

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

LE PROFILAGE CHIMIQUE DES FAUX DOCUMENTS D'IDENTITÉ :
PERTINENCE D'UNE INTÉGRATION AU PROFILAGE CRIMINALISTIQUE ?

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE EXTENSIONNÉE DE

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

PAR

CAROLINE MIREAULT

JANVIER 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

***Pour tous les passionnés,
de sciences naturelles
comme de science forensique.***

REMERCIEMENTS

Dans un projet d'une telle envergure, il est nécessaire d'être bien entourée. Même si ce mémoire ne porte que mon nom en couverture, il serait faux d'affirmer que l'accomplissement de ce travail ne revient qu'à moi. Le développement de ce projet de maîtrise a été pour moi un bon défi, parfois très excitant et à d'autres moments, très exigeant. En somme, j'en sors grandie et il m'est important de remercier ceux qui m'ont permis de porter à terme ce projet.

Merci tout d'abord à mes codirecteurs, Frank et Benoit. Vous avez formé pour moi une équipe équilibrée sur laquelle j'ai toujours pu compter. Merci pour votre confiance, votre appui, votre franchise. Vous avez su me guider pour que je puisse toujours me questionner et essayer de pousser notre projet un peu plus loin. Merci de m'avoir fait découvrir la beauté de la chimie et le vaste domaine de la science forensique et surtout, d'avoir nourri ces nouvelles passions.

Merci aussi aux nombreux collaborateurs à ce projet : Roland Côté, pour ton support en début de projet et tes connaissances infinies sur les polymères; *Service Alberta* et la *Société de l'assurance automobile du Québec*, plus précisément Gord Bryant et Robert Rousse pour les spécimens étudiés, sans lesquels...il n'y aurait pas beaucoup de résultats; *Agilent Technologies* et Jean-François Roy pour l'accessibilité à l'instrumentation et les précieux conseils dans le développement de la méthode d'analyse; et tous les policiers, enquêteurs, spécialistes en documents qui m'ont

apporté une tonne d'informations utiles pour me permettre de comprendre le contexte des faux documents au Canada.

Je tiens aussi à souligner l'implication de Simon Baechler dans l'élaboration de ce projet. Merci, Simon, d'avoir investi autant de temps dans notre projet. Pour tous les conseils, les relectures, le partage de tes connaissances en profilage et en analyse de documents, ton enthousiasme à chaque bonne nouvelle annoncée, tout ceci a fait en sorte que ton aide a été des plus précieuses pour moi.

Et finalement, je ne peux passer sous silence la patience et le soutien moral de mes amis et de ma famille, qui se sont trop souvent heurtés à une étudiante avec d'innombrables échéances toutes plus urgentes les unes que les autres, passant les soirées de souper de fête en tête-à-tête avec son ordinateur.

Mais surtout, merci à mon amour qui a enduré dans notre petit quotidien, les hauts et les bas qui viennent avec tout bon projet de recherche. Merci d'être mon équilibre, ma source d'énergie, mon refuge. Merci d'être là.

AVANT-PROPOS

Le projet de maîtrise présenté dans ce mémoire a débuté à l'automne 2015 dans le cadre de la maîtrise en chimie effectuée à l'Université du Québec à Trois-Rivières, sous la codirection des professeurs Frank Crispino et Benoit Daoust.

Le projet a reçu le soutien financier d'organismes gouvernementaux, tels que le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada et le Fond de recherche du Québec – Nature et Technologies.

Cette recherche offre la première étude publiée sur l'analyse chimique des additifs des substrats polymériques de documents d'identité, dans le but de développer une méthode de profilage. Cette étude s'inscrit dans un processus exploratoire novateur, où l'application de principes et outils chimiques a pour but d'améliorer notre compréhension de phénomènes criminels. Si le cœur du travail pratique réalisé repose sur les principes et analyses chimiques, la mise en contexte et l'évaluation de la pertinence de la méthode s'inscrivent inévitablement dans l'univers forensique. Ce mémoire prend alors une forme originale, où se côtoient chimie et criminalistique et où, je l'espère, chimistes et forensiciens auront l'opportunité d'en découvrir un peu plus sur la problématique des faux documents d'identité.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
AVANT-PROPOS.....	v
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES ABBRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	xv
LISTE DES SYMBOLES	xviii
RÉSUMÉ.....	xix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
LES DOCUMENTS D'IDENTITÉ.....	4
1.1 Généralités des documents d'identité.....	5
1.1.1 Caractéristiques des documents d'identité	8
1.2 Les fausses pièces d'identité	9
1.2.1 Un problème de sécurité.....	10
1.3 La situation québécoise et canadienne	13
1.3.1 Émission et fabrication des permis de conduire québécois	15
1.3.2 Plus d'éléments de sécurité = documents plus sécuritaires ?	18
1.3.3 L'ampleur de la fraude aux fausses pièces d'identité au Canada.	19
1.4 Les documents polymériques	23
1.4.1 Les plastiques : polymères synthétiques	23
1.4.2 Les additifs : ingrédients de la recette de fabrication des polymères ..	27
1.4.3 La complexité de l'analyse des additifs	29

CHAPITRE II

AXE DE RECHERCHE ET OBJECTIFS 31

2.1 Le profilage des faux documents d'identité : un outil au profit de la criminalistique..... 32

2.2 Objectifs et prémisses 38

CHAPITRE III

CADRE THÉORIQUE DES ANALYSES CHIMIQUES 41

3.1 La spectroscopie infrarouge 43

3.2 Extraction des additifs..... 45

3.3 La chromatographie liquide à haute performance..... 50

3.4 Principe de la spectrométrie de masse 52

3.4.1 Source d'ionisation..... 54

3.4.2 Analyseur et détection 58

3.5 Principe de chimiométrie 60

3.5.1 Analyse en composantes principales..... 62

3.5.1.1 Traitement préalable des données 63

3.5.1.2 La variance expliquée..... 64

3.5.1.3 Résultats sur les variables..... 64

3.5.1.4 Résultats sur les individus 66

3.5.2 Analyse par regroupement hiérarchique..... 67

CHAPITRE IV

PROTOCOLE COMPLET D'ANALYSE DES DOCUMENTS..... 70

4.1 Matériel mis à disposition et profilage visuel 70

4.2 Application du protocole chimique..... 72

4.2.1 Étape 1 : Identification des polymères 72

4.2.2 Étape 2 : Extraction des additifs..... 73

4.2.3 Étape 3 : Analyse des extractions..... 78

4.2.4 Étape 4 : Ciblage des composés d'intérêt..... 85

CHAPITRE V	
LES RÉSULTATS	89
5.1 Identification des polymères par FTIR-ATR	90
5.2 Les solutions aux problèmes d'extraction.....	104
5.3 Stabilité du système analytique	107
5.4 Reproductibilité de la chaîne analytique	110
5.5 Intravariabilité et intervariabilité des matrices polymériques	119
5.5.1 Intravariabilité des trois jeux de données	119
5.5.2 Intervariabilité des spécimens du Nigéria	127
5.5.3 Intervariabilité des spécimens du Bangladesh.....	131
5.6 Les résultats du profilage visuel.....	135
5.7 Sommaire des résultats.....	137
CHAPITRE VI	
DISCUSSION.....	138
6.1 Le développement de la méthode : regard critique et pistes de solution ...	140
6.1.1 Extraction des composés	140
6.1.2 Paramètres de chromatographie et d'ionisation	142
6.1.3 Le choix des composés profilés.....	143
6.1.4 Préservation des extraits.....	144
6.1.5 Identification des composés	144
6.1.6 Les outils chimiométriques	147
6.1.7 Résumé de l'évaluation de la méthode de profilage	149
6.2 Complément au développement de la méthode: le matériel de référence...	150
6.3 Incertitudes inhérentes aux pièces étudiées.....	152
6.4 Repositionnement dans le contexte opérationnel de profilage visuel et chimique.....	154
6.5 Résumé de la discussion	157
CONCLUSION	159

ANNEXE 1

Spectre infrarouge d'un extrait provenant d'une carte en polycarbonate et précipité dans la phase mobile aqueuse..... 162

ANNEXE 2

Groupeement hiérarchique et pca pour le profilage des permis du nigéria sous matrice binaire..... 163

ANNEXE 3

Groupeement hiérarchique et pca pour le profilage des permis du bangladesh sous matrice binaire..... 164

ANNEXE 4

Spectre infrarouge typique des cartes plastiques vierges commandées sur le web .
..... 165

APPENDICE A

Intégrale de l'article «*What if counterfeit IDs could talk ?*»..... 166

RÉFÉRENCES 170

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1 – EXEMPLES DES PASSEPORTS ÉMIS AU 17 ^E SIÈCLE	6
FIGURE 1.2– QUELQUES EXEMPLES DE DOCUMENTS D’IDENTITÉ OFFICIELS	7
FIGURE 1.3 – SPÉCIMEN DE PERMIS DE CONDUIRE QUÉBÉCOIS AVEC DES ÉLÉMENTS RELIÉS À L’IDENTIFICATION DU TITULAIRE ET À L’IDENTIFICATION DU DOCUMENT	8
FIGURE 1.4 - CERTAINS ÉLÉMENTS DE SÉCURITÉ EMPLOYÉS SUR LES PERMIS DE CONDUIRE QUÉBÉCOIS AUTHENTIQUES.....	9
FIGURE 1.5 - TYPES ET NOMBRE DE DOCUMENTS PROPOSÉS PAR PLATEFORME SUR L’INTERNET	12
FIGURE 1.6 – COMPARAISON DE PERMIS DE CONDUIRE DU DÉBUT DU 20 ^E ET 21 ^E SIÈCLE	14
FIGURE 1.7 - ILLUSTRATION DE DIFFÉRENTES COUCHES EMPLOYÉES DANS LA FABRICATION DE CARTES PLASTIQUES.....	16
FIGURE 1.8 - ÉVOLUTION ENTRE JANVIER 2007 ET JUILLET 2013 DU NOMBRE CUMULÉ DE SAISIES DE FALSIFICATIONS ET DE CONTREFAÇONS DU PERMIS DE RÉSIDENCE SUISSE.....	18
FIGURE 1.9 - ESTIMATION DE LA PRODUCTION MONDIALE DE PLASTIQUE À TRAVERS LES ANNÉES.....	23
FIGURE 1.10 - STRUCTURES CHIMIQUES DE DIVERS POLYMÈRES COMMUNS.....	25
FIGURE 1.11 – REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D’UN POLYMÈRE SEMI-CRISTALLIN	26
FIGURE 2.1 - REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DU PRINCIPE DE BASE DU PROFILAGE.	33
FIGURE 2.2 - EXEMPLE DE CARACTÉRISTIQUES POUVANT ÊTRE ATTRIBUÉES AU PROFIL D’UNE FAUSSE CARTE.....	34
FIGURE 2.3 - SCHÉMA REPRÉSENTANT LES INFÉRENCES POSSIBLES À FAIRE SUR LA BASE DE PROFILS SIMILAIRES	35
FIGURE 2.4 - REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA CARTE PLASTIQUE VIERGE COMME VECTEUR DE TRACES.....	37
FIGURE 3.1 - EXEMPLE D’UN SPECTRE INFRAROUGE D’UNE CARTE EN POLYCARBONATE OBTENU PAR FTIR-ATR.....	44

FIGURE 3.2 - PRINCIPE DE LA DISPERSION DES CHAÎNES POLYMÉRIQUES POUR L'EXTRACTION DES ADDITIFS.....	49
FIGURE 3.3 - SCHÉMAS DU FONCTIONNEMENT DE L'IONISATION PAR ESI.....	55
FIGURE 3.4 - SCHÉMA DU FONCTIONNEMENT DE L'IONISATION PAR APCI.....	56
FIGURE 3.5 - ZONE APPROXIMATIVE COUVRANT LA POLARITÉ ET LE POIDS MOLÉCULAIRE DES MOLÉCULES TOUCHÉES PAR LES TECHNIQUES D'IONISATION APCI ET ESI	57
FIGURE 3.6 - SCHÉMA D'UNE SOURCE D'IONISATION MULTIMODE.....	57
FIGURE 3.7 - SPECTRE DE MASSE DE L'ANTIOXYDANT BHT.....	59
FIGURE 3.8 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR QUADRUPÔLE.....	60
FIGURE 3.9 - GRAPHIQUE DES VARIABLES SUITE À LA PCA DU JEU DE DONNÉES DU TABLEAU 3.5.....	65
FIGURE 3.10 - EXEMPLE D'UN GRAPHIQUE REPRÉSENTANT LES INDIVIDUS SUITE À UNE PCA.	66
FIGURE 3.11 - EXEMPLE ILLUSTRATIF DES DIFFÉRENTS CRITÈRES D'AGRÉGATION.....	68
FIGURE 3.12 - ILLUSTRATION DE REGROUPEMENT HIÉRARCHIQUE.....	68
FIGURE 4.1 - COMPARAISON DE TECHNIQUES DE MARQUAGE LASER.....	72
FIGURE 4.2 - ZONES DÉCOUPÉES POUR L'EXTRACTION DES ADDITIFS SUR CHAQUE TYPE DE CARTE.....	74
FIGURE 4.3 - PREMIÈRE ÉTAPE DU PROTOCOLE D'EXTRACTION	75
FIGURE 4.4 - BOUT DE CARTE DISPERSÉ DANS LE DCM.	75
FIGURE 4.5 - POLYMÈRE PRÉCIPITÉ DANS L'ACÉTONITRILE.....	76
FIGURE 4.6 - GRADIENT DE SOLVANTS PAR RAPPORT AU % DU SOLVANT B.....	79
FIGURE 4.7 - STRUCTURE CHIMIQUE DES ADDITIFS COMPRIS DANS LA SOLUTION STANDARD.....	81
FIGURE 4.8 - CHROMATOGRAMME DU STANDARD D'ADDITIFS 1 µG/ML INJECTÉ EN MIXED MODE.	82
FIGURE 4.9 - SPECTRE DE MASSE DE L'IRGAFOS 168 PHOSPHATE.....	82
FIGURE 4.10 - STRUCTURE DE LA VITAMINE E	83
FIGURE 4.11 - STRUCTURE DE L'IRGAFOS 168 ET SA FORME OXYDÉE, L'IRGAFOS 168 PHOSPHATE.....	84
FIGURE 4.12 - SPECTRE DE MASSE AVEC LES CRITÈRES DE CONCORDANCE DE L'ALGORITHME FBF	85
FIGURE 5.1 - SPECTRE INFRAROUGE D'UN PERMIS DE CONDUIRE QUÉBÉCOIS.....	91
FIGURE 5.2 - STRUCTURE GÉNÉRALE DES POLYMÈRES DE LA FAMILLE DES POLYACRYLATES	92
FIGURE 5.3 - STRUCTURE GÉNÉRALE DES POLYURÉTHANES, POLYAMIDES ET POLYIMIDES	93
FIGURE 5.4 - STRUCTURES DU POLYÉTHYLÈNE, POLY(CHLORURE DE VINYLE) ET POLY(ACÉTATE DE VINYLE).....	94
FIGURE 5.5 - SPECTRE IR DU RECTO DU SPÉCIMEN NI-F1 (FAUX PERMIS).	96
FIGURE 5.6 - SPECTRE IR DU RECTO DU SPÉCIMEN NI-G2 (PERMIS AUTHENTIQUE).....	97
FIGURE 5.7 - SPECTRE IR DU RECTO DU SPÉCIMEN NI-F14 (FAUX PERMIS)	98
FIGURE 5.8 - SPECTRE IR DU RECTO DU SPÉCIMEN BA-G3 (VRAI PERMIS)	99

