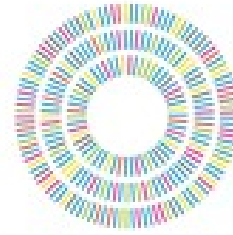




**Laboratoire**  
**Pluridisciplinaire de**  
**Criminalistique**

Les Sciences Physiques et Chimiques  
au Service de la Justice



**GENOPOLE**  
VIVRE L'INNOVATION

**fête de**  
**la Science**  
**2020**

## **CRIMINALISTIQUE**

# **DIFFÉRENCIATION DES ENCREs PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE PARTIE 1/2**

**Dr. Guillaume BOUDARHAM – LPC-EXPERT (Campus 1 – Bât. 8 – Port. 06 88 61 52 00)**

**Contact : [guillaume.boudarham@lpc-expert.fr](mailto:guillaume.boudarham@lpc-expert.fr)**



## Composition générale des encres\*

→ **Matière colorante** : elle est composée de *pigments* très finement divisés, en suspension colloïdale dans la phase fluide de l'encre et/ou de *colorants* solubles

Elle confère à l'encre ses propriétés optiques

→ **Véhicule** : cette phase fluide (appelée aussi « vernis ») est composée d'un mélange de polymères (résines) jouant le rôle de liants, de diluants et/ou de solvants (eau, alcool, ester, glycol...)

Il permet de transporter les pigments, de les lier au support d'écriture, de les protéger en formant un film continu...

→ **Additifs** : ces produits sont ajoutés à l'encre pour optimiser certaines de ses propriétés : donner à l'encre sa brillance, faciliter son glissement sur le support, augmenter son adhérence sur le support, la protéger de l'abrasion et du frottement, faciliter son séchage...

\*Adapté à partir de l'article : *Formulation des encres pour l'impression*, A. Blayo (2007)



## Définitions (A. Blayo, adapté)

→ Les *pigments* sont des substances colorées, généralement de structure cristalline, insolubles dans le véhicule de l'encre, et dispersées à un niveau de subdivision très poussé

→ Les *colorants* sont des substances qui se dissolvent dans le véhicule de l'encre par simple agitation

<b>Encres pigmentaires</b>	<b>Encres à colorants</b>
<p>→ Encres d'imprimerie :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- héliographie</li><li>- flexographie</li><li>- offset</li><li>- jet d'encre</li></ul>	<p>→ Encres d'imprimerie : jet d'encre</p> <p>→ Encres de stylos à bille</p> <p>→ Encres de stylos à plume</p>



**On distingue deux grandes catégories d'encres (A. Blayo, adapté) :**

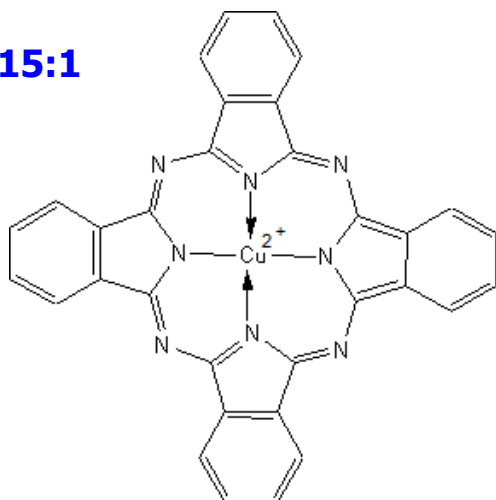
- les encres « grasses » très visqueuses ( $\eta \approx 2 - 40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ )**
- les encres « liquides » beaucoup plus fluides ( $\eta \approx 0.01 - 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ )**

<b>Encres « liquides »</b>	<b>Encres « grasses »</b>
<p><b>→ Encres d'imprimerie :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li><b>- héliographie</b></li><li><b>- flexographie</b></li><li><b>- jet d'encre</b></li></ul> <p><b>→ Encres de stylos à plume</b></p>	<p><b>→ Encres d'imprimerie :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li><b>- offset</b></li><li><b>- typographie</b></li><li><b>- sérigraphie*</b></li></ul> <p><b>→ Encres de stylos à bille*</b></p> <p><b>*les encres pour la sérigraphie et celles des stylos à bille ont une viscosité intermédiaire entre celle des encres « liquides » et celle des encres « grasses »</b></p>

