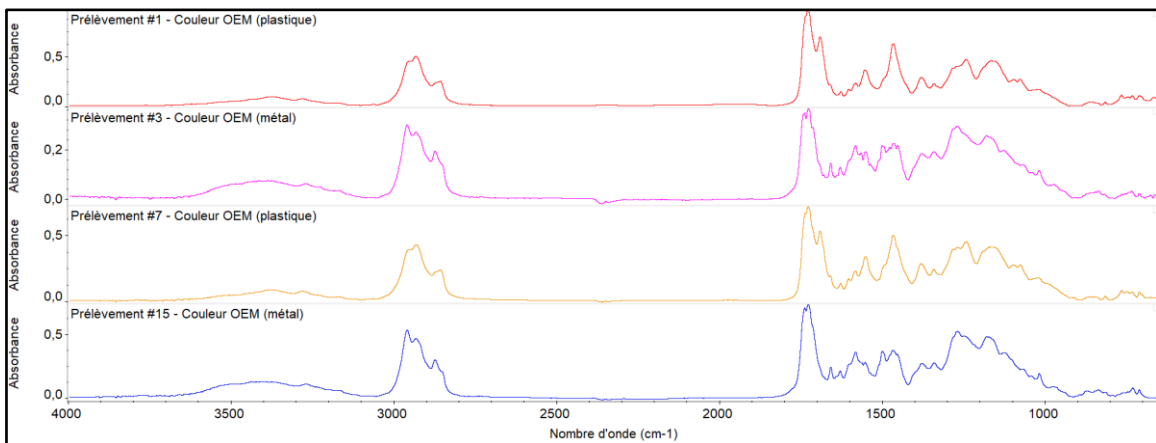
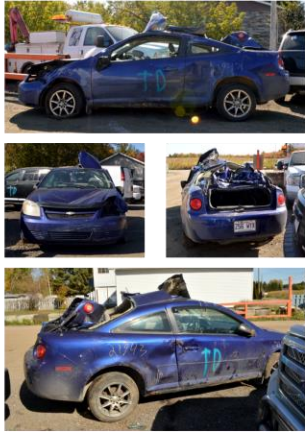


Figure H.2. Comparaison des spectres en micro-FTIR des couches bleues OEM pour les prélèvements #1, #3, #7 et #15.

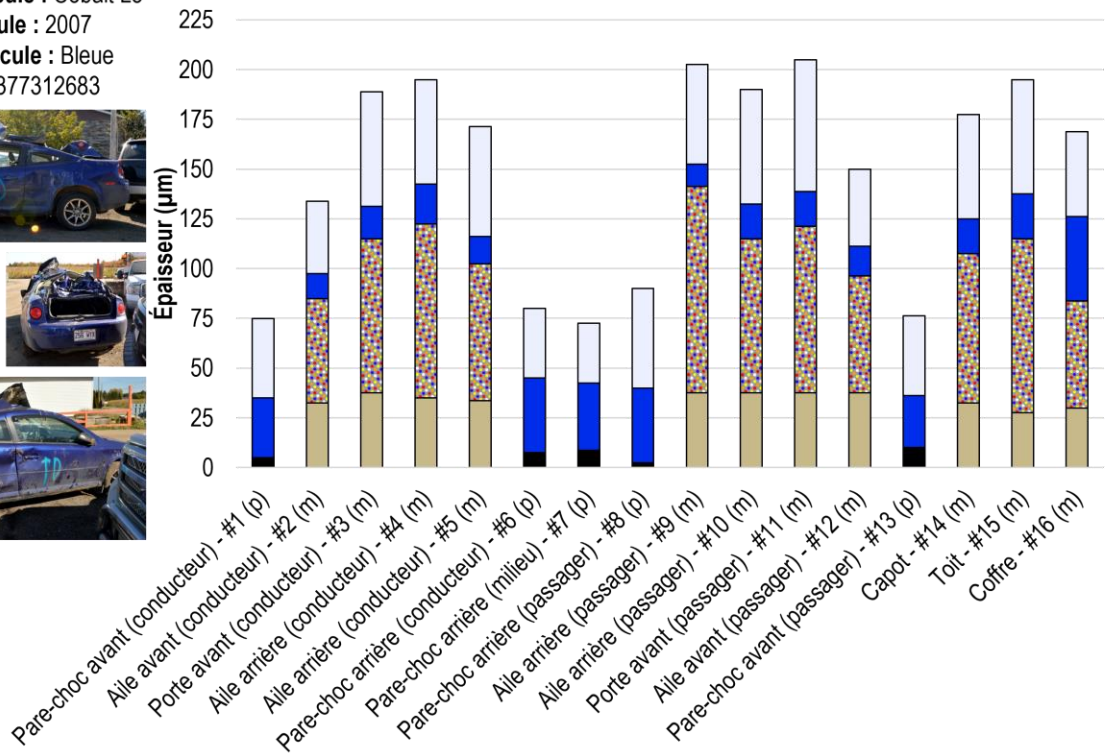
Tableau H.1. Photo-oxydation du véhicule #8 en fonction du prélèvement.