FIGURE 5.9 - SPECTRE IR DU VERSO DU SPÉCIMEN NI-F18 (FAUX PERMIS)	100
FIGURE 5.10 - SPECTRE IR DU VERSO DU SPÉCIMEN NI-G3 (PERMIS AUTHENTIQUE).....	101
FIGURE 5.11 – TEST DE DÉLAMINAGE SUR UN PERMIS AUTHENTIQUE DU NIGÉRIA	102
FIGURE 5.12 – TEST DE PRÉCIPITATION D’UN EXTRAIT PROVENANT D’UNE CARTE EN POLYCARBONATE.	105
FIGURE 5.13 - VARIATION DU TEMPS DE RÉTENTION DES COMPOSÉS STANDARDS PENDANT LA PÉRIODE D’INJECTION DES ÉCHANTILLONS	107
FIGURE 5.14 - VARIATION DE LA MASSE EXACTE DES COMPOSÉS STANDARDS PENDANT LA PÉRIODE D’INJECTION DES ÉCHANTILLONS	108
FIGURE 5.15 - VARIATION DE L’AIRE SOUS LE PIC DES STANDARDS PENDANT LA PÉRIODE D’INJECTION DES ÉCHANTILLONS	109
FIGURE 5.16 - COMPARAISON DES CHROMATOGRAMMES DE PERMIS QUÉBÉCOIS AUTHENTIQUES DE DIFFÉRENTES USINES DE PRODUCTION.	114
FIGURE 5.17 - REGROUPEMENT HIÉRARCHIQUE POUR LES PERMIS DE CONDUIRE QUÉBÉCOIS AUTHENTIQUES TRAITÉS PAR DIFFÉRENTS SOLVANTS	117
FIGURE 5.18 - REGROUPEMENT HIÉRARCHIQUE POUR LES PERMIS DE CONDUIRE NIGÉRIANS AUTHENTIQUES TRAITÉS PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES D’EXTRACTIONS	118
FIGURE 5.19 - PCA DES PERMIS DE CONDUIRE QUÉBÉCOIS AUTHENTIQUES TRAITÉS À L’ACN SUR DEUX SECTIONS DISTINCTES DES CARTES.	120
FIGURE 5.20 - REGROUPEMENT HIÉRARCHIQUE POUR LES PERMIS DE CONDUIRE QUÉBÉCOIS AUTHENTIQUES TRAITÉS À L’ACN SUR DEUX SECTIONS DE CHAQUE CARTE.....	121
FIGURE 5.21 - PCA DES PERMIS DE CONDUIRE NIGÉRIANS TRAITÉS À L’ACN SUR LA MÊME SECTION DE CARTE.....	123
FIGURE 5.22 - REGROUPEMENT HIÉRARCHIQUE POUR LES PERMIS DE CONDUIRE NIGÉRIANS TRAITÉS À L’ACN	124
FIGURE 5.23 - PCA DES PERMIS DE CONDUIRE BANGLADAIS TRAITÉS À L’ACN	125
FIGURE 5.24 - REGROUPEMENT HIÉRARCHIQUE POUR LES PERMIS DE CONDUIRE BANGLADAIS TRAITÉS À L’ACN	126
FIGURE 5.25 – REPRÉSENTATION DES VARIABLES PARTICIPANT LE PLUS À LA CRÉATION DES AXES POUR LA PCA DES PERMIS DE CONDUIRE DU NIGÉRIA.	128
FIGURE 5.26 - CHROMATOGRAMMES POUR LES PROFILS CHIMIQUES DES FAUX SPÉCIMENS NI-F2_01 ET NI-F20_01 (GROUPE 1)	129
FIGURE 5.27 - CHROMATOGRAMME POUR LE PROFIL CHIMIQUE DU SPÉCIMEN AUTHENTIQUE NI-G3_01 (GROUPE 2).....	130

FIGURE 5.28 - CHROMATOGRAMME POUR LE PROFIL CHIMIQUE DU FAUX SPÉCIMEN NI-F18_01 (GROUPE 3)	130
FIGURE 5.29 - CHROMATOGRAMME POUR LE PROFIL CHIMIQUE DU FAUX SPÉCIMEN NI-F24_01 (GROUPE 4)	131
FIGURE 5.30 - CHROMATOGRAMMES POUR LES PROFILS CHIMIQUES DU FAUX SPÉCIMEN BA-F12_01 ET DU VRAI SPÉCIMEN BA-G1_01 (GROUPE 1).	133
FIGURE 5.31 - CHROMATOGRAMME POUR LE PROFIL CHIMIQUE DU FAUX SPÉCIMEN BA-F5_01 (GROUPE 2)	134
FIGURE 5.32 - CHROMATOGRAMME POUR LE PROFIL CHIMIQUE DU FAUX SPÉCIMEN BA-F2_01 (GROUPE 3)	134
FIGURE 6.1 - DEUX ADDITIFS DE MÊME FORMULE BRUTE, MAIS DE STRUCTURES DIFFÉRENTES.	145

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1- QUELQUES CLASSES PRINCIPALES D'ADDITIFS	28
TABLEAU 3.1 - SOLVANTS UTILISÉS POUR DISPERSER ET PRÉCIPITER LES POLYMÈRES.....	46
TABLEAU 3.2 – PARAMÈTRES DE SOLUBILITÉ DE SOLVANTS	47
TABLEAU 3.3 - PARAMÈTRES DE SOLUBILITÉ APPROXIMATIFS DE POLYMÈRES	48
TABLEAU 3.4 - LES DIFFÉRENTES ÉTAPES SUBIES PAR LES COMPOSÉS DANS UN SPECTROMÈTRE DE MASSE..	53
TABLEAU 3.5 - CRÉATION D'UNE MATRICE DE DONNÉES POUR DÉCRIRE DIFFÉRENTES MARQUES D'EAU EMBOUTEILLÉE SELON LEUR CONCENTRATION EN DIFFÉRENTS IONS	61
TABLEAU 4.1 – PARAMÈTRES INSTRUMENTAUX RELIÉS À LA MÉTHODE CHROMATOGRAPHIQUE.....	78
TABLEAU 4.2 – PARAMÈTRES INSTRUMENTAUX RELIÉS À LA MÉTHODE SPECTROMÉTRIQUE.	79
TABLEAU 4.3 – CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DES ADDITIFS COMPRIS DANS LA SOLUTION STANDARD.	80
TABLEAU 5.1 - RÉSULTATS DE LA RECHERCHE EN BASE DE DONNÉES POUR L'IDENTIFICATION DES POLYMÈRES DES CARTES DU NIGÉRIA ET DU BANGLADESH.....	94
TABLEAU 5.2 - DONNÉES DES SIX COMPOSÉS COMPOSANT LES PROFILS CHIMIQUES DES PERMIS DE CONDUIRE QUÉBÉCOIS AUTHENTIQUES TRAITÉS SUR LA ZONE 1.....	111
TABLEAU 5.3 - MATRICE DES PERMIS DE CONDUIRE QUÉBÉCOIS AUTHENTIQUES TRAITÉS SUR UNE MÊME ZONE (1) À L'ACN.....	112
TABLEAU 6.1 – CRITÈRES DE DÉCISION POUR LA SÉLECTION DES CARACTÉRISTIQUES À PROFILER.	139

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ACN	Acétonitrile
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i> (Ionisation chimique à pression atmosphérique)
ASFC	Agence des Services Frontaliers du Canada
BaSO ₄	Sulfate de baryum
BHT	<i>Butylated Hydroxytoluene</i> (Hydroxytoluène butylé)
BNLC	Bureau National de Lutte contre la Contrefaçon
Buna N	poly(butadiène-acrylonitrile)
CA	<i>Cellulose Acetate</i> (Acétate de cellulose)
CaCO ₃	Carbonate de calcium
CO ₂	Dioxyde de carbone
DCM	Dichlorométhane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> (Ionisation par électrospray)
FBF	<i>Find By Formula</i> (algorithme)
FTIR-ATR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy - Attenuated total reflectance</i> (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier – Réflectance totale atténuée)
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Chromatographie en phase gazeuse)

GC/MS	<i>Gas Chromatography/Mass spectrometry</i> (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)
Hex	Hexane
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> (Chromatographie en phase liquide à haute performance)
HPLC-QToF	<i>High performance liquid chromatography – Quadrupole Time of Flight mass spectrometer</i> (Chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à un spectromètre de masse quadrupôle-Temps de vol)
HPTLC	<i>High performance thin-layer chromatography</i> (Chromatographie sur couche mince à haute performance)
IPA	Isopropanol
IR	Infrarouge
LC/MS	<i>Liquid Chromatography/Mass Spectrometry</i> (Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse)
LSJML	Laboratoire de sciences judiciaires et de médecine légale
m/z	Masse sur la charge
MeOH	Méthanol
MFE	<i>Molecular Features Extraction</i> (algorithme)
N ₂	Azote
PAN	Polyacrylonitrile
PBMA	<i>Poly(butyl methacrylate)</i> (Polyméthacrylate de butyle)
PC	Polycarbonate
PCA	<i>Principal Components Analysis</i> (Analyse en composantes principales)
PCD	<i>Personal compound database</i> (Base de données de composés)

PE	Polyéthylène
PEG	Polyéthylène glycol
PET	<i>Polyethylene terephthalate</i> (Polytéraphthalate d'éthylène)
PIB	Polyisobutylène
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PUR	Polyuréthane
PVA	<i>Polyvinyl Alcohol</i> (Alcool polyvinylique)
PVAc	<i>Polyvinyl Acetate</i> (Polyacétate de vinyle)
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> (Polychlorure de vinyle)
PVCAc	<i>Polyvinyl (chloride+acetate)</i> (Copolymère de poly(chlorure+acétate de vinyle))
QToF	<i>Quadrupole-Time of Flight mass spectrometer</i> (Spectromètre de masse par quadrupôle et temps de vol)
RMN	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
SAAQ	Société de l'assurance automobile du Québec
UNODC	<i>United Nations Office on Drugs and Crime</i> (Office des Nations unies contre la drogue et le crime)
UV	Ultraviolet

LISTE DES SYMBOLES

% CV	Coefficient de variation
% v/v	Concentration en pourcentage volume/volume
°C	Degré Celsius
δ	Paramètre de solubilité
$\mu\text{g/mL}$	Concentration en microgrammes par millilitre
μm	Unité de mesure en micromètres
cal/cm^3	calories par centimètre cube (unité du paramètre de solubilité)
cm^{-1}	centimètres ⁻¹ (mesure du nombre d'onde)
Da	Dalton (unité de masse des atomes)
kcal/mol	Kilocalories par mole (unité de mesure d'énergie)
kV	Kilovolt (unité de mesure de force électromotrice)
L/min	Litres par minute (unité de débit)
m/z	Rapport masse sur charge
mL	Millilitres (unité de volume)
mM	Millimolaire (unité de concentration)
nm	Nanomètres (unité de longueur)
psig	<i>Pounds per square inch gauge</i> (Livre par pouce carré) (unité de pression)

RÉSUMÉ

Les faux documents d'identité représentent un problème important de sécurité. Ces pièces sont couramment utilisées pour faciliter la commission de nombreux crimes, allant du trafic de stupéfiants au terrorisme. En ce sens, le développement de méthodes (comme le profilage visuel des faux documents) pour mieux comprendre la criminalité derrière ce phénomène peut permettre de générer des informations utiles aux enquêtes. Ce projet de recherche vise à développer une méthode de profilage chimique de faux documents d'identité, complémentaire au profilage optique, et d'évaluer son potentiel en renseignement criminalistique. La stratégie envisagée est d'analyser les additifs contenus dans les supports polymériques des documents d'identité étudiés afin d'obtenir un profil chimique propre à chacun. Dans cette optique, un protocole exploratoire complet d'analyse chimique en quatre étapes a été développé : identification des classes de polymères constituant le document par spectroscopie infrarouge; extraction des additifs du substrat polymérique; analyse des extraits par chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse et, finalement, sélection des composés cibles pour générer les profils. La méthodologie a été appliquée à des permis de conduire québécois authentiques et des permis nigériens et bangladais, contrefaits et authentiques.

Les résultats ont démontré une bonne reproductibilité dans la nature des composés extraits. Cependant, une plus grande variation a été observée pour la stabilité du système analytique quant aux aires des pics des composés détectés, invitant ainsi à des analyses semi-quantitatives ou qualitatives. Certaines incertitudes et limitations ont été soulevées quant à la méthodologie employée permettant ainsi de suggérer de nouvelles pistes de recherche intéressantes. L'utilisation d'outils chimiométriques a permis de comparer les profils chimiques obtenus pour chaque document. Des liens entre les spécimens de chaque jeu de données ont pu être détectés. Malgré le manque de données circonstanciées concernant les saisies des spécimens étudiés, plusieurs hypothèses ont pu être émises quant à l'utilisation du matériel propre à la production des fausses cartes d'identité. Déjà, ce travail exploratoire permet de discuter du potentiel du profilage chimique à fournir du renseignement forensique complémentaire au profilage visuel déjà existant, notamment par la possibilité de détecter des liens entre faux documents de différentes natures.

MOTS-CLÉS : Science forensique, criminalistique, fausses pièces d'identité, faux documents d'identité, renseignement forensique, polymères, additifs, profilage, chimie analytique.

INTRODUCTION

La nature des preuves d'identité a grandement évolué depuis l'émission des premiers passeports au XVe siècle. Si encore aujourd'hui, certains documents d'identité sont produits à base de papier, une grande partie d'entre eux a pris le virage des polymères synthétiques. Au Canada, les substrats en plastique sont couramment utilisés dans la fabrication des cartes d'identité, comme les permis de conduire, les cartes de résidence permanente, les cartes d'assurance maladie ou d'assurance sociale ; dans la protection de la page biographique du passeport ; dans la production des cartes de crédit ou encore, des billets de banque. Appréciés pour leurs propriétés diverses et flexibles permettant l'emploi de techniques d'impression et de sécurisation variées, leur robustesse, ainsi que pour leur coût abordable, les plastiques représentent un substrat de choix pour la production de pièces d'identité. Néanmoins, malgré les méthodes de personnalisation et les éléments de sécurité à la fine pointe de la technologie qui sont employés sur les substrats plastiques pour produire des documents sécurisés, il n'existe pas de documents totalement à l'épreuve de la fraude. La fonction même de ces documents d'identité entraîne nécessairement un effort de la criminalité pour falsifier ou contrefaire ces pièces. La création de faux documents peut permettre d'usurper une identité, donc un droit, d'obtenir un bien illicitement ou de commettre d'autres types de fraude.

Au Québec, ainsi qu'au Canada de manière générale, la situation relative aux fausses pièces d'identité est mal définie. Le manque de données et de statistiques ne permet pas d'apprécier l'ampleur du phénomène. L'opinion populaire, qui semble aussi bien

toucher les titulaires des pièces d'identité que les autorités compétentes, laisse penser qu'il y aurait une sous-estimation de l'importance de ce type de fraude, possiblement par méconnaissance du phénomène et de la criminalité sous-jacente. Ceci a comme répercussion une faible capacité de détection des fausses pièces par les individus qui côtoient quotidiennement ces éléments, comme les policiers, les employés d'administration et d'institutions financières ou reliées à la vente de produits contrôlés, tels l'alcool ou le tabac.

Malheureusement, les faux documents d'identité ne peuvent être réduits qu'à la dimension de fraude identitaire et documentaire. Au contraire, ce sont des outils de base, une prémisse à la commission de crimes variés. Les fausses pièces d'identité sont couramment employées pour faciliter le travail des acteurs impliqués dans le trafic d'êtres humains ou de stupéfiants, la fraude financière ou le terrorisme. Le problème n'est pas tant la détection d'un faux grossier, que l'existence potentielle de faux non détectés, pouvant témoigner non seulement d'une maîtrise technique des faussaires, voire d'un professionnalisme ou d'une structure organisée. En ce sens, le développement de méthodes permettant d'exploiter les traces disponibles sur les faux documents d'identité pourrait nous permettre d'améliorer nos connaissances sur ce phénomène criminel.

Le profilage des faux documents d'identité est un exemple parfait de ce type de méthode. La confrontation de profil propre à chaque document, basé sur des caractéristiques visuelles, physiques ou chimiques, peut permettre de détecter des liens insoupçonnés entre différentes affaires criminelles et générer du renseignement criminalistique. Afin de compléter le principe de profilage visuel des faux documents d'identité déjà mis en place en Suisse, ce projet vise à développer, par l'analyse chimique de fausses cartes d'identité, une méthodologie de profilage chimique des additifs contenus dans les polymères les constituant. Un protocole

complet d'analyse chimique appliqué sur des permis de conduire authentiques et contrefaits a donc été mis au point dans le cadre de ce projet. Le but ultime est d'investiguer si les analyses chimiques ont le potentiel d'être un moyen efficace, pratique et complémentaire au profilage visuel, pour obtenir des données objectives aidant à générer des informations pertinentes aux enquêtes et problèmes de sécurité liés à la fraude aux documents d'identité.

Ce mémoire vise donc tout d'abord à poser les bases sur les documents d'identité. Le chapitre 1 décrit leurs caractéristiques, introduit le concept de faux documents, discute de la situation au Canada avec l'exemple des permis de conduire et aborde la constitution des cartes plastiques. Par la suite, le principe de profilage des faux documents d'identité est discuté afin d'établir les prémisses et objectifs de ce travail de maîtrise (chapitre 2). Le chapitre 3 fournit les bases théoriques aux techniques et principes chimiques choisis pour le développement de la méthode et explique ces choix. Le chapitre 4 poursuit en décrivant en détail le protocole analytique établi pour l'obtention des profils chimiques. Une brève introduction sur le profilage visuel appliqué à un jeu de données à titre comparatif y est présentée. Les spécimens de permis de conduire constituant les trois jeux de données faisant l'objet de ce travail y sont aussi décrits. Le chapitre 5 présente des données sur l'identification des plastiques des cartes, la stabilité du système analytique et les résultats liés au traitement chimiométrique des données chimiques obtenues. L'évaluation des limitations analytiques rencontrées lors de l'élaboration de ce projet et les pistes de solution sont discutées dans le dernier chapitre (chapitre 6). Finalement, sur la base des résultats obtenus, le potentiel du profilage chimique des faux documents d'identité est discuté en se repositionnant dans un contexte opérationnel de profilage visuel et chimique.