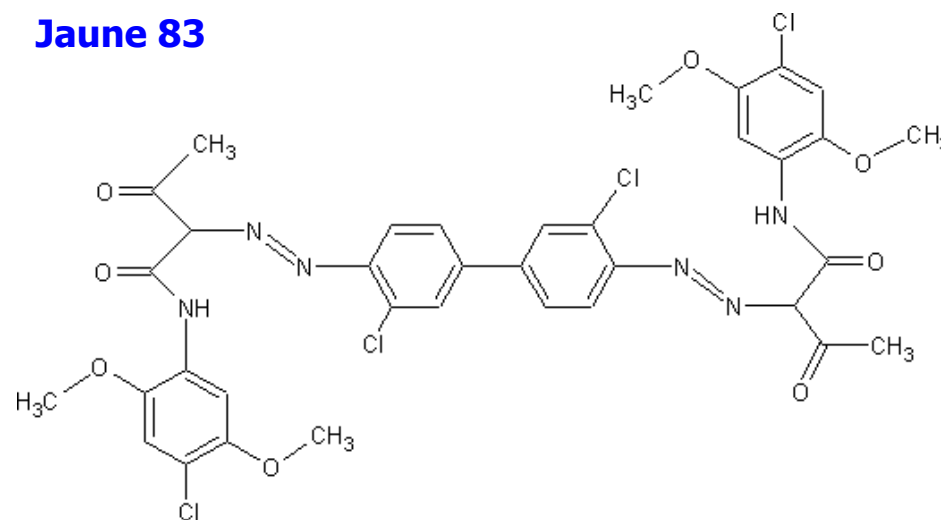


## Exemples de molécules colorantes

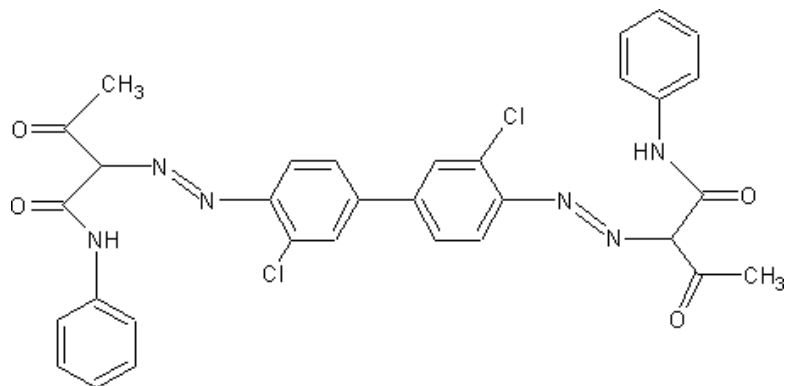
**Cyan 15:1**



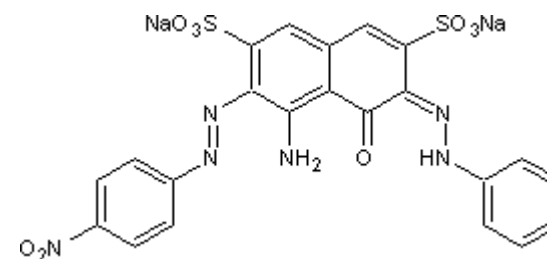
**Jaune 83**



**Jaune 13**



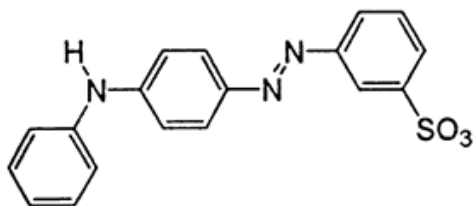
**Nigrosine B (acid black 2)**



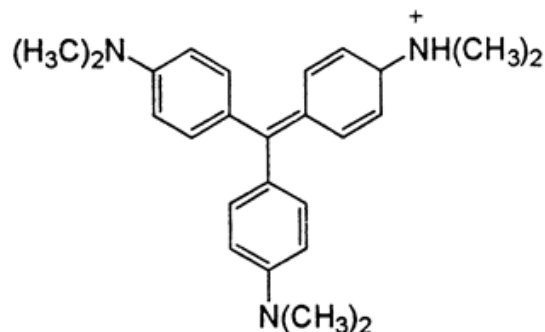


## Exemples de molécules colorantes (encres noires de stylos à bille)

### Solvent Black 46 (Co-précipitation de BV3 avec AY36)

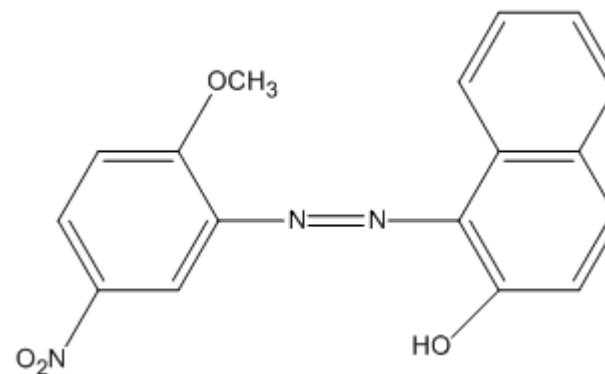


**Acid Yellow 36 (AY36)**



**Basic Violet 3 (BV3)**

### Solvent Black 27





## Compositions typiques (d'après le cours de chimie sur les encres de G. Gomez\*)

### Stylos à bille (1888)

→ Solutions semi-grasses de colorants et de résines (utilisées comme liants et parfaire la viscosité)

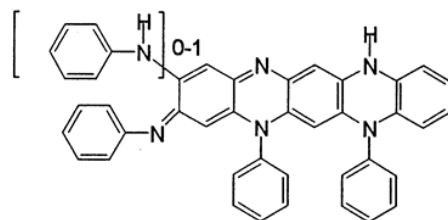
→ Encres visqueuses et huileuses

→ Colorants (10 à 20 %) : noirs d'aniline ou autres colorants à base d'aniline (nigrosine, solvant black 5...)

→ Solvant : phénoxyéthanol et/ou alcool benzylique ou solvants analogues

→ Additifs : anti-siccatisifs (glycérol, vaseline, huile de lin, cires) pour éviter à l'encre de sécher à l'air...

**Solvant black 5**



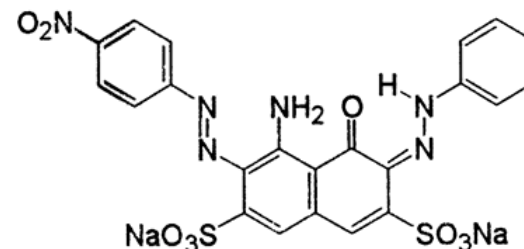