Prélèvement		POI moyen	Catégorisation de la couche externe
1	Pare-choc avant (conducteur)	1,42 ± 0,07	Vernis OEM
2	Aile avant (conducteur)	2,1 ± 0,1	
3	Porte avant (conducteur)	2,7 ± 0,3	
4	Porte arrière (conducteur)	2,3 ± 0,1	
5	Aile arrière (conducteur)	2,1 ± 0,1	
6	Pare-choc arrière (conducteur)	1,8 ± 0,5	
7	Pare-choc arrière (milieu)	2,0 ± 0,2	
8	Pare-choc arrière (passager)	1,7 ± 0,2	
9	Aile arrière (passager)	2,1 ± 0,1	
10	Porte arrière (passager)	2,4 ± 0,3	
11	Porte avant (passager)	2,37 ± 0,07	
12	Aile avant (passager)	1,9 ± 0,1	
13	Pare-choc avant (passager)	1,6 ± 0,1	
14	Capot	2,4 ± 0,3	
15	Toit	2,5 ± 0,2	
16	Coffre (toit)	2,1 ± 0,2	

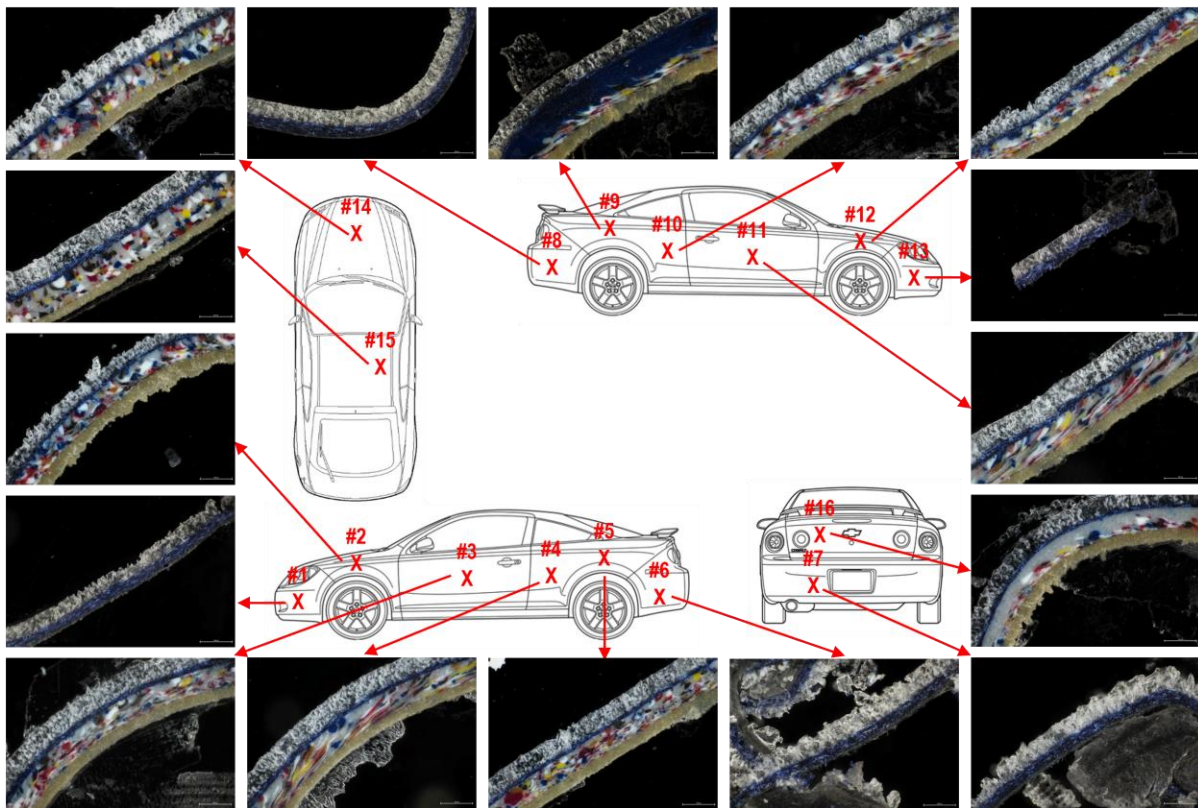
Marque du véhicule : Chevrolet
Modèle du véhicule : Cobalt L5
Année du véhicule : 2007
Couleur du véhicule : Bleue
VIN : 1G1AJ15F377312683



□ : Vernis transparent ■ : Couche couleur ▨ : Couche d'apprêt ■ : Couche d'accrochage (p) : Support en plastique (m) : Support en métal



Prélèvements



Grossissement : 200x

Figure H.3. Fiche des observations microscopiques pour le véhicule #8.