CHAPITRE I

LES DOCUMENTS D'IDENTITÉ

Les documents d'identité jouent un rôle primordial de nos jours. Ils sont utilisés sur une base quotidienne pour prouver l'identité du détenteur, vérifier son âge, accéder à des zones sécurisées, ou encore obtenir des droits spécifiques. Les droits qu'ils confèrent en font un objet de convoitise pour celui qui n'y a pas accès. Dès lors, certains individus vont tenter de modifier ou reproduire ces documents afin d'obtenir des droits de manière frauduleuse ou de camoufler leur identité. Les faux documents d'identité sont à leur tour, objet de prédilection pour faciliter des crimes de toutes sortes. Le présent chapitre offre une vue générale des caractéristiques propres aux documents d'identité ainsi qu'aux faux documents. Un exemple concret sur la situation du permis de conduire, objet principal du jeu de données de ce projet, est ensuite présenté en discutant du contexte canadien et québécois. Finalement, les documents polymériques sont abordés d'un point de vue chimique. Une brève section introduit les polymères synthétiques et les additifs, composés chimiques faisant partie de la recette de fabrication des plastiques.

1.1 Généralités des documents d'identité

Les preuves d'identité existent déjà depuis plusieurs siècles. S'il est difficile de retracer le tout premier document d'identité, les archives rapportent la popularisation du passeport à l'époque du roi Louis XI en France. Réservé tout d'abord aux messagers, le passeport devient en moins d'une cinquantaine d'années obligatoire pour tout voyageur (Groebner, 2007). Au Canada, il faut attendre la fin du 19^e siècle pour voir l'apparition des premiers passeports canadiens. Avant 1862, les Canadiens sont libres de voyager aux États-Unis sans document de voyage. Seuls les déplacements en Europe nécessitent la possession d'un passeport britannique. Par contre, au cours de la guerre de Sécession, les États-Unis exigent des attestations plus fiables de la part des voyageurs canadiens. C'est alors qu'un système centralisé d'émission de passeports canadiens voit le jour (Gouvernement du Canada, 2014). Les documents d'identité représentent donc depuis leur création un outil pour s'assurer de l'identité civile, légale ou administrative de ses citoyens. Ils ont fait leur apparition en ce sens, afin d'offrir un moyen simple et efficace de contrôler les populations, compte tenu de la croissance démographique constante et des flux migratoires pouvant créer de l'anonymat (Groebner, 2007).

De nos jours, les pièces d'identité sont des documents de sécurité, qui permettent d'attester avec confiance de l'identité d'un individu. Si au départ, ces documents étaient plutôt rudimentaires, pour la plupart écrits à la main sur du papier (Figure 1.1), les pièces d'identité d'aujourd'hui sont beaucoup plus complexes et prennent diverses formes (Figure 1.2). De nombreux pays exigent qu'à un certain âge (concordant souvent avec l'atteinte de la majorité civile du pays), leurs citoyens se dotent d'une carte d'identité nationale, document officiel émis par le gouvernement. Certains pays, tels que les États-Unis, l'Australie ou le Canada, ne possèdent pas cette carte d'identité nationale. Dans ce contexte au Canada, d'autres documents, comme les permis de conduire, la carte d'assurance maladie ou le passeport sont de facto considérés comme documents d'identité officiels.

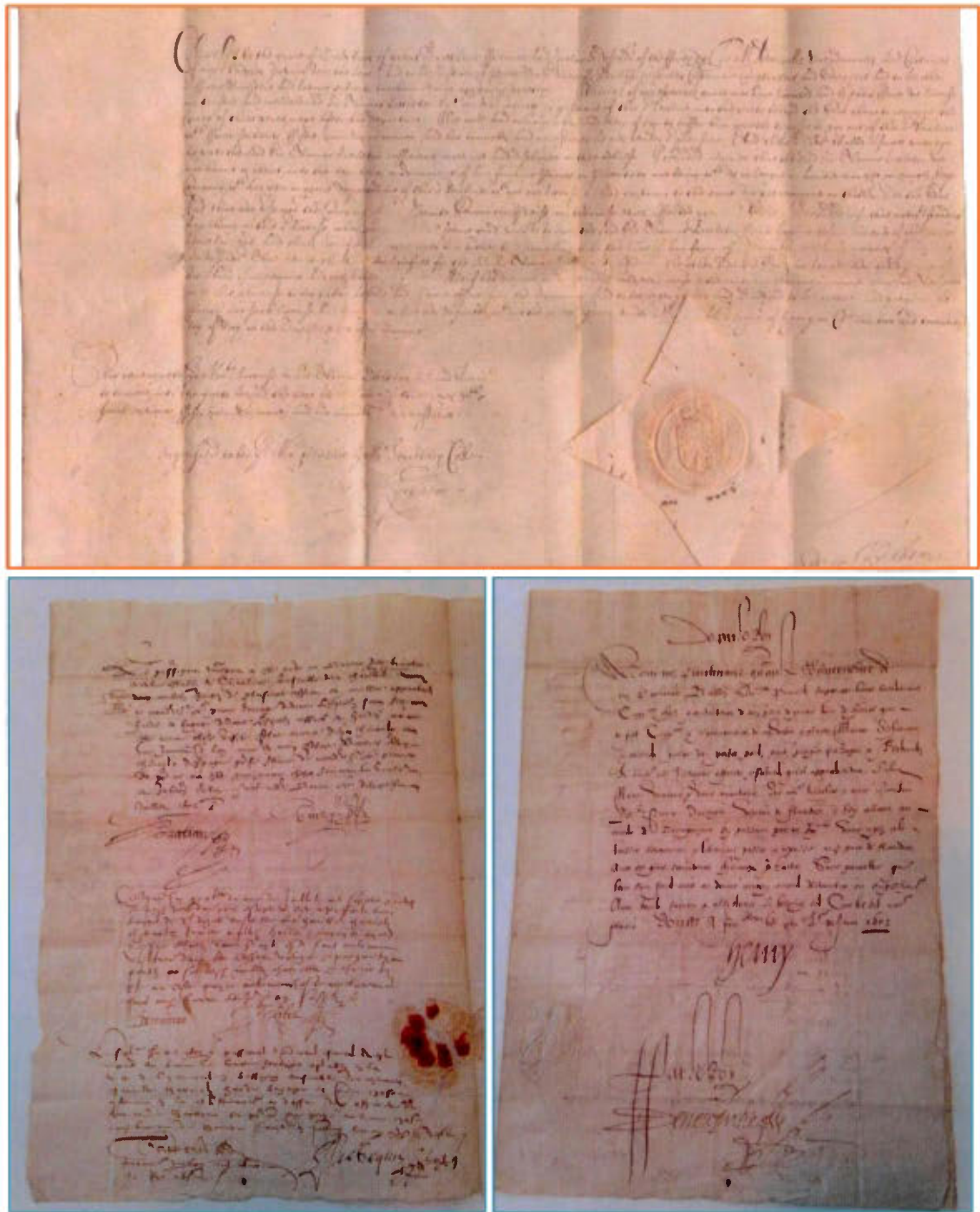


Figure 1.1 – Exemples des passeports émis au 17^e siècle. Haut : Passeport britannique datant de 1636 (Clark, 2017). Bas : deux images d'un passeport français émis en 1602 (« French Passport 1602 », 2015).



Figure 1.2– Quelques exemples de documents d'identité officiels. Passeport canadien (haut), carte d'identité française (bas à gauche) et carte d'assurance maladie québécoise (bas à droite).

Ces documents émis par les instances gouvernementales ont donc le rôle de décrire et prouver l'identité d'une personne, donnant aussi des droits à leur détenteur. Ainsi, au Canada, une carte d'assurance maladie peut donner accès aux soins de santé ou permettre de confirmer notre identité afin d'ouvrir un compte de carte de crédit ; détenir un permis de conduire donne le droit d'utiliser un véhicule automobile, mais permet aussi d'acheter de l'alcool au-delà de l'âge de la majorité ou encore, de s'identifier pour obtenir un autre document officiel, comme un passeport (Gouvernement du Canada, 2017).

1.1.1 Caractéristiques des documents d'identité

Pour remplir son rôle d'identifiant, une pièce d'identité regroupe certaines informations biographiques propres à son titulaire : nom et prénom, date de naissance, adresse, couleurs des yeux et cheveux, taille, photographie, signature, etc. L'utilisation de code-barres, comprenant des informations sur le titulaire du document ou des données propres au type de document, est aussi commune. Les documents possèdent aussi normalement un numéro d'identification unique permettant de les authentifier ainsi qu'une période de validité inscrite pour son utilisation (Figure 1.3). Mais l'authentification de la pièce repose aussi sur ses propriétés visuelles et physiques. Le choix du support (papier, divers types de plastique, combinaison des deux, etc.), les modes d'impression, les éléments de sécurité, l'intégration de puce ou de données biométriques sont autant de caractéristiques propres aux documents qui reflètent en quelque sorte la recette de fabrication de ce dernier (Figure 1.4). Les organisations vont ainsi utiliser de nombreuses techniques pour sécuriser leur document et tenter de le rendre résistant aux fraudes, en suivant de nombreuses normes de fabrication afin d'assurer la reproductibilité et l'intégrité de leur produit.



Figure 1.3 – Spécimen de permis de conduire québécois avec des éléments reliés à l'identification du titulaire (en vert) et à l'identification du document (en jaune).



Figure 1.4 - Certains éléments de sécurité employés sur les permis de conduire québécois authentiques.

1.2 Les fausses pièces d'identité

Même si les techniques de production des documents et l'utilisation d'éléments de sécurité sont en constante évolution, ceci n'empêche pas certains individus de tenter de reproduire ou modifier les documents d'identité. De manière générale, une fausse pièce d'identité peut être considérée comme « tout document servant à prouver une identité et légitimer des droits dont l'intégrité du contenu a été violée ou qui n'a pas été produit selon un processus de fabrication officiel » (Baechler, 2015).

Bien qu'il existe différents types de faux documents, les principales formes rencontrées se partagent surtout entre les documents falsifiés et contrefaits. La falsification (*Forgery*, en anglais) fait intervenir un document authentique, complété et émis par l'autorité officielle, auquel certaines modifications sont apportées par le faussaire. La contrefaçon (*counterfeit*, en anglais) est plutôt caractérisée par un document créé de toute pièce par le faussaire dans le but d'imiter un document authentique (Baechler, 2015). Le choix du faussaire d'utiliser un mode opératoire vers la falsification ou la contrefaçon laisse donc des traces sur la pièce qui attestent 1) de sa nature frauduleuse et 2) de sa méthode de fabrication.

Les altérations liées à la falsification sont souvent concentrées sur l'identité du titulaire (modification de la photographie, nom, date de naissance, etc.). Il est donc possible d'observer s'il y a atteinte à l'intégrité à la surface du document, comme la couche plastique de protection de surface (plastique décollé dans les coins, éléments de sécurité abîmés ou désalignés), s'il y a inconsistance dans la police ou la taille des caractères employés, des différences au niveau des encres ou encore, des incohérences dans les dates indiquées.

La contrefaçon laisse place à une panoplie d'autres traces disponibles puisque le faussaire fabrique en entier la pièce. Comme il est peu probable qu'il possède les connaissances et le matériel requis pour produire une copie identique du document authentique, les traces laissées par sa méthode peuvent être de toute sorte : une différence de substrat, des techniques d'impression, des éléments de sécurité reproduits ou non, des fautes de frappe ou d'orthographe dans les textes, etc. (Home Office, 2016).

1.2.1 Un problème de sécurité

En 2005, Naudin publie un livre sur les crimes d'identité, où il y dépeint un portrait encore actuel des fausses pièces d'identité :

Aujourd'hui, l'opinion publique s'intéresse peu aux fausses identités qu'elle considère – à tort – comme de petites infractions. Pourtant, trafiquants de stupéfiants ou de véhicules volés, esclavagistes et marchands d'armes, escrocs et terroristes, tous s'appuient désormais sur l'usage d'un patronyme virtuel, d'une identité fantaisiste ou usurpée et sur l'utilisation de faux documents de toutes sortes (Naudin, 2005).

Il est vrai que la fraude aux documents d'identité est souvent considérée par le public, et même le milieu des forces de l'ordre, comme un crime qui semble moins important que les crimes contre la personne, par exemple. Souvent, les victimes sont indirectes ou difficiles à identifier. Ce qu'il faut cependant garder à l'esprit, c'est que les fausses pièces d'identité représentent souvent le plus petit dénominateur commun à une panoplie de crimes, et ce, à tous les niveaux de la criminalité. Outre le caractère illégal de la production et utilisation de faux documents d'identité, il s'agit d'un moyen employé par des criminels de toute sorte afin de faciliter la commission d'autres actes délictueux.

Leur utilisation est rapportée autant pour des actes de terrorisme que pour le trafic de stupéfiants, d'êtres humains ou la fraude financière à grande échelle (Baechler *et al.*, 2015a; Europol, 2013, 2017; Naudin, 2005; UK Cabinet Office, 2002, 2016). La fraude aux fausses pièces d'identité a donc aussi un caractère international, souvent lié au crime organisé (Baechler, 2015; UK Cabinet Office, 2002; United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), 2011a, 2011b, 2011c). La littérature et les articles de presse consultés proposent l'existence de certaines filiales collaboratives situées un peu partout dans le monde, capables de fournir des faux documents variés (Ebacher, 2015; Naudin, 2005; Touzin, 2010a, 2010b). Dans cette optique, l'utilisation de l'Internet n'est pas à négliger. Cette plateforme offre une ressource vaste et variée d'informations sur les techniques de fabrication de faux et représente une voie de distribution innovante, avec des produits de diverses origines où les permis de conduire, les cartes d'identité et les passeports font partie des faux documents les plus offerts (Figure 1.5) (Bellido, 2015; Mireault, 2016; Nadeau, 2017).

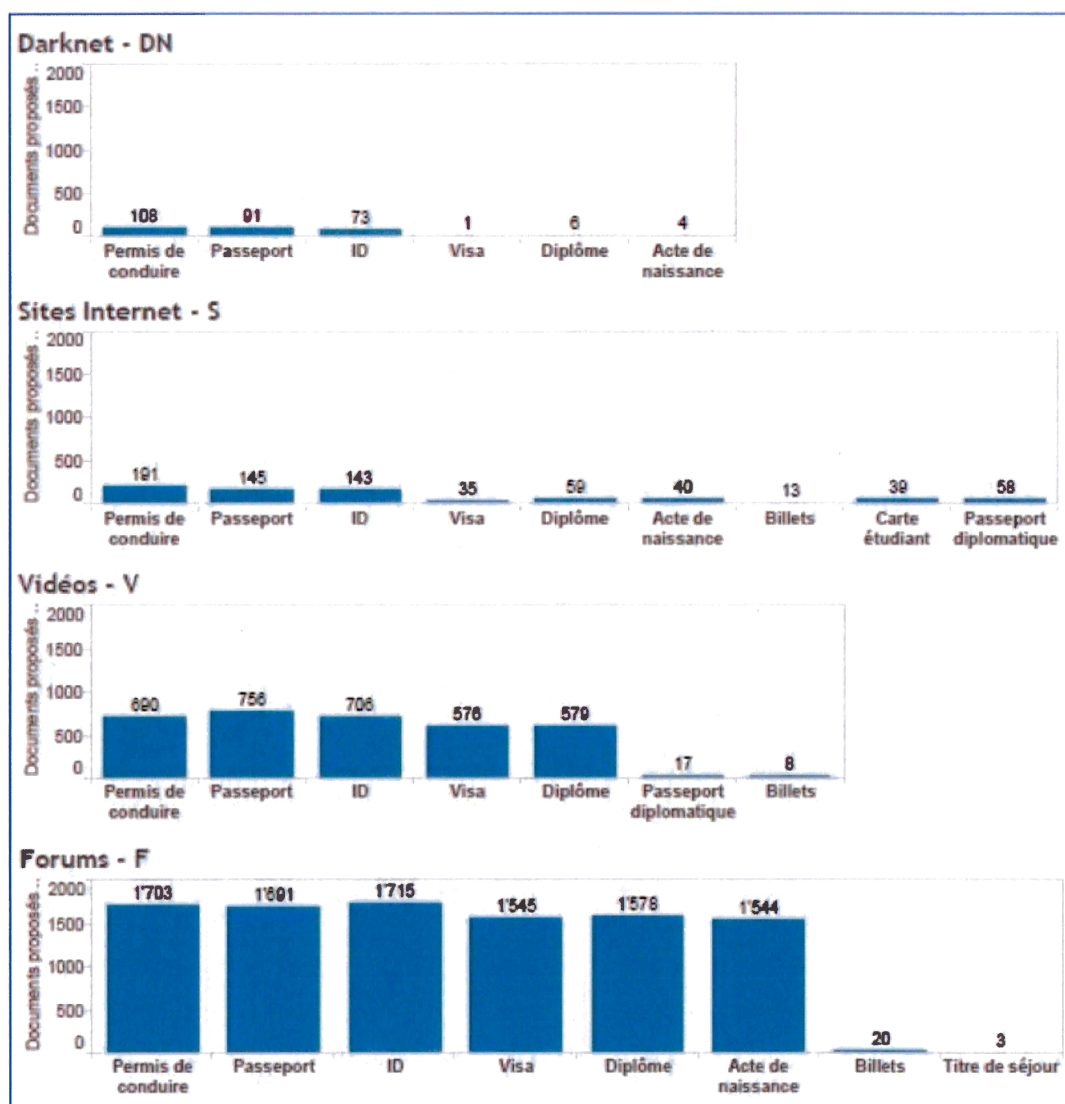


Figure 1.5 - Types et nombre de documents proposés par plateforme sur l'Internet. Figure tirée du travail de maîtrise de Bellido (2015).