### Stylos à plume (1862)

→ Solutions aqueuses

→ Colorants (3 à 5 %) : noirs d'aniline ou autres colorants d'aniline (nigrosine, acid black 1, acid black 2...)

→ Solvant : mélange eau-glycol...

→ Il n'y a pas de liant



**Acid black 1**

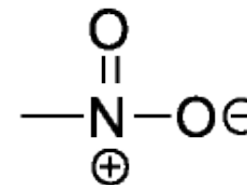
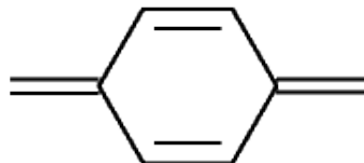
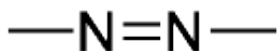
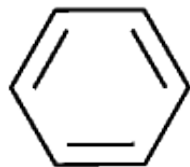
\*<https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/auteurs.htm>



# Origine de la couleur des encres

- Les *chromophores* sont responsables de la couleur des substances colorantes
- Un *chromophore* est un groupement d'atomes appartenant à une molécule et constitué d'une alternance de liaisons simples et doubles (ou « doubles liaisons conjuguées »)
- Un *chromophore* va ainsi pouvoir absorber une partie du rayonnement incident
- Un *auxochrome* est un groupe d'atomes pouvant changer le domaine d'absorption d'un chromophore
- L'existence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes va permettre au chromophore d'absorber certaines composantes colorées (rayonnement visible) de la lumière incidente
- La partie de la lumière non absorbée est alors diffusée ou transmise vers l'observateur ou le capteur (appareil photo, caméra...)