Au niveau de l'ampleur du phénomène, il est difficile d'estimer et mesurer l'importance de la fraude aux documents d'identité. Naudin souligne cependant que :

La fabrication et l'usage criminel des identités explosent en qualité comme en gravité. (...) À l'échelle mondiale, en 2002, les fraudes à l'identité avérées ont causé un préjudice de 73,8 milliards de dollars (...) l'année suivante, il a atteint 221,1 milliards de dollars (...) (Naudin, 2005).

En 2016, on rapporte la détection de 8 267 documents frauduleux saisis aux frontières de l'Union Européenne (Frontex, 2017). En Suisse, entre 5000 et 6000 faux documents sont saisis chaque année (Gagliardone, 2016).

Bien qu'au Canada, certaines sources rapportent des chiffres sur le vol ou la fraude d'identité en général, il n'est jamais clairement fait mention de la part que prennent les faux documents dans ces statistiques, qui ne sont donc pas rapportées ici. Il faut aussi souligner que toutes statistiques rapportées ne représentent que la portion détectée de la fraude aux documents d'identité, impliquant une sous-estimation de l'ampleur du problème. Déjà, l'envergure du phénomène estimée par certaines sources internationales souligne l'importance de mettre en place des stratégies de luttes, appuyées par des informations scientifiques robustes.

1.3 La situation québécoise et canadienne : l'exemple des permis de conduire

L'intérêt pour les permis de conduire dans ce projet repose, entre autres, sur l'importance de ce document au Canada. Il a déjà été mentionné que la population canadienne ne dispose pas d'une carte d'identité nationale. Dès lors, le permis de conduire est couramment utilisé pour s'identifier auprès des instances gouvernementales et des compagnies. Bien que son obtention nécessite la passation d'examens de conduite pour attester de la capacité du titulaire et de sa compréhension des devoirs attachés à l'obtention du document, son renouvellement est très simple et plusieurs personnes vont le conserver même s'ils ne conduisent plus. Uniquement au Québec, l'organisme émetteur des permis de conduire, la Société de l'Assurance Automobile du Québec (SAAQ), délivre environ 1,7 million de nouveaux permis de conduire par année¹.

¹ Source : <http://www.lapresse.ca/le-soleil/actualites/transports/201509/10/01-4899169-nouveau-permis-de-conduire-moins-de-couleurs-plus-de-securite.php>, page web consultée le 2015-10-25.

L'utilisation des permis de conduire au Canada remonte au début du 20^e siècle. Les archives parlent du premier permis de conduire émis en Alberta en juin 1929, imprimé sur du lin, même année où les permis de conduire sont rendus disponibles en Ontario pour tout conducteur de véhicules motorisés (de 1909 à 1929, seulement les chauffeurs rémunérés étaient tenus de posséder un tel permis) (Figure 1.6). Au Québec, on rapporte l'utilisation officielle des premiers permis de conduire avec passation d'examen de conduite à partir de 1955 (Calgary Herald, 2012; Ministry of Transportation, 2016; SAAQ, 2017).



Figure 1.6 – Comparaison de permis de conduire du début du 20^e et 21^e siècle. Document qui servait d'attestation de conduite avant l'apparition des permis en Colombie-Britannique en 1925 (haut) et permis de conduire émis en Ontario en 1929 (bas). Les deux documents comparés à leur équivalent en 2017, à droite. Sources: (Garrish, s.d.; Ministry of Transportation, 2016).

1.3.1 Émission et fabrication des permis de conduire québécois

Au Canada, chaque province est responsable de l'émission de ses permis de conduire. Au Québec, la SAAQ se charge de délivrer ces pièces d'identité. Pour le nouveau modèle de permis émis à l'automne 2015, tous les éléments liés à la personnalisation de la pièce sont produits dans ses locaux de Québec. Cependant, la fabrication du plastique de la carte provient d'un fournisseur externe. Son fournisseur fabrique des cartes en polycarbonate dans leurs usines situées en Europe. Il expédie ensuite des cartes sans données biographiques, constituées à partir de feuilles de polymères vierges où il a préalablement imprimé le design de fond en lithographie offset de grande précision, selon les méthodes d'impression des documents sécurisés reconnues mondialement. Les cartes acheminées à la SAAQ comprennent la totalité des composantes de sécurité présente sur le document final, sauf la date de naissance du titulaire qui elle est incorporée au document lors de la personnalisation du document par gravure laser dans les locaux de Québec. Cet élément lié à la personnalisation est considéré comme une composante de sécurité, car elle est liée au titulaire du document et que son impression offre un élément tactile (en relief sur la carte).

Pour compléter la composition de la carte après l'impression des données personnelles du titulaire, d'autres couches de polycarbonate sont utilisées pour laminage recto et verso. Le tout est mené dans un four pour fusion des différentes couches. La couche extérieure recto de la carte est en contact avec une plaque gravée qui conférera à la carte son gaufrage externe aussi appelé « *embossing* ». Le fournisseur des cartes plastiques doit répondre aux normes « *Intergraphe CWA 14641* », ce qui assure que des normes strictes sont appliquées à toutes les étapes de la réalisation allant jusqu'à la disposition des rejets (SAAQ, échange par courriel, mai 2017). La figure 1.7 illustre un exemple possible de structure multicouche d'une carte plastique. Dans le cas des permis de conduire québécois, les différentes couches de polymères sont en fait toutes en polycarbonate.



Figure 1.7 - Illustration de différentes couches employées dans la fabrication de cartes plastiques.
(image inspirée de Schueller, 2017)

Depuis leur création, les permis de conduire ont grandement évolué. Non seulement les techniques d'impression et les éléments de sécurité ne cessent de s'améliorer, mais le substrat utilisé a rapidement fait place aux cartes plastiques. Les premières cartes plastiques ont fait leur apparition dans les années 1960. Grâce à la commercialisation du PVC (polychlorure de vinyle) dans les années 50, la compagnie *American Express* a pu offrir la première carte de crédit en plastique dès 1958 (Kiernan, 2015; MacDonald et Tompkins, 2017). Aujourd'hui, les cartes plastiques représentent un substrat complexe constitué de plusieurs couches laminées ensemble (voir Figure 1.7). Ces couches peuvent être constituées du même polymère ou encore d'une combinaison de polymères différents, choisis pour leurs propriétés spécifiques ou leur coût de production. Encore aujourd'hui, les compagnies utilisent souvent du PVC ou du PVCAc (copolymère de chlorure et d'acétate de vinyle) dans la composition de leur carte². Ces polymères sont

² Références: selon la publicité des sites web de plusieurs distributeurs et l'analyse FTIR d'échantillons de ces compagnies (documax.ca, perfectplasticcards.com, plastekcards.com, avonsecurityproducts.com, smcmmedia.ca).

privilegiés, car ils sont peu coûteux à produire et offrent de bonnes propriétés : matériau dense et résistant à l'eau ; lorsque combinés avec des plastifiants (additifs qui augmentent la plasticité), ils deviennent élastiques et assez durables (Fontanille et Gnanou, 2014; Saldivar-Guerra et Vivaldo-Lima, 2013).

Au-delà de son rôle de substrat, le plastique en soi est considéré comme un élément de sécurité propre au document. Lorsque la carte est composée de plusieurs couches de différents polymères, il y a souvent possibilité pour un faussaire de délaminer les couches externes de la carte. Différents polymères possèdent diverses propriétés physico-chimiques et il est donc possible de trouver, par exemple, un solvant qui peut solubiliser l'adhésif retenant les différentes couches ensemble ou employer de la chaleur, sans affecter les couches de plastique principales. Ainsi, il est plus facile de falsifier et modifier des informations directement sur la carte et appliquer un nouveau film pour laminage par la suite. Pour éviter cette falsification, les compagnies de carte offrent des produits comme les nouveaux permis de conduire québécois, composés de plusieurs couches du même polymère, ici le polycarbonate. L'utilisation du polycarbonate pour toutes les couches du document permet aux diverses couches d'être fusionnées sous pression et chaleur, sans adhésif, pour former une structure monolithique solide. La carte devient donc à l'épreuve de la délamination : il n'est pas possible de décoller une couche en particulier sans porter atteinte à l'intégrité de l'ensemble du document (Gemalto, 2014, 2015). Ainsi, les fabricants commencent à se servir des diverses propriétés et avantages des plastiques pour les exploiter comme élément de sécurité, au-delà d'un simple substrat abordable.

1.3.2 Plus d'éléments de sécurité = documents plus sécuritaires ?

Bien que les cartes plastiques permettent l'utilisation d'éléments de sécurité variés, la littérature ne rapporte pas encore de document d'identité infailible à toute fraude (Baechler, 2015). L'utilisation du polycarbonate permet de mieux protéger les permis de conduire québécois, jusqu'à une certaine limite, contre la falsification. Si la falsification est plus difficile, il est possible de penser que les faussaires puissent se tourner vers d'autres types de fraude documentaire. À cet effet, une étude temporelle (Baechler *et al.*, 2015a) a été menée en Suisse suite à l'introduction progressive d'un nouveau modèle de permis de résidence personnalisé à la gravure laser. En suivant l'évolution du nombre de falsifications et de contrefaçons de ce document, l'étude a permis d'observer une opposition de tendances : les documents contrefaits ont subi une hausse rapide pendant la période d'observation, alors que ceux falsifiés présentent un ralentissement dans leur saisie (Figure 1.8). Les tendances respectives opposées sont potentiellement causées par un déplacement de modus operandi de la falsification vers la contrefaçon qui a eu lieu dès mi-2010, peu de temps après l'introduction du nouveau document. Ce dernier étant techniquement plus difficile à modifier, les faussaires adaptent leur modus operandi vers la contrefaçon, soit la production complète du document.

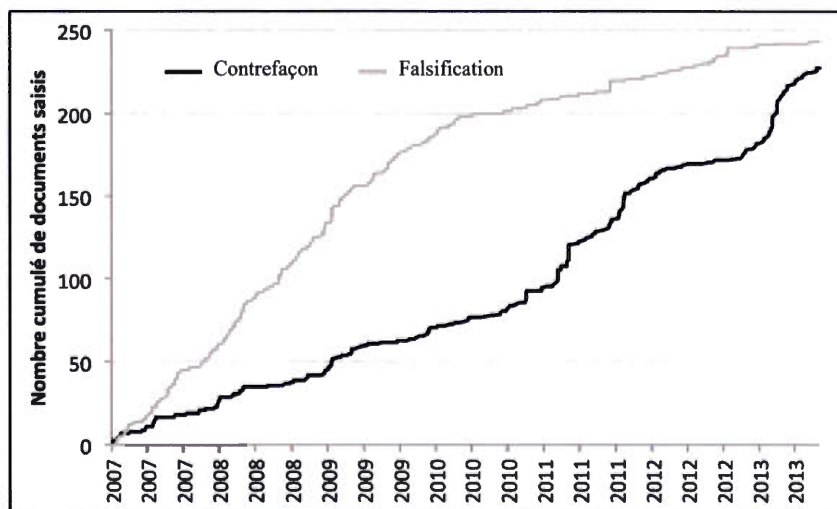


Figure 1.8 - Évolution entre janvier 2007 et juillet 2013 du nombre cumulé de saisies de falsifications et de contrefaçons du permis de résidence suisse. Graphique tiré de Baechler *et al.*, 2015a.

1.3.3 L'ampleur de la fraude aux fausses pièces d'identité au Canada

Au Canada, il n'est pas aisé de mettre la main sur des statistiques relatives aux fausses pièces d'identité. Une des raisons pouvant expliquer cette réalité est le manque de centralisation de l'information relative à ce type de fraude. Selon les recherches, chaque province, voire chaque agence ou société créatrice de documents, gère à sa propre manière les fausses pièces (SAAQ et Service Alberta, rencontre et appel téléphonique, 12 novembre 2015 et 22 octobre 2015). Seuls les passeports retournés à l'organisme émetteur (Passeport Canada) et la fausse monnaie, qui est automatiquement examinée, gérée et détruite par le Bureau national de Lutte contre la Contrefaçon (ou BNLC) de la Gendarmerie Royale du Canada, échappent à ce manque de centralisation (BNLC, appel téléphonique, 22 février 2017). Mais, pour des raisons de confidentialité et de sécurité, ces organismes ne partagent pas de statistiques. Le BNLC affirme aussi traiter quelques cas reliés aux faux documents d'identité, mais uniquement si le document est impliqué dans un dossier criminel porté devant la cour de justice. L'agence des services frontaliers du Canada (ou ASFC) contrôle, dans le cadre de ses fonctions, beaucoup de pièces d'identité aux frontières et portes d'entrée du pays. Cependant, les informations relatives aux faux documents réfèrent pour la plupart aux passeports et sont communiquées de manière sporadique dans la presse (Léveillé, 2015; TVA Nouvelles, 2016). La loi sur l'accès à l'information a permis d'obtenir quelques données sommaires : entre mars 2014 et mars 2016, l'ASFC aurait saisi 202 documents falsifiés et 325 documents contrefaits, majoritairement des passeports, sans indications de l'origine (Agence des services frontaliers du Canada, 2016). Le centre Anti-Fraude du Canada offre dans ses rapports annuels des données sur le vol d'identité, sans jamais faire mention des fausses pièces d'identité (Centre antifraude du Canada, 2015). Les statistiques policières du programme de déclaration uniforme de la criminalité, les publications du gouvernement canadien sur le crime organisé ou celles du Forum sur la criminalité transfrontalière Canada-États-Unis ne font jamais mention non plus de l'importance ou du rôle des fausses pièces d'identité (Sécurité publique Canada, 2015, 2016; Statistique Canada, 2017). Une telle situation semble refléter un problème soulevé par l'Office des Nations unies contre la drogue et le crime :

Les documents d'identité et de sécurité frauduleux représentent l'élément facilitant des crimes transnationaux de toute sorte : immigration illégale, trafic d'êtres humains, terrorisme, trafics de stupéfiants, d'armes ou d'autres biens et fraude. Malheureusement, il existe un manque de considération, parmi les acteurs impliqués dans le système judiciaire, sur les bénéfices que l'examen forensique des documents pourrait offrir pour assister le contrôle aux frontières et autres instances liées à l'immigration.

- *traduction libre de l'anglais*³(United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), 2011c))

En ce qui attrait spécifiquement aux faux permis de conduire, la situation varie aussi grandement d'une province à l'autre. Alors qu'en Alberta, le gouvernement provincial possède une unité spécialisée dans l'analyse des faux documents (*Special investigation Unit – Forensic Face and Document team*) qui possède de nombreux spécimens de divers pays, le Québec ne dispose d'aucune donnée sur les faux permis de conduire. Bien que la province soit dotée d'un laboratoire des sciences judiciaires et de médecine légale (ou LSJML) avec une section dédiée à l'analyse de document, les spécialistes ne reçoivent que très rarement de fausses pièces d'identité à expertiser (LSJML, courriel, mars 2016). La SAAQ, ainsi que les divers corps de police municipale et provinciale rencontrés ne possèdent aucune donnée sur les faux permis (TVA Nouvelles, 2013; SAAQ, Sureté du Québec, rencontres et appels téléphoniques, novembre 2015 et janvier 2016). Selon la SAAQ, les corps policiers ne leur acheminent pratiquement jamais de fausses pièces non plus. Est-ce parce que les faux permis de conduire n'existent pas au Québec ? L'affirmative serait très surprenante, considérant qu'à la fin de ce projet, un contact au Casino de Montréal a permis de découvrir une collection de faux permis de conduire comptant plus de 250 spécimens, tous saisis par les agents du Casino sur une

³ *Fraudulent identity and security documents are the grease that eases cross-border crime of all types: smuggling of migrants, trafficking in persons, terrorist mobility, smuggling of drugs, weapons and other goods, and fraud. Unfortunately, there is a lack of awareness among relevant criminal justice practitioners of the benefits that forensic document examinations may provide to assist border control security and immigration facilities*

période de cinq ans. Les articles de presse relatent aussi de nombreuses saisies de faux documents et des opérations policières d'envergure, telles que l'opération C-Devancer qui a permis le démantèlement d'un vaste réseau de faussaires actif et prolifique au Québec et en Ontario en novembre 2009 (Agence QMI, 2016; Jiwa, 2009; Meunier, 2009; Touzin, 2010b, 2010c; TVA Nouvelles, 2013, 2016). Pourquoi alors ce manque de données sur les faux permis de conduire au Québec ?