## Quelques chromophores usuels

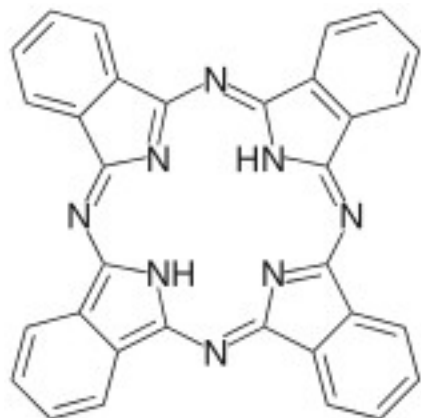




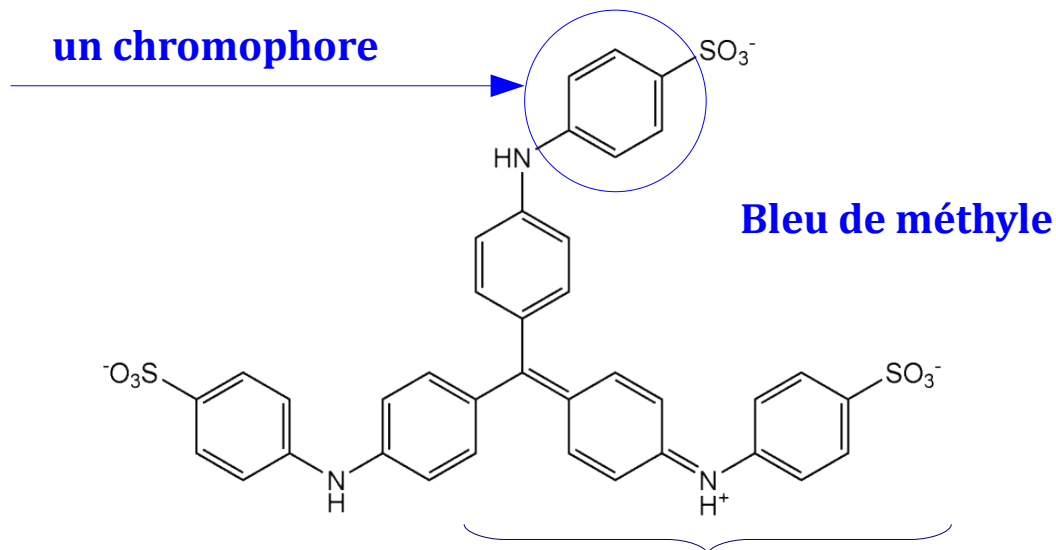


## Exemples de chromophores dans une molécule organique

### Phtalocyanine



un chromophore



**Bleu de méthyle**

**alternance de liaisons simples (-)  
et doubles (=) bien visible sur  
cette molécule**

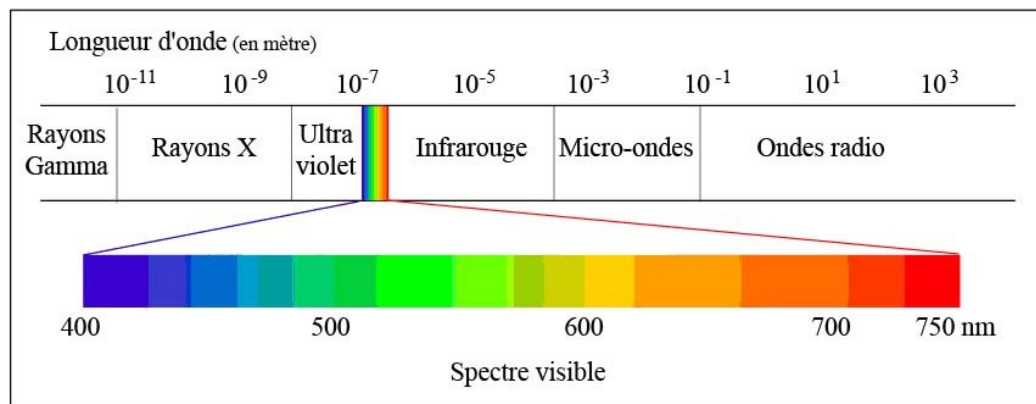


# Origine de la couleur des encres

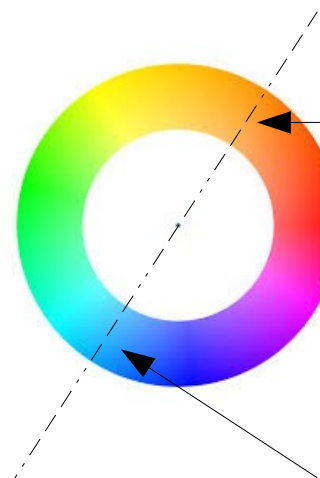
→ D'une manière générale l'absorption se fait pour des longueurs d'ondes d'autant plus élevées (vers le rouge) que le nombre de doubles liaisons conjuguées est important

→ En général, au-delà de 7 doubles liaisons conjuguées, l'absorption se fait dans le domaine visible et les espèces chimiques concernées apparaissent colorées

→ En deçà de 7 doubles liaisons conjuguées l'absorption se fait dans le domaine des ultraviolets ce qui ne donne pas de coloration perceptible