Des hypothèses peuvent être émises quant à la détection et la conservation de telles pièces. Certains semblent penser qu'il existe une lacune dans la détection des fausses pièces. Des enquêteurs, policiers, techniciens d'identité judiciaires et ex-policiers approchés pendant ce projet, tous sont d'avis que la majorité des agents ne savent pas bien différencier un permis de conduire authentique québécois d'un faux. De ce fait, si les autorités en place ne sont pas familières avec les caractéristiques de leurs propres documents d'identité, il est difficile de s'attendre à ce qu'elles soient capables de détecter adéquatement les fausses pièces d'autres origines. De meilleures formations et collaborations avec les organismes émetteurs des documents authentiques pourraient sans doute aider à pallier ce problème. Le milieu policier n'est pas le seul qui peut bénéficier d'une telle collaboration. Les institutions financières, les bars et clubs, la Société des alcools du Québec, etc., ont tous un contact constant avec les pièces d'identité. Malheureusement, par expérience personnelle et témoignages d'employés, très peu possèdent les connaissances adéquates à la détection de fausses pièces. Un exemple à suivre peut être celui du Royaume-Uni. *The Home Office* a créé des documents de référence disponibles sur le web afin d'offrir un guide sur les éléments à observer pour détecter les faux documents d'identité, ainsi que des suggestions de procédures à suivre pour les saisies (Home Office, 2012, 2016). La Suisse possède aussi un document très complet sur la fraude documentaire, passant en détail les modes d'impression et éléments de sécurité, mais ce dernier n'est réservé qu'à l'usage exclusif des polices de cantons et du Corps des gardes-frontière.

La conservation des fausses pièces est aussi problématique. Le faux document est conservé uniquement si des accusations sont portées, la pièce étant donc gardée comme éventuel élément de preuve. Autrement, et après ce processus, la majorité des faux documents sont détruits. Ceci empêche évidemment d'étudier ces faux documents et d'acquérir de l'information pertinente sur ce type de fraude.

L'étude des faux permis de conduire est pertinente pour diverses raisons. Selon la figure 1.5, ces pièces d'identité sont très populaires sur la vente en ligne et somme toute abordables (allant d'une dizaine à quelques centaines de dollars pour les permis de conduire canadiens (Bellido, 2015)). Selon quelques études, les faux permis canadiens sont particulièrement prisés sur ces sites (Bellido, 2015; Mireault, 2016). D'après Naudin (2005), les permis de conduire constituent la majorité des cas de fraudes documentaires en Amérique du Nord. Les permis de conduire représentent une pièce d'identité commune dans tous les pays pouvant être plus ou moins sécurisée et donc, plus ou moins difficile à reproduire ou altérer. Ainsi, elle peut par la suite donner facilement accès à d'autres documents officiels, tels que la carte d'assurance sociale ou le passeport, qui est quant à lui beaucoup plus ardu à reproduire. À nouveau, il faut aussi garder à l'esprit la dimension plurale de cette fraude, dont la finalité est souvent axée sur des crimes importants (trafic de stupéfiants, d'êtres humains, d'armes, terrorisme, etc.). Il semble donc primordial d'acquérir des données sur ces fausses pièces afin de mieux comprendre le phénomène. Il pourrait ainsi être possible d'émettre aux autorités des recommandations sur des mesures envisageables pour contribuer à la lutte contre les fausses pièces d'identité et par le fait même, aider à comprendre une panoplie d'autres formes de criminalité.

1.4 Les documents polymériques

Afin de mieux comprendre la stratégie de profilage chimique choisie, il est important de définir quelque peu l'objet des analyses chimiques : la matrice polymérique.

1.4.1 Les plastiques : polymères synthétiques

Il est difficile aujourd'hui d'imaginer un monde sans matière plastique. Les plastiques représentent une classe de matériau indispensable à de nombreuses industries. La production mondiale de matières plastiques ne fait qu'augmenter depuis leur commercialisation durant les années 50, atteignant un sommet de 322 millions de tonnes de plastique produit en 2015 (Figure 1.9) (Statista, 2017).

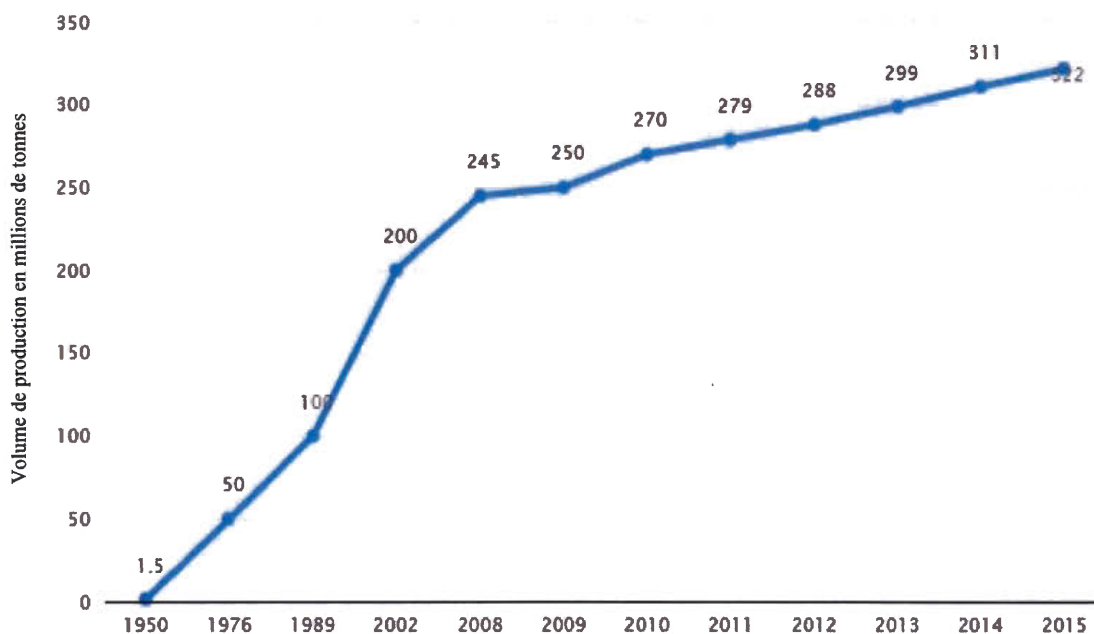


Figure 1.9 - Estimation de la production mondiale de plastique à travers les années (en million de tonnes). Graphique tiré de Statista, 2017.

Cependant, les polymères ont toujours été présents autour de nous. À la base, il existe des polymères naturels, tels que la soie, la chitine des carapaces de crustacés ou encore l'ivoire. Pendant les années 1800, les polymères naturels ont commencé à être modifiés chimiquement pour produire de nouveaux matériaux. Au milieu du 19^e siècle, un explosif connu sous le nom de fulmicoton (aujourd'hui nitrocellulose) est obtenu par traitement du coton avec de l'acide nitrique et sulfurique (Fontanille et Gnanou, 2014). Le caoutchouc vulcanisé a aussi été découvert à la même époque, où l'ajout de sulfure au caoutchouc permet d'éliminer ses propriétés collantes, ce qui a été ensuite exploité pour fabriquer divers objets comme les pneus automobiles. Les premiers polymères complètement synthétiques sont apparus au début du 20^e siècle, avec la synthèse du *Bakelite*. Utilisé à l'origine pour la confection d'objets divers tels que les téléphones et les bijoux, ce plastique a été obtenu par réaction de condensation du phénol avec le formaldéhyde (Carragher, 2013). Dès lors, le 20^e siècle amène la découverte et la synthèse de plusieurs dizaines de plastiques différents. L'industrie tend aujourd'hui à orienter la recherche vers la production de bioplastiques, où une partie ou la totalité des matières premières provient de ressources renouvelables (Schott, Rosato et Rosato, 2010).

D'un point de vue chimique, les plastiques sont des macromolécules faisant partie de la famille des polymères. De manière simplifiée, un polymère peut être défini comme une chaîne constituée d'unités répétitives, où une unité est en fait une petite molécule constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ces unités, aussi appelées monomères, sont liées ensemble par des liaisons covalentes pendant le processus de polymérisation. La structure finale est de longues chaînes au squelette carboné, avec les hydrogènes et groupements fonctionnels normalement en périphérie. Certains polymères ne sont constitués que de carbones et d'hydrogènes comme le polypropylène, polybutylène, polystyrène, etc., alors que d'autres vont aussi posséder des groupements fonctionnels. Le polycarbonate possède de l'oxygène, le polychlorure de vinyle comporte des atomes de chlore, alors que de l'azote entre dans la composition du nylon. La figure 1.10 présente la structure chimique de polymères communs.

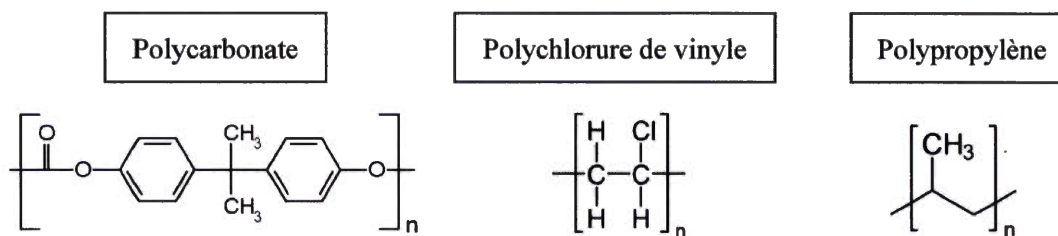


Figure 1.10 - Structures chimiques de divers polymères communs.

Les polymères sont divisés en deux classes principales. Une grande majorité est définie comme des thermoplastiques. Ces polymères peuvent être chauffés et remodelés, facilitant ainsi la mise en forme et la réutilisation. D'autres sont définis comme thermodurcissables, étant plutôt dégradés à la chaleur. Cette classe caractérise des polymères typiquement plus rigides, en grande partie grâce à la structure moléculaire des chaînes polymériques en un réseau tridimensionnel. Ce type d'arrangement moléculaire fait en sorte que ces polymères ne peuvent être remodelés à la chaleur (Carraher, 2013). Les thermodurcissables ne sont pas privilégiés dans la production de cartes plastiques de par leur grande rigidité. Ceci diminuerait évidemment la flexibilité de la carte, mais aussi la variété des éléments de sécurité pouvant être utilisés. Les thermoplastiques sont donc privilégiés pour la production de cartes plastiques. De par leur nature, les couches plastiques des cartes peuvent être travaillées avec un apport de chaleur, permettant dans certains cas de délaminer les couches de protection, facilitant ainsi les falsifications.

Pour les thermoplastiques, l'arrangement des chaînes moléculaires peut se comparer à un entremêlement de longues nouilles. Si ces nouilles sont aléatoirement disposées, la structure du polymère est qualifiée d'amorphe. Un polymère 100 % amorphe a la propriété d'être transparent (Carraher, 2013). C'est ce qui est possible d'observer sur les couches de laminage externes des cartes d'identité. Un plastique plus opaque peut indiquer la présence de différentes structures internes qui reflètent différemment la lumière visible et donnent alors une teinte plus blanchâtre. Ces polymères possèdent alors certaines zones dites cristallines, où les chaînes moléculaires sont arrangées en un motif reproductible (Figure 1.11). Le degré de cristallinité des thermoplastiques se

contrôle lors de la synthèse de ces polymères, où, par exemple, un refroidissement lent peut mener à une augmentation du pourcentage de zones cristallines. Plus le degré de cristallinité augmente, plus le polymère est opaque et dur (Carraher, 2013; Fontanille et Gnanou, 2014).

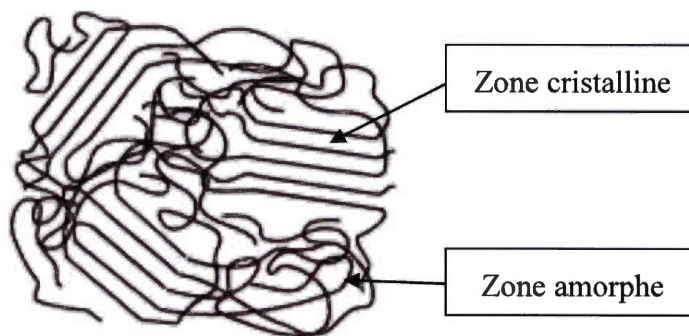


Figure 1.11 – Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin. Source : Textile Innovation Knowledge Platform, s.d.

Les polymères représentent une catégorie de matériaux importante vu leurs nombreuses propriétés intéressantes pour les industries : ils sont pour la plupart légers, malléables pour la production de divers objets, de bons isolants thermiques et électriques, plutôt bons marchés à produire, etc. (Carraher, 2013; Fontanille et Gnanou, 2014). Mais ce qui rend les polymères synthétiques très avantageux, c'est la possibilité de modifier leurs propriétés physico-chimiques lors de leurs synthèse et production, soit en modifiant les macromolécules, en combinant différents polymères ou en ajoutant des additifs lors de leur synthèse ou de leur mise en forme. Ces additifs, attestant de la méthode de fabrication propre à un polymère, peuvent aussi permettre de différencier les plastiques les uns des autres.

1.4.2 Les additifs : ingrédients de la recette de fabrication des polymères

C'est grâce aux additifs si la popularité des matières plastiques a pris un essor mondial (Pritchard, 1998). Au tout début, la mise en forme des plastiques pouvait être ardue et offrait souvent des produits peu durables. Aujourd'hui, si les plastiques ont réussi à remplacer divers matériaux dans la confection de pièces automobiles, de matériaux de construction ou d'équipements médicaux, c'est parce que ces objets ne sont pas faits que de polymères. Sans les additifs ajoutés aux polymères lors de leur fabrication, il serait impossible d'obtenir des plastiques flexibles, résistants aux impacts, aux rayons du soleil ou à la dégradation bactérienne (Bolgar *et al.*, 2016; Crompton, 2007; Subramanian, 2013). Pour illustrer l'utilité de ces composés, deux exemples sont utilisés dans les paragraphes suivants.

ANTIOXYDANTS ET STABILISATEURS

La plupart des plastiques doivent être mis en forme à des températures élevées (au-delà de 180°C). Un apport important de chaleur peut contribuer à affaiblir le plastique ou encore dégrader sa couleur. L'utilisation d'antioxydants permet d'éviter ces effets. Les stabilisateurs vont quant à eux empêcher un plastique de se décomposer, comme le PVC qui est sensible aux hautes températures (Fink, 2010).

LUBRIFIANTS

La plupart des polymères sont mis en forme en fondant des poudres ou granules de polymères dans un tube chauffé. Le contenu fondu est ensuite poussé dans un orifice pendant le processus d'extrusion, ou encore injecté dans un moule. Chaque plastique possède ses propres propriétés physico-chimiques, telles que sa viscosité et sa résistance à la chaleur et l'oxydation. Ces propriétés peuvent être améliorées à l'aide d'additifs pour aider à la mise en forme des plastiques. Le PVC est un plastique qui devient très visqueux et collant lorsque fondu. Les lubrifiants aident à mettre en forme le PVC en réduisant la viscosité de ce dernier. Ces additifs forment un film entre le polymère fondu et le moule, tout en lubrifiant les particules de polymère pour éviter leur adhérence. Ainsi, une plus grande possibilité de formes peut être achevée et la température de mise

en forme peut être diminuée, ce qui économise de l'énergie et réduit les risques de dégradation thermique (Murphy, 2001).

La liste suivante est non-exhaustive, mais offre une description sommaire de quelques classes majeures d'additifs (tableau 1.1).

Classe d'additif	Rôle	Exemples
<i>Agent antiblocage</i>	Prévient les films plastiques de coller ensemble	Amide d'acide gras (Erucamide, Oléamide)
<i>Agent mouillant</i>	Additifs qui humectent un substrat solide (comme un agent de remplissage) pour le distribuer uniformément dans la matrice polymérique.	Les esters de sorbitane (Atmer™ 104)
<i>Agent de remplissage</i>	Particules ajoutées pour changer les propriétés physiques du plastique (résistance aux chocs, etc.) ou pour diminuer le coût de production.	CaCO ₃ , BaSO ₄
<i>Antioxydant</i>	Empêche la dégradation des plastiques par réaction radicalaire avec l'oxygène de l'air pendant et après la mise en forme.	Irganox, BHT
<i>Azurant optique</i>	Substances organiques fluorescentes pour corriger la décoloration ou augmenter la blancheur. Ils absorbent le rayonnement UV et l'émettent dans le visible.	Distyrylbiphényle, Tinopal®
<i>Colorant</i>	Donner une couleur au polymère. Soit des pigments solides insolubles dans le polymère ou des colorants organiques solubles.	Colorants avec groupe azo (-N=N-), solvants: rouge 24, jaune 72
<i>Lubrifiant</i>	Réduit la viscosité de polymère fondu, empêche l'adhérence au moule lors du traitement.	Stéarate de calcium, glycérol
<i>Plastifiant</i>	Additif utilisé pour disperser les molécules du polymère en abaissant sa température de fusion afin de faciliter leur mouvement et mener à une plus grande flexibilité.	Phtalates
<i>Stabilisant thermique</i>	Prévient la dégradation thermique, même en absence d'oxygène, pendant le traitement.	Irgafos 168
<i>Stabilisant UV</i>	Réduire ou éliminer des réactions induites par rayons UV pouvant entraîner la dégradation du polymère à l'extérieur.	Amines (hindered amine light stabilizer HALS), les Tinuvin
<i>Retardateur de flamme</i>	Prévenir ou diminuer la combustion.	Produits bromés, Saytex 8010

Tableau 1.1- Quelques classes principales d'additifs employés dans la production des polymères avec leur fonction principale. Sources : AccuStandard, 2013; Fink, 2010; Murphy, 2001

Les additifs employés dans la fabrication de résine plastique dépendent grandement de la nature du plastique et de l'objet à mettre en forme, ainsi que des propriétés qui doivent lui être conférées (Bolgar *et al.*, 2016; Crompton, 2007; Murphy, 2001). Chaque classe possède aussi un nombre élevé de composés possibles et la recherche ne cesse de développer de nouveaux additifs pour la plupart brevetés. Bien que la littérature ne relate pas les additifs employés dans la fabrication des cartes plastiques en général, et que leurs recettes de fabrication restent secrètes, il est possible d'imaginer quelques classes d'additifs retrouvées dans les cartes plastiques selon leur fonction propre, telles que les antioxydants, stabilisateurs UV, ou azurants optiques (exemples de composés au tableau 1.1).

1.4.3 La complexité de l'analyse des additifs

L'analyse des additifs provenant de matrices polymériques peut rapidement devenir très complexe. En premier lieu, il faut considérer que les additifs se retrouvent dans une matrice polymérique plus ou moins soluble. Ce facteur apporte une limitation certaine au niveau du choix des méthodes analytiques pouvant être appliquées à l'échantillon si la séparation des additifs de la matrice est nécessaire. De plus, toute extraction impliquant des matières plastiques est sujette à des contaminations de polymères de faible poids moléculaire (oligomères), ce qui peut interférer avec les analyses subséquentes (Bart, 2005).

Certains types d'additifs peuvent aussi être plus ou moins stables avec le temps et les additifs en général sont présents en de faibles concentrations dans la matrice. Ces deux autres facteurs apportent aussi des difficultés lorsque la quantification des composés est envisagée. Par exemple, le rôle des antioxydants est de préserver la matrice de dégradations liées à une exposition à la chaleur ou à la lumière. Ceci implique que ces additifs subissent des transformations en remplissant leur rôle et peuvent former des produits de décomposition complexes (Bolgar *et al.*, 2016). L'interprétation de leur analyse n'en devient que plus compliquée. Considérant aussi que les additifs sont présents en si faible quantité, une dégradation de composés peut alors amener à des variations considérables. De plus, certains additifs pourraient être stables dans le

polymère, mais plus facilement exposés à une dégradation suite à leur extraction de la matrice principale. Dans cette optique, il peut être convenable d'analyser sans délai les extraits. Si la conservation est inévitable, certaines précautions doivent être prises, telles que l'entreposage dans le noir, au froid ou sous atmosphère d'azote afin d'éviter le contact à l'oxygène, à la lumière ou la chaleur pour préserver l'intégrité des composés labiles (Bolgar *et al.*, 2016; Crompton, 2007).

D'autres facteurs compliquant l'interprétation des analyses d'additifs sont liés à la grande variété d'additifs employés dans la synthèse des polymères et la confection d'objets en plastique. Divers types d'additifs peuvent être présents en même temps dans la formulation d'un même polymère, soit des plastifiants, des stabilisateurs UV, des agents lubrifiants, différents antioxydants, etc. Enfin, la manière dont l'objet est mis en forme et le vieillissement du plastique peuvent constituer d'autres sources de dégradation, donc de variation des additifs analysés. Par exemple, un additif peut subir une dégradation thermique pendant le processus de mise en forme de l'objet et aussi être dégradé par une autre voie, influencée par l'exposition à la lumière, pendant l'analyse chimique (Bolgar *et al.*, 2016).

Cependant, dans l'optique de profilage chimique, les additifs représentent une option intéressante. Leur grande variété pourrait permettre de différencier les polymères sur la base de leur recette de fabrication. Les difficultés mises en évidence pour l'analyse des additifs de matrices polymériques permettent par contre de conclure qu'il n'est pas réaliste d'opter pour une stratégie d'analyse exhaustive de tous les additifs pouvant être contenus dans les cartes plastiques. Afin de s'assurer d'obtenir des profils chimiques reproductibles et comparables, il peut être intéressant d'opter pour l'analyse de composés chimiquement stables, qui auront moins la chance de se dégrader.

CHAPITRE II

AXE DE RECHERCHE ET OBJECTIFS

En 2002, le Bureau du Cabinet du Royaume-Uni affirme qu'« une carte d'identité est aussi sûre que les processus utilisés pour la délivrer et les stratégies utilisées contre la contrefaçon et le vol. » (UK Cabinet Office, 2002). Ceci reflète bien le contexte dans lequel la majorité des travaux de recherche entourant les documents d'identité sont conduits. Plusieurs chercheurs et auteurs reconnaissent l'utilisation de faux documents d'identité comme un problème important de sécurité et proposent différentes stratégies pour combattre la contrefaçon et la falsification des documents : on discute parfois du rôle de l'autorité émettrice des pièces d'identité ou des niveaux d'examins et d'observations des documents (Trubshoe et McGinn, 2013). Mais la majorité des publications et recommandations portent cependant sur de nouveaux éléments et technologies pour mieux sécuriser les documents ou de meilleures techniques pour discerner les documents authentiques des faux (Brandão *et al.*, 2016; Dasarathy, 2013; de Almeida, Correa, Rocha, Scafì et Poppi, 2013; Janucki et Owsik, 2003; Raza et Saha, 2013; Romão *et al.*, 2012; Schmidt *et al.*, 2015; Sugawara, Nakanishi, Itoh et Yatagai, 2010; Sugawara, 2014; Zięba-Palus et Trzcińska, 2011).

En 2010, l'UNODC souligne cependant que bien que l'analyse forensique des documents soit utile pour guider et supporter les affaires criminelles, il existe un potentiel certain de générer des données utiles qui, une fois compilées et analysées, peuvent contribuer à fournir du renseignement. L'organisme complète en stipulant que le renseignement, qui permettrait entre autres de suivre des tendances ou menaces, peut

aussi mener à établir des stratégies de prévention (United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), 2010). Il n'y a cependant pas encore de recommandations claires pour l'obtention et la gestion de ces données.

Il faut attendre les premiers travaux publiés par Baechler en 2011 qui introduisent une nouvelle méthode pour générer du renseignement criminalistique⁴ : le profilage visuel des faux documents d'identité (Baechler *et al.*, 2011). En 2013, un recensement de la littérature effectué par Interpol souligne brièvement l'apport de cette recherche, parmi une vingtaine d'articles portant sur l'amélioration de la sécurisation des documents (Interpol, 2013). Trois ans plus tard, Interpol souligne une augmentation des publications reliées à la sécurité des documents avec 35 références sur le sujet. Du lot, trois références seulement se rapportent à l'étude des faux documents dans un but de renseignement forensique (Interpol, 2016). Depuis, Baechler a développé cette méthode et présenté la pertinence du profilage visuel des faux documents (Baechler *et al.*, 2015a; Baechler, 2015; Baechler *et al.*, 2013; Baechler *et al.*, 2012; Baechler *et al.*, 2015b; Morelato *et al.*, 2014). Ce chapitre a donc pour but de présenter la stratégie de profilage de faux documents d'identité employée dans ce projet, qui s'inspire grandement du profilage visuel des faux documents, tout en mettant en avant la dimension chimique. Le principe derrière les travaux de Baechler est introduit, pour ensuite discuter des prémisses et objectifs de cette recherche.

2.1 Le profilage des faux documents d'identité : une méthode au profit de la criminalistique

Le projet de maîtrise a été mis en place dans l'optique de développer un outil, par l'entremise de la chimie, pour étudier et obtenir des données objectives sur les fausses pièces d'identité. La méthodologie développée, qui se réfère au profilage chimique, se base sur le concept déjà existant de profilage chimique des stupéfiants et de profilage

⁴ Dans ce travail, renseignement criminalistique et forensique sont synonymes.

visuel des faux documents d'identité (Baechler, 2015; Guéniat et Esseiva, 2005; Morelato *et al.*, 2014).

Développé et implanté en Suisse, le principe du profilage visuel des faux documents repose sur l'hypothèse que chaque document est un vecteur de traces, témoins d'une recette de fabrication (Figure 2.1). En effet, chaque faussaire emploie une méthode de fabrication qui lui est propre lors de la création de sa fausse pièce. Tous les choix effectués, allant du type de substrat à la méthode d'impression, laissent des traces sur le document. Une fois le document saisi, ces traces peuvent être examinées et relevées. L'ensemble des traces propres à un document, dès lors qu'elles sont décrites et codifiées, est alors considéré comme le profil du document (Baechler, 2015). La figure 2.2 présente quelques éléments visuels pouvant faire partie du profil d'un document.

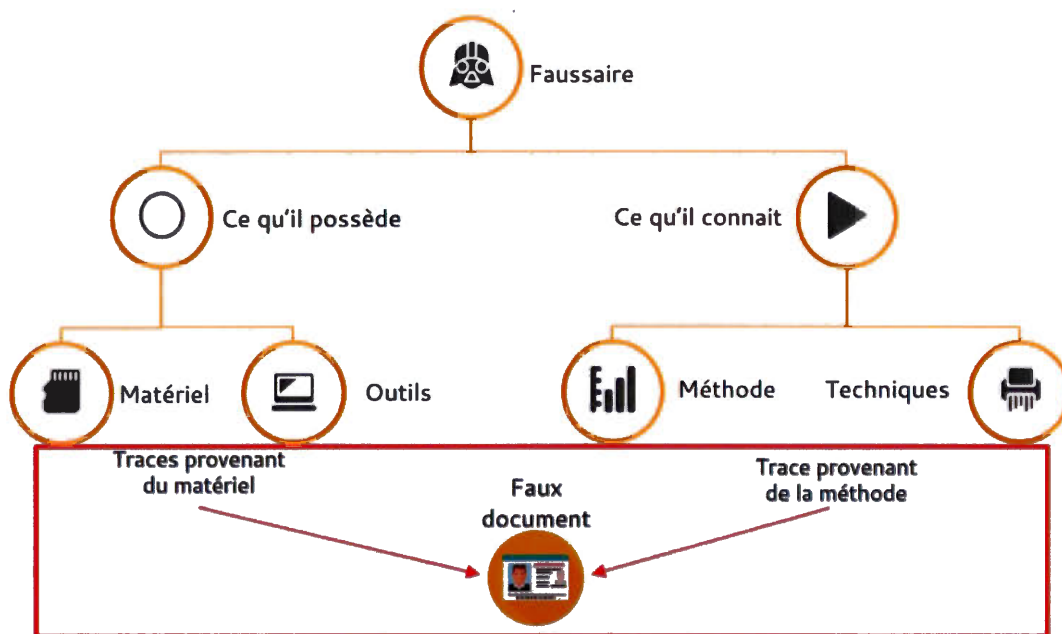


Figure 2.1 - Représentation schématique du principe de base du profilage : le faux document, vecteur de traces. Schéma reproduit de Baechler, 2015.



Figure 2.2 - Exemple de caractéristiques pouvant être attribuées au profil de la fausse carte. En haut de gauche à droite : Mode d'impression du titre, faute d'orthographe dans le texte, reproduction d'un élément de sécurité. En bas : élément de sécurité à l'encre UV.

Le classement systématique des profils dans une base de données et leur analyse chimiométrique peuvent ensuite permettre la comparaison des profils entre eux pour détecter des liens (Figure 2.3). Les liens, créés sur la base de profils similaires, permettent d'inférer dans un premier temps que les documents liés ont été produits avec le même modus operandi. Éventuellement, et avec d'autres données d'enquête, l'inférence d'une source commune (que ce soit un individu ou une organisation) peut aussi être envisagée. L'analyse de ces liens permet donc de générer un renseignement criminalistique pertinent à la compréhension des phénomènes criminels (Baechler, 2015). Dans une recherche en Suisse, l'application du profilage visuel des faux documents d'identité a permis de démontrer le caractère organisé de cette forme de criminalité, en reliant de nombreux passeports portugais contrefaits sur la base de leur profil visuel. Ces résultats ont permis de mettre en lumière un réseau asiatique impliqué dans le trafic d'êtres humains, ayant été actif en Suisse pendant quatre ans sans être détecté (Baechler, 2017). Le renseignement forensique généré offre donc la possibilité de mieux comprendre les phénomènes criminels, de déterminer où concentrer les efforts des forces de l'ordre en découvrant les plus gros réseaux organisés, tout en facilitant la veille des tendances et évolution dans les techniques liées à la fraude des documents d'identité.

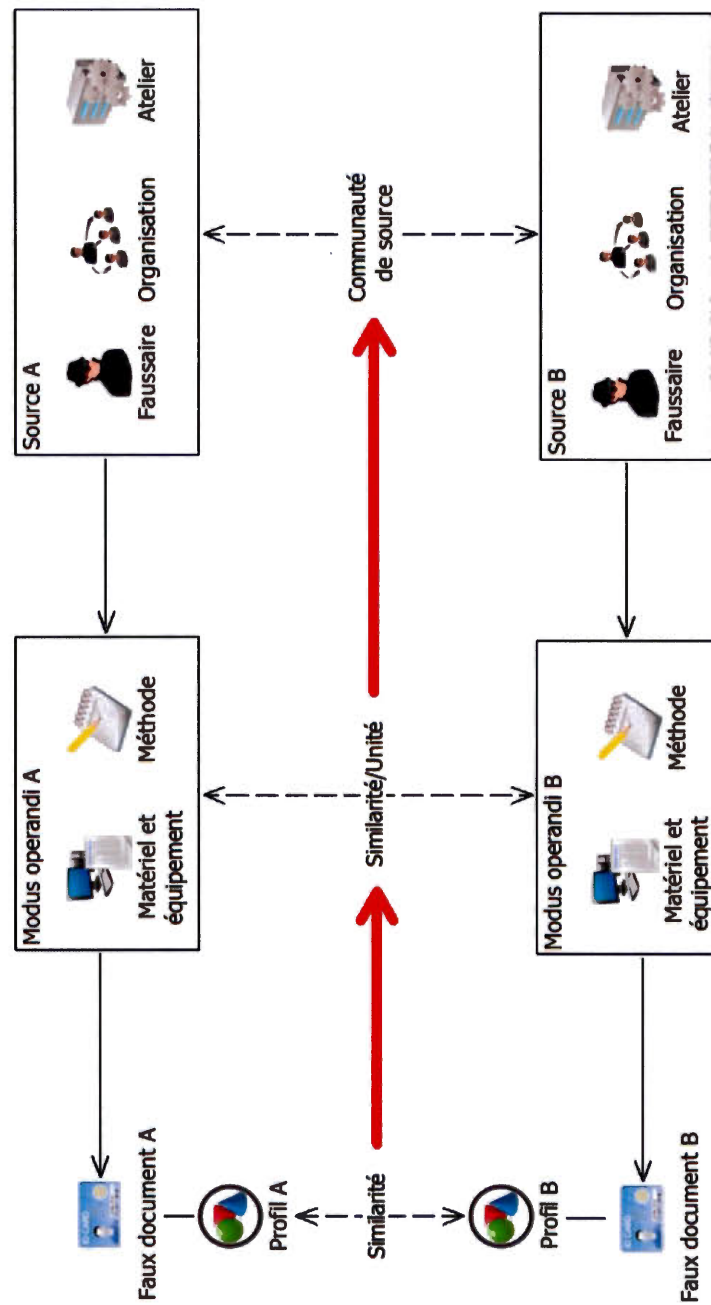


Figure 2.3 - Schéma représentant les inférences possibles à faire sur la base de profils similaires : inférence de modus operandi similaires et de sources communes. Source : Baechler, 2015.

L'intérêt de développer une méthodologie de profilage chimique des faux documents d'identité réside dans la possibilité de compléter le profilage visuel. Se basant sur les caractéristiques optiques des documents, ce type de profilage est optimal lorsque des documents de même nature sont comparés entre eux. En effet, il est difficile d'imaginer comparer les profils visuels d'un permis de conduire avec celui d'un passeport puisque les caractéristiques de ces deux documents sont différentes. Dans son travail de thèse, Baechler (2015) a tenté l'expérience en confrontant les profils visuels de documents de différents types. Dans les conditions de l'étude, les résultats démontrent de manière générale que le profilage visuel ne parvient pas à séparer de manière efficace les documents de même ou de différentes sources. Pour effectuer la comparaison, les caractéristiques constituant le profil visuel de chaque document ont été réduites à celles qui pouvaient être comparées dans les divers documents. Il est possible que le fait d'utiliser un nombre plus faible d'attributs pour décrire les profils les ait rendus moins discriminants.

Avec le profilage chimique, il est possible d'envisager une détection de liens entre documents de différents types. En effet, en optant pour une stratégie d'analyse du substrat polymérique, des permis de conduire de différentes natures pourraient être liés par le fait que les faussaires s'approvisionneraient à la même source de cartes plastiques vierges. Cette hypothèse est probable en considérant la fabrication des supports vierges par les compagnies de plastique (Figure 2.4). S'il est peu probable que le faussaire produise lui-même le substrat de plastique pour créer ses faux documents, ce dernier s'approvisionne sans doute à un commerçant offrant des supports plastiques vierges. Chaque fabricant de plastique utilise une recette de fabrication, où il choisit entre différentes techniques de production, types de plastique et ingrédients. Il existe une panoplie de polymères possibles dans la fabrication de cartes plastiques (PET, PVC, PVAc, PC, Teslin, etc.) ainsi que des milliers d'additifs, ces ingrédients ajoutés au plastique pour lui conférer diverses propriétés. Les recettes de chaque fabrication sont des secrets bien gardés pour rester compétitifs dans le milieu et ainsi, il est possible de croire que chaque recette est propre à son producteur.