Utilisation du disque chromatique



Couleur « perçue » :  
orange

Couleur « absorbée » :  
bleu-indigo

**Exemple du  $\beta$ -carotène (pigment) :**

- 11 liaisons doubles conjuguées
- absorption de la lumière bleue-indigo → couleur orange

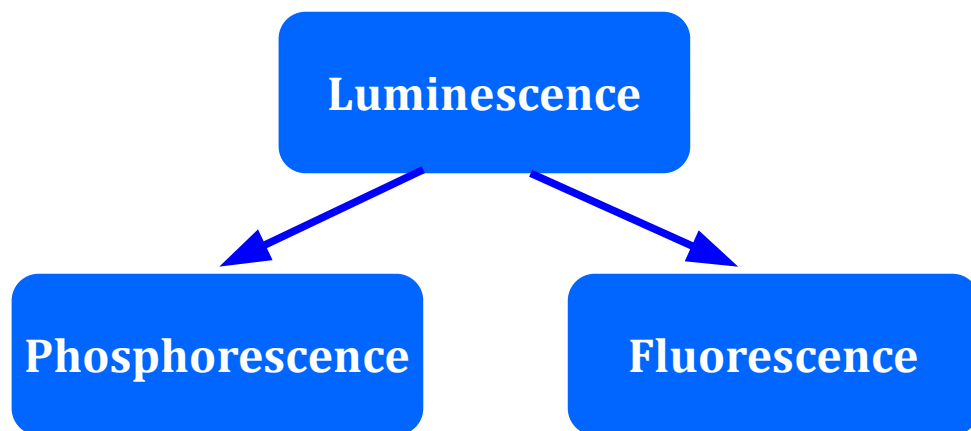


# La luminescence des encres

→ La *luminescence* est une émission de lumière qui apparaît lorsqu'une molécule est illuminée par de la lumière visible ou un rayonnement ultraviolet

→ Quand l'émission de lumière suit l'excitation, on parle de *fluorescence* : l'émission s'arrête quand cesse l'excitation

→ Quand l'émission de lumière arrive quelque temps après l'excitation on parle de *Phosphorescence* : l'émission continue quand cesse l'excitation



**Remarque :** le phénomène de fluorescence est exploité pour détecter certaines substances entrant dans la composition des encres après leur séparation par chromatographie sur couche mince