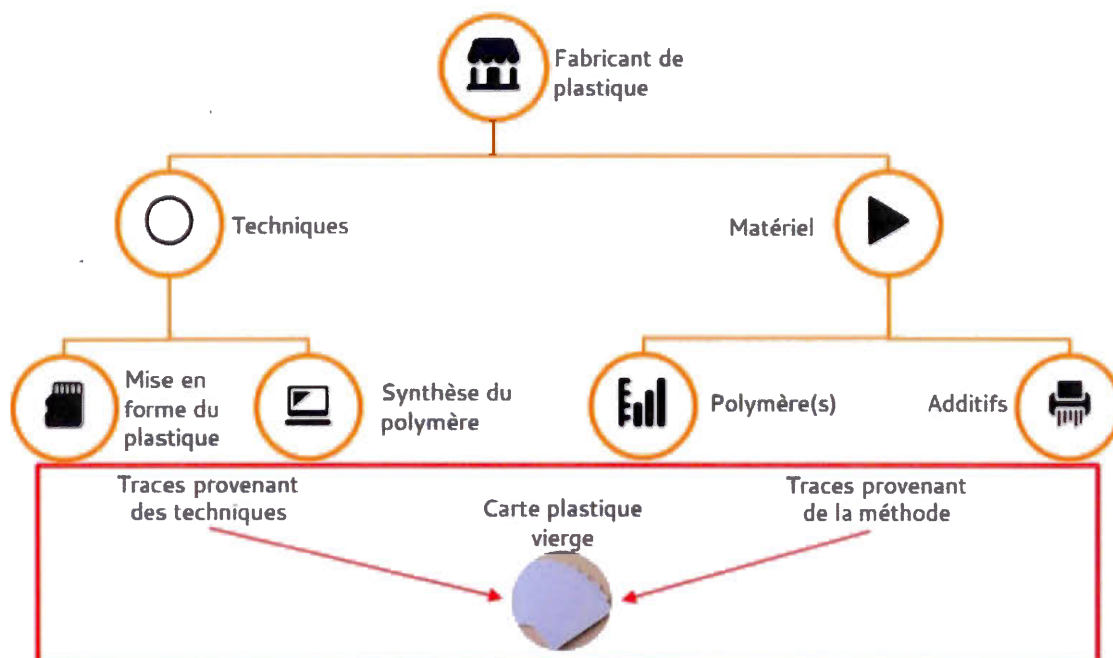


Figure 2.4 - Représentation schématique de la carte plastique vierge comme vecteur de traces.
 Inspirée de Baechler, 2015.

Chaque carte plastique devrait donc contenir des traces (additifs), témoins de la recette de fabrication du producteur de plastique. La stratégie employée dans ce projet repose donc sur l'analyse chimique des substrats polymériques de cartes d'identité, afin de déterminer le profil chimique de chaque document sur la base des additifs présents dans le plastique des cartes. La mise en évidence de liens entre documents de profils chimiques similaires pourrait avoir le potentiel de découvrir des voies de distribution des faux documents, des sources d'approvisionnement de cartes plastiques vierges ou encore mettre à jour des organisations prolifiques et polyvalentes possédant l'expertise, les connaissances et les ressources pour fabriquer de faux documents de plusieurs types.

2.2 Objectifs et prémisses

L'élaboration de ce projet de maîtrise s'est construite autour de quatre prémisses distinctes :

1. Chaque procédé industriel de fabrication de polymère possède sa signature propre, en raison de la nature et quantité des additifs ajoutés au polymère, facteurs dépendant du type de polymère employé ;
2. Les fabricants de polymères respectent des critères de qualité rigoureux quant à la production de leur produit, ce qui limite l'intravariabilité qualitative et quantitative des composants entrant dans leur synthèse ;
3. Aussi, il est considéré que les supports polymériques employés dans la fabrication de documents d'identité officiels ne sont pas facilement accessibles au grand public ;
4. La nature même du polymère ne suffit pas toujours à discriminer une contrefaçon d'une autre, pour un même type de document.

La prémisses 1 est à la base du principe de profil chimique associé à chaque document polymérique. Bien que l'accès aux recettes de fabrication des différentes cartes plastiques ne soit pas possible, la variété de polymères, de techniques de production et d'additifs permet d'émettre cette prémisses. Ainsi, deux plastiques provenant de fabricants distincts, même si ce plastique est de même nature, devraient présenter des profils chimiques différenciables.

Puisqu'il existe de nombreuses normes officielles à respecter dans la production de polymères ainsi que dans la fabrication de documents d'identité officiels (International Organization for Standardization, 2014, 2016, 2017), la prémisses 2 soutient l'idée que l'analyse chimique de plusieurs pièces du même type devrait offrir des profils chimiques

similaires. Les cartes sont aussi des produits de masse qui ont donc vocation à partager les mêmes caractéristiques matérielles sur de grandes productions ou de grands tirages.

La prémisses 3 stipule que le matériel employé dans la fabrication de pièces d'identité officielles est sécurisé et particulier, de manière à ne pas être disponible au grand public. Les profils chimiques de documents authentiques devraient donc être différents de ceux des documents frauduleux.

La prémisses 4 sous-tend que l'identification du polymère seule ne représente pas une voie assez discriminante, appelant à la nécessité d'opter pour une stratégie d'analyse des additifs qui reflètent de manière plus complète la recette de fabrication du substrat polymérique.

Outre ces prémisses, une précision quant aux types de faux documents étudiés doit être apportée. Le présent sujet s'intéresse exclusivement aux contrefaçons. Une altération d'un document authentique dans un but de falsification ou l'utilisation de faux en blanc⁵ ne devrait pas modifier la composition du polymère. En ce sens, un profil chimique identique des polymères des documents authentiques pourrait être obtenu, limitant l'utilité d'une telle analyse pour ces types de faux documents.

Une distinction terminologique doit aussi être soulignée. Dans ce travail, les documents faisant partie des jeux de données obtenus sont décrits comme des spécimens. Contrairement à ce que la recherche traditionnelle a l'habitude d'étudier, les pièces obtenues ne représentent pas des échantillons. Selon Margot (2014), un échantillon est «un choix statistique, conscient, qui doit permettre de raisonner sur sa représentativité

⁵ Document à l'origine authentique mais non finalisé par l'autorité officielle sur lequel est intervenu un faussaire pour y apporter une ou plusieurs modifications, généralement dans le but de le finaliser (Baechler, 2015).

par rapport à la source dont il provient, en déterminant l'intravariabilité de sa composition.» Or, en criminalistique, la plupart des traces à l'étude représentent des spécimens uniques, imparfaits et souvent incomplets. L'utilisation du terme « spécimen » permet de retenir le caractère accidentel et aléatoire et d'enlever l'illusion du choix possible face aux traces en question (Margot, 2014). Les documents à l'étude dans ce projet n'ont pas été choisis de manière contrôlée. Ils ont plutôt été produits, utilisés, saisis et conservés dans des conditions totalement hors de notre contrôle avant d'être acheminés au laboratoire et représentent en ce sens des spécimens.

Considérant ces prémisses et précisions, les objectifs suivants ont été définis :

1. Mettre en place un protocole complet d'analyse chimique des polymères de cartes d'identité, basé sur les additifs d'intérêt pour différencier et associer des contrefaçons ;
2. Analyser l'intravariabilité des additifs cibles entre les documents authentiques de même provenance ;
3. Analyser la présence et l'intra et l'intervariabilité⁶ des additifs cibles au niveau de faux documents de sources communes ou différentes ; à défaut de matériel de référence dont l'origine est connue, analyser la présence et l'étendue de la variabilité des additifs cibles sur différents jeux de faux documents d'origine inconnue ;
4. En inférer l'intervariabilité et les éventuelles disparités systématiques entre documents frauduleux et authentiques ;
5. Identifier les limitations et le potentiel d'une méthode d'analyse chimique des faux documents d'identité à des fins de profilage.

⁶ L'intravariabilité des additifs (nature et quantité) est considérée selon leur distribution homogène ou non à l'intérieur d'une même carte. L'intervariabilité peut être évaluée en comparant les analyses provenant de différentes cartes.

CHAPITRE III

CADRE THÉORIQUE DES ANALYSES CHIMIQUES

La chimie est souvent utilisée dans l'analyse de document de tout genre. La littérature relate de nombreuses techniques chromatographiques, spectrométriques ou spectroscopiques appliquées généralement à l'analyse du papier ou des encres/toners pour caractériser ses composantes et distinguer les documents frauduleux des authentiques (Braz *et al.*, 2013; Causin *et al.*, 2010, 2012; Fritz *et al.*, 2013; Król *et al.*, 2013; Raza et Saha, 2013; Takalo *et al.*, 2014; Zięba-Palus et Trzcińska, 2011). Peu de ces recherches s'intéressent aux composantes plastiques des documents, à l'exception de quelques études sur les billets de banque contrefaits (de Almeida *et al.*, 2013; Prime et Solomon, 2010). En somme, aucune publication dédiée à l'analyse des additifs des plastiques de pièces d'identité n'a été trouvée.

Toutefois, l'analyse des additifs dans diverses matrices polymériques a fait l'objet de multiples recherches. Ce sujet revêt un grand intérêt, notamment au niveau des composantes médicales et des emballages alimentaires, afin de s'assurer que des additifs toxiques ne s'échappent pas du plastique (Bignardi *et al.*, 2014; Block *et al.*, 2006; Buchberger et Stiftinger, 2012; Himmelsbach *et al.*, 2009; Pouech *et al.*, 2014; Woodman, 2003). Il est vrai que dans ce type d'études, la nature des additifs à analyser est généralement connue et la matrice polymérique est normalement moins complexe que pour la composition multicouche d'une carte plastique. Malgré tout, en l'absence de référence accessible pour l'analyse chimique des cartes plastiques, cette littérature a

permis d'adapter certaines techniques pour bâtir un protocole dédié au profilage chimique des pièces d'identité.

Dans un souci de respect du secret industriel et de sécurité quant à la composition des documents, une caractérisation exhaustive des supports polymériques n'est pas envisagée. La méthode analytique qui a été développée se concentre plutôt sur l'analyse des classes générales de polymères, des additifs ajoutés au polymère ainsi qu'à la caractérisation de composés (additifs) ciblés. Cette perspective a permis de développer un protocole en quatre étapes principales, dans l'ordre suivant :

1. Identification de la classe de(s) polymère(s) du support par spectroscopie infrarouge (IR).
2. Extraction des additifs par dissolution d'échantillons du support polymérique, suivie d'une précipitation du polymère.
3. Analyse en chromatographie à haute performance couplée au spectromètre de masse quadripôle/temps de vol (HPLC-QToF) des extraits.
4. Traitement chimiométrique des données chimiques.

Les prochaines sections présentent donc le cadre théorique derrière chaque technique utilisée afin de comprendre les motifs qui ont dirigé ces choix. Les détails du protocole chimique complet mis au point seront présentés au chapitre suivant (chapitre 4).

3.1 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge se base sur l'interaction entre la matière et un rayonnement infrarouge. Lorsque les molécules absorbent un faisceau infrarouge, l'amplitude des vibrations des liaisons chimiques à l'intérieur des molécules augmente. Les rayonnements infrarouges sont dits peu énergétiques (2-12 kcal/mol), mais cette énergie est suffisante pour exciter des liaisons covalentes d'un état vibrationnel à un autre. Les liens chimiques sont caractérisés par leur bande d'absorption qui est propre à chaque liaison. La spectroscopie infrarouge permet donc de déduire les groupements fonctionnels de molécules en mesurant les transitions vibrationnelles ou rotationnelles induites par le rayonnement infrarouge (Skoog, West et Holler, 1997).

Un spectre IR est principalement composé de quatre grandes régions (Clayden, Greeves, Warren et Wothers, 2003):

3800 – 2700 cm^{-1} : liaisons impliquant des hydrogènes. Pics d'intensités variables représentant les vibrations d'élongation de liaisons fortes O-H, N-H, C-H.

2300 – 2000 cm^{-1} : liaisons triples. Pics de faible intensité des vibrations d'élongation de groupements alcyne, cyano ou nitrile ($\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$).

1900 – 1500 cm^{-1} : liaisons doubles. Pics intenses liés aux vibrations d'élongation ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

1500 – 600 cm^{-1} : liaisons simples. Région du spectre très variable et individualisante avec beaucoup de pics (élongation et déformation) plus difficiles à interpréter.

La figure suivante présente un exemple de spectre IR typique :

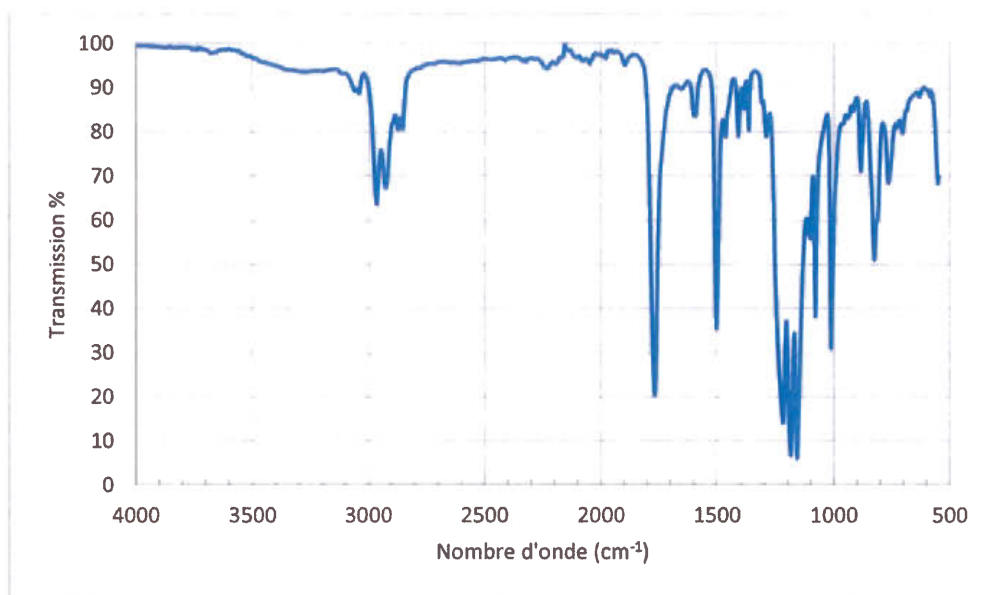


Figure 3.1 - Exemple d'un spectre infrarouge d'une carte en polycarbonate obtenu par FTIR-ATR.

Bien qu'il existe différents types de spectroscopie IR, c'est la technique de FTIR-ATR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier – Réflectance totale atténuée) qui a été utilisée pour procéder à l'identification des classes de polymères constituant les cartes plastiques. Cette technique d'analyse simple ne requiert pas de préparation spécifique des spécimens, permet une acquisition rapide des spectres IR et offre de bonnes indications sur la structure des molécules qui composent le ou les polymères des spécimens étudiés (Rouessac et Rouessac, 2007). Combinée avec une base de données de spectres de polymères de référence, cette technique représente une méthode efficace et facilement applicable pour une analyse qualitative.

3.2 Extraction des additifs

Vu la complexité des mélanges d'additifs et leur faible concentration dans la matrice polymérique, les méthodes d'analyse directe des additifs dans le polymère, telles que la spectroscopie UV ou IR, sont difficiles à mettre en œuvre (Carrott, Jones et Davidson, 1998; Pritchard, 1998). Par exemple, un spectre IR présentera majoritairement les pics caractéristiques du composé principal, soit le polymère. Il est donc possible de se tourner vers des méthodes d'extraction, qui permettent de séparer les additifs de la matrice dans le but de faciliter leurs identification et quantification possibles (Crompton, 2007). Les plus communes font intervenir des extractions avec solvant. Le principe général est simple : le polymère est en contact avec un solvant qui permet de dissoudre complètement le polymère ou encore, disperser les chaînes polymériques (faire gonfler le polymère et le ramollir). Ainsi, les additifs répartis à travers les chaînes moléculaires du polymère peuvent passer en solution. Un second solvant est ensuite utilisé pour faire précipiter le polymère, tout en gardant les additifs en solution. Le choix des solvants repose sur la nature même du plastique, mais aussi sur celle des additifs qui doivent être extraits (Crompton, 2007; Pritchard, 1998; Subramanian, 2013). Le tableau 3.1 offre quelques exemples de solvants rapportés dans la littérature pour procéder à ce type d'extraction.