# La luminescence des encres

## Exemple de matériaux fluorescents et phosphorescents

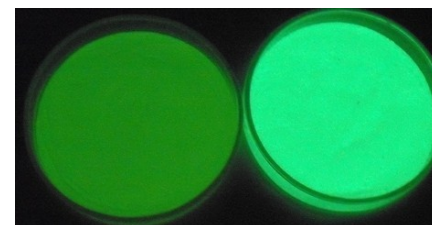
### Fluorescence d'un scorpion sous UV



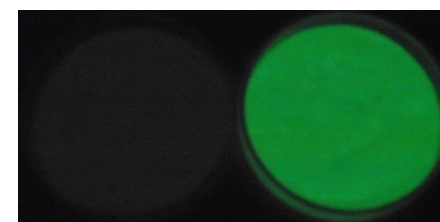
### Pigments phosphorescents dans l'obscurité



en lumière  
du jour



après 1 min  
dans l'obscurité



après 4 min



Fluorescence d'un billet de  
100 euros sous UV  
(présence d'encre de sécurité)



Fluorescence du « Canada  
dry » sous UV (présence de  
quinine)

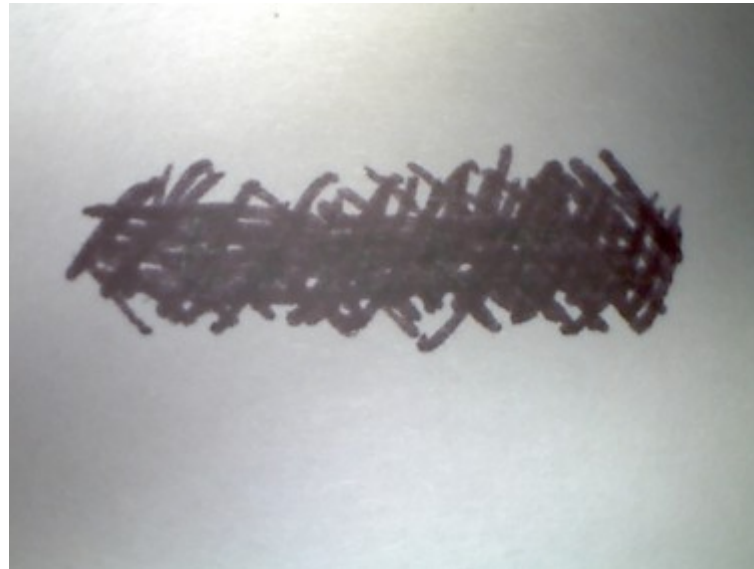


# Examen des encres en criminalistique

- Révéler les altérations d'un document dans le cas où des encres différentes ont été utilisées (documents manuscrits, falsification d'un chèque...)
- Identifier ou exclure le(s) stylo(s) utilisé(s) pour falsifier un document
- Faire apparaître un texte camouflé par caviardage, etc.



**Ces mots ont t-ils été écrits avec la même encre ?**



**Quel mot a été caché ?**



# Examen des encres en criminalistique

## Techniques optiques classiques

- Examen visuel du document :
  - à l'œil nu,
  - au stéréomicroscope ( $\times 8 - \times 35$ )
  - au microscope optique ( $\times 100$ )
- Sous différentes illuminations :
  - lumière blanche (artificielle/naturelle)
  - ultraviolette
  - infrarouge
  - lumières colorées (métamérisme)...

## Techniques physico-chimiques

- Chromatographie sur couche mince (CCM)
- Spectroscopie IR
- Spectroscopie UV-visible
- Spectroscopie Raman
- Spectrométrie de masse (SM)...

- le document n'est pas endommagé
- examens reproductibles (contre-expertise)
- examens rapides et faciles
- résultats qualitatifs (aucune différence significative...)

- document peut être partiellement endommagé
- examens peuvent être longs et complexes
- techniques nécessaires si les méthodes optiques n'ont rien donné et qu'il y a un doute
- appareils plus coûteux (spectromètres)
- résultats qualitatifs et quantitatifs possibles