<i>Type de polymère</i>	Solvants de dispersion du polymère	Solvants de précipitation du polymère
<i>PVC</i>	Tétrahydrofurane Éther diéthylique	Hexane
<i>Polystyrène</i>	Dichlorométhane	Isopropanol
<i>Polyuréthanes</i>	Diméthylformamide	Hexane
<i>Polycarbonates</i>	Dichlorométhane Chloroforme	Méthanol
<i>Polyoléfines (PE, PP)</i>	Toluène, Xylène Dichlorométhane Tétrachloroéthane	Méthanol Acétone
<i>PVAc</i>	Dichlorométhane	Méthanol Eau

Tableau 3.1 - Solvants utilisés pour disperser et précipiter les polymères. Sources : Bignardi *et al.*, 2014; Buchberger et Stiftinger, 2012; Crompton, 2007; Gillet, 2008; Jenke *et al.*, 2013

Un moyen de prévoir la solubilité d'un polymère dans un solvant est de comparer leur paramètre de solubilité (δ). Si la différence des paramètres de solubilité du polymère et du solvant est inférieure à 1, le polymère peut être considéré comme soluble (Carraher, 2013). Par exemple, le PVC possède un δ entre 8-11 approximativement¹. Le tableau 3.1 rapporte le tétrahydrofurane ($\delta = 9,0$) comme solvant pouvant solubiliser le PVC. Il est donc tout à fait possible que ce solvant soit en mesure de solubiliser certains produits en PVC (ex. : $\Delta\delta = 9,0$ (solvant) – 8,5 (PVC) = 0,5). Pour les solvants, le paramètre de solubilité peut être évalué à partir de l'énergie de vaporisation alors que pour les

¹ Le paramètre dépend de plusieurs facteurs : type de solvant utilisé et ses interactions, présence ou non de liens hydrogène possibles, l'arrangement moléculaire du polymère, les forces intermoléculaires des chaînes polymériques, etc. (Carraher, 2013)

polymères, des essais de gonflement ou de viscosité intrinsèque sont requis (Carraher, 2013; Saldivar-Guerra et Vivaldo-Lima, 2013). Les tableaux 3.2 et 3.3 présentent les paramètres de solubilité pour certains solvants et polymères.

1,2-Dichloroéthane	9,8	Cyclopentanone	10,4	<i>n</i> -Butanol	11,4
1,4-Dichlorobenzène	10,0	Cymène	8,2	<i>n</i> -Dodécane	7,8
2-Butoxyéthanol	9,5	Décaline	8,8	Néopentane	6,3
2-éthylbutanol	10,5	Dibutylphthalate	9,3	<i>n</i> -Heptane	7,4
2-éthylhexanol	9,5	Dichlorométhane	9,8	<i>n</i> -Hexane	7,3
2-propanol	11,5	Diéthylamine	8,0	<i>n</i> -Pentane	7,0
3-Méthylbutan-1-ol	10,0	Diéthylène glycol	12,1	<i>n</i> -Pentanol	10,9
3-méthylphénol	10,2	Diisobutylcétone	7,8	<i>n</i> -Propanol	11,9
4-chlorotoluène	8,8	Diméthylacétamide	10,8	<i>n</i> -Octane	7,6
Acétate de 3-méthylbutyle	7,8	Diméthylsulfoxyde	12,9	<i>n</i> -Octanol	10,3
Acétate de butyle	8,2	Diméthylformamide	12,0	Nitroéthane	11,1
Acétate de méthyle	9,6	Diméthylphthalate	10,7	Nitrométhane	12,7
Acétate d'éthyle	9,0	Dioxane	10,0	Pentylamine	8,7
Acétate d'isopropyle	8,4	Eau	23,4	Propoxypropane	7,8
Acétone	9,9	Éthanol	12,7	Propylène glycol	15,0
Acétonitrile	11,9	Éther de dichloroéthyle	9,8	Pyridine	10,6
Acide acétique	10,1	Éther diéthylique	7,4	Styrène	9,3
Aniline	10,3	Éther diisopropylique	6,9	Tétrachlorométhane	8,6
Benzène	9,2	Ethylène glycol	14,6	Tétrahydrofurane	9,0
Butanone	9,3	Glycérol	16,5	Tétrahydronaphtalène	9,5
Carbonate de propylene	13,3	Heptan-2-one	8,5	Tétraline	9,4
Carbonate d'éthylène	14,7	Méthanol	14,8	Toluène	8,9
Chlorobenzène	9,5	Méthylcyclohexane	7,82	Trichloroéthylène	9,2
Chloroforme	9,2	Méthyléthyle cétone	9,43	Turpentine	8,1
Cyclohexane	8,2	Méthylpropanoate	8,90	Xylène	8,8

Tableau 3.2 – Paramètres de solubilité δ (en $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) de solvants. Inspiré de AtomeR, s.d.; Carraher, 2013

Acétate de cellulose (CA)	10,0 – 14,5	Polyéthylène (PE)	7,7 – 8,2
Butadiène-acrylonitrile (Buna N)	8,7 – 9,3	Polyéthylène glycol (PEG ou PEO)	8,5 – 14,5
Caoutchouc naturel	8,1 – 8,5	Poly(éthyl éther de vinyle)	7,0 – 14,0
Cellulose	14,5 – 16,5	Polyisobutylène (PIB)	7,5 – 8,0
Nitrocellulose	8,0 – 14,5	Poly(méthacrylate de butyle) (PBMA)	7,4 – 11,2
Nylon-66	13,5 – 15,0	Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)	8,5 – 12,3
Poly(acétate de vinyle) (PVAc)	8,5 – 9,5	Polyméthacrylonitrile	10,6 – 11,0
Polyacrylate de butyle	7,0 – 12,5	Polystyrène (PS)	8,5 – 10,6
Polyacrylonitrile (PAN)	12,0 – 14,0	Poly(sulfure d'éthylène)	9,0 – 10,0
Poly(alcool vinylique) (PVA)	12,0 – 13,0	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	5,8 – 6,4
Poly(butyl éther de vinyle)	7,5 – 11,2	Poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)	9,3 – 10,8
Polycarbonate (PC)	9,5 – 10,6	Polyuréthane (PUR)	9,8 – 10,3
Poly(chlorure de vinyle) (PVC)	7,8 – 11,0		

Tableau 3.3 - Paramètres de solubilité δ (en $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) approximatifs de polymères. Reproduit de Carraher, 2013.

Différentes techniques peuvent être mises en place pour l'extraction par solvant. Certaines études emploient l'extraction à reflux, la distillation ou encore le soxhlet. Ces méthodes demandent un matériel particulier, consomment généralement beaucoup de solvants et nécessitent des temps d'extraction allant de plusieurs heures à plusieurs jours (Bolgar *et al.*, 2016; Crompton, 2007; Gillet, 2008).

La stratégie privilégiée pour ce projet repose sur une méthode d'extraction par solvant plus simple, par dispersion/précipitation du substrat polymérique. Les molécules du premier solvant utilisé s'insèrent peu à peu au travers des chaînes polymériques, permettant la dispersion et la relaxation du réseau. Les additifs peuvent ainsi théoriquement passer librement en solution (Figure 3.2). La solution est ensuite ajoutée à un second solvant qui précipite le polymère, mais garde une certaine partie des additifs en solution.

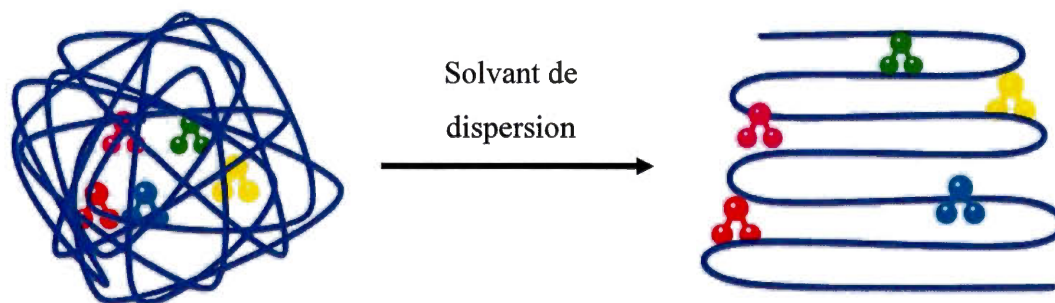


Figure 3.2 - Principe de la dispersion des chaînes polymériques pour l'extraction des additifs. Image tirée de Mireault *et al.*, 2017.

Le solvant choisi dans ce travail pour la dispersion du polymère est le dichlorométhane (DCM). Avant de recevoir les spécimens de permis de conduire, des tests préliminaires ont été effectués avec plusieurs types de plastique : des échantillons de bouteilles de boissons gazeuses (PET), de disque compact (PC), de standards de PVC et une carte composée d'un mélange de polymères inconnus. Les résultats ont démontré que le DCM offrait de meilleurs résultats que les autres solvants à disposition (1,4-Dioxane, acétate d'éthyle, diméthylsulfoxyde, cyclohexanone et chlorobenzène). Même si le DCM n'est pas un solvant optimal pour la dispersion de tous les types de polymères, il a été possible d'observer une dispersion complète pour le PC et le PET, ainsi qu'un bon gonflement du plastique pour le PVC et la carte, la rendant très friable. Puisque le premier jeu de données obtenu était composé des permis de conduire québécois en PC et par souci d'évaluer si une méthode unique et simple peut offrir des résultats reproductibles peu importe le type de carte, c'est sur ce solvant que le choix s'est arrêté.

Le solvant employé pour la précipitation des polymères est l'acétonitrile (ACN). D'autres solvants ont été essayés, tels que l'hexane et le méthanol. L'acétonitrile avait cette particularité de bien précipiter le polymère en fins flocons, alors que des agglomérations de polymères plus visqueux étaient observées avec les autres solvants. Afin de diminuer la possibilité que les additifs restent pris dans le polymère précipité, l'ACN a semblé être un choix judicieux.

Encore une fois, la combinaison de solvants DCM-ACN n'est pas optimale pour tous les types de polymères et d'additifs. Cependant, avec la complexité des substrats polymériques des cartes d'identité et la nature inconnue des additifs, l'objectif a été de développer une méthode simple et peu exigeante en ressources. Les résultats permettront d'évaluer si la méthode d'extraction est reproductible pour les différents polymères impliqués.

3.3 La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les techniques chromatographiques sont des méthodes analytiques largement utilisées pour séparer, identifier et doser des composés chimiques appartenant à un mélange. Les composés sont alors séparés selon leur vitesse respective à passer à travers une phase stationnaire lorsqu'ils sont entraînés par une phase mobile. Les composés sont plus ou moins retenus par la phase stationnaire ou encore, plus ou moins entraînés par la phase mobile, selon leur affinité avec ces deux phases. Les propriétés physico-chimiques des composés, telles la polarité ou la masse, définissent ainsi leur affinité. Dans le cas de la HPLC, la technique emploie une phase mobile liquide et une phase stationnaire très finement divisée. Cette chromatographie liquide est qualifiée à haute performance puisqu'un débit élevé (pression de plusieurs centaines de bars) est nécessaire afin d'obtenir un débit d'élution convenable à travers les pores microscopiques de la phase stationnaire (Rouessac et Rouessac, 2007; Skoog *et al.*, 1997).

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour l'analyse des additifs contenus dans le plastique est aussi rapportée dans la littérature (Bignardi *et al.*, 2014; Bolgar *et al.*, 2016; Crompton, 2007; Fink, 2010; Herrera, Matuschek et Kettrup, 2003; Pritchard, 1998). En effet, les polymères peuvent contenir des additifs plus ou moins volatiles. Puisque pour la GC, l'échantillon doit être vaporisé au début du processus pour être entraîné par la phase mobile gazeuse, cette technique peut être très efficace pour les composés possédant un faible point d'ébullition. Dans le cas présent, puisque la nature des composés extraits est inconnue au préalable, une méthode HPLC est privilégiée afin

d'éviter une dégradation thermique des composés lors du chauffage, ou que les composés non volatils ne puissent pas être analysés.

Dans le cadre de ce projet, les composés extraits des matrices polymériques ont été analysés à l'aide d'une méthode de chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse quadripôle/temps de vol (HPLC-QToF). L'appareil en question a été utilisé chez la filiale montréalaise d'*Agilent Technologies*.

La phase mobile choisie est une combinaison de solvants organiques polaires, alors que la phase stationnaire est représentée par une colonne en phase inverse C8 non polaire. Bien que la gamme de polarité et de masse des additifs possibles dans la fabrication des plastiques soit variée, plusieurs de ces composés possèdent des chaînes carbonées et/ou cycles aromatiques, faisant en sorte qu'ils ont tous une affinité relative à une phase stationnaire non polaire. Les études publiées sur l'analyse des additifs de plastiques employant la HPLC utilisent majoritairement les colonnes C8 ou C18 (Bignardi *et al.*, 2014; Block *et al.*, 2006; Carrott *et al.*, 1998; Dopico Garcia *et al.*, 2004; Fichtner et Giese, 2004; Garber *et al.*, 2011; Jenke *et al.*, 2013). Au départ, une première colonne C18 a été testée dans ce projet. Des essais préliminaires ont démontré la possibilité pour un standard d'additif d'être trop retenu par la colonne C18. En effet, après injection du standard, ce dernier a été détecté dans les injections subséquentes même s'il ne faisait pas partie des échantillons et dans les blancs d'injection, où aucun échantillon n'est injecté. L'utilisation d'une colonne C8 plus courte a permis de remédier à la situation.

Même s'il est possible d'identifier des composés avec des méthodes chromatographiques, celles-ci nécessitent de connaître leur nature afin de comparer leur temps de rétention avec des standards. Les méthodes chromatographiques peuvent aussi être couplées à différents détecteurs pour faciliter l'identification de composés inconnus. Le spectromètre de masse (QToF) remplit ce rôle dans le cas présent.

3.4 Le principe de la spectrométrie de masse

Une fois séparés par le HPLC, les composés peuvent être analysés de manière qualitative et/ou quantitative par un spectromètre de masse. Le principe de base de la spectrométrie de masse est qu'une infime quantité de l'échantillon est transformée en gaz, puis ionisée avant d'être introduite à l'intérieur d'un champ électrique ou magnétique dans une zone soumise à un vide important. L'analyse des forces impliquées lors de la présence des molécules dans le champ électro/magnétique permet de déterminer des ratios de masses sur charges (m/z) propres au composé pour faciliter une identification éventuelle. Les techniques spectrométriques sont grandement utilisées dans l'analyse de divers composés puisqu'elles offrent en général une bonne sensibilité (nécessite une plus faible quantité de l'échantillon), permettent de détecter, d'identifier et de quantifier des molécules d'intérêt et même parfois, de caractériser la structure chimique de molécules inconnues en les fragmentant (Rouessac et Rouessac, 2007; Skoog *et al.*, 1997).

Tout spectromètre de masse est constitué de trois parties principales : 1. la source d'ionisation, 2. l'analyseur (accélération et séparation) et 3. le détecteur. Les ions gazeux doivent passer par diverses étapes avant d'être détectés. Le tableau 3.4 résume sommairement les étapes générales à tous les spectromètres de masse, alors que les sections suivantes expliquent plus en profondeur les composantes du spectromètre de masse utilisé dans le cadre de ce travail.

ÉTAPES	DESCRIPTION
1. Ionisation	L'échantillon sous forme gazeuse est ionisé dans la source de l'instrument. Il existe une panoplie de sources au fonctionnement varié qui présentent des avantages et inconvénients selon la nature de l'échantillon et des composés d'intérêt.
2.1 Analyseur (Accélération)	Après leur formation, les ions sont extraits rapidement de la source pour être focalisés et accélérés à l'aide d'un système de lentilles. Ce processus leur fournit une certaine quantité d'énergie cinétique.
2.2 Analyseur (Séparation)	Les ions sont en quelque sorte filtrés par l'analyseur selon leurs ratios m/z . Il existe un bon nombre d'analyseurs différents, offrant, selon leurs caractéristiques, différents degrés de sensibilité, précision et exactitude. À cette étape, certains analyseurs peuvent aussi permettre la fragmentation des molécules, pouvant aider à l'identification par l'analyse de patrons de fragmentations.
3. Détection	Les ions terminent leur parcours en frappant le détecteur qui mesure la charge électrique pour transformer le tout en signaux donnant le spectre de masse.

Tableau 3.4 - Les différentes étapes subies par les composés dans un spectromètre de masse.
Sources : Dass, 2006; de Hoffmann et Stroobant, 2007.

3.4.1 *Source d'ionisation*

Pour ce projet, la nature inconnue des molécules à analyser a représenté un élément déterminant dans le choix du système de spectrométrie de masse. Tout d'abord, la source utilisée est en fait une combinaison de deux types différents d'ionisation. Appelée source multimode, elle possède la propriété d'alterner deux techniques fonctionnant sous pression atmosphérique : l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et l'électronébulisation (ESI). Ces deux techniques sont considérées comme des ionisations douces, car elles ne produisent pas (ou très peu) de fragmentation d'ions (Rouessac et Rouessac, 2007).

L'ESI fonctionne en faisant passer le liquide contenant des analytes chargés en solution à travers un fin capillaire, sur lequel est appliqué un fort champ électrique. Le changement de potentiel à la sortie du capillaire permet une accumulation de charges à la surface du liquide. La formation de fines gouttelettes hautement chargées, appelées nébulisat, se produit. L'évaporation du solvant, par la chaleur ou collision avec le gaz qui transporte les gouttelettes, réduit petit à petit la taille de ces dernières. Ceci crée une augmentation de la densité de charge à leur surface jusqu'à la désorption des ions. L'ESI permet d'analyser des molécules non volatiles, polarisables et de plus grosses molécules par la formation d'ions multichargés (Figure 3.3) (Dass, 2006; de Hoffmann et Stroobant, 2007; Rouessac et Rouessac, 2007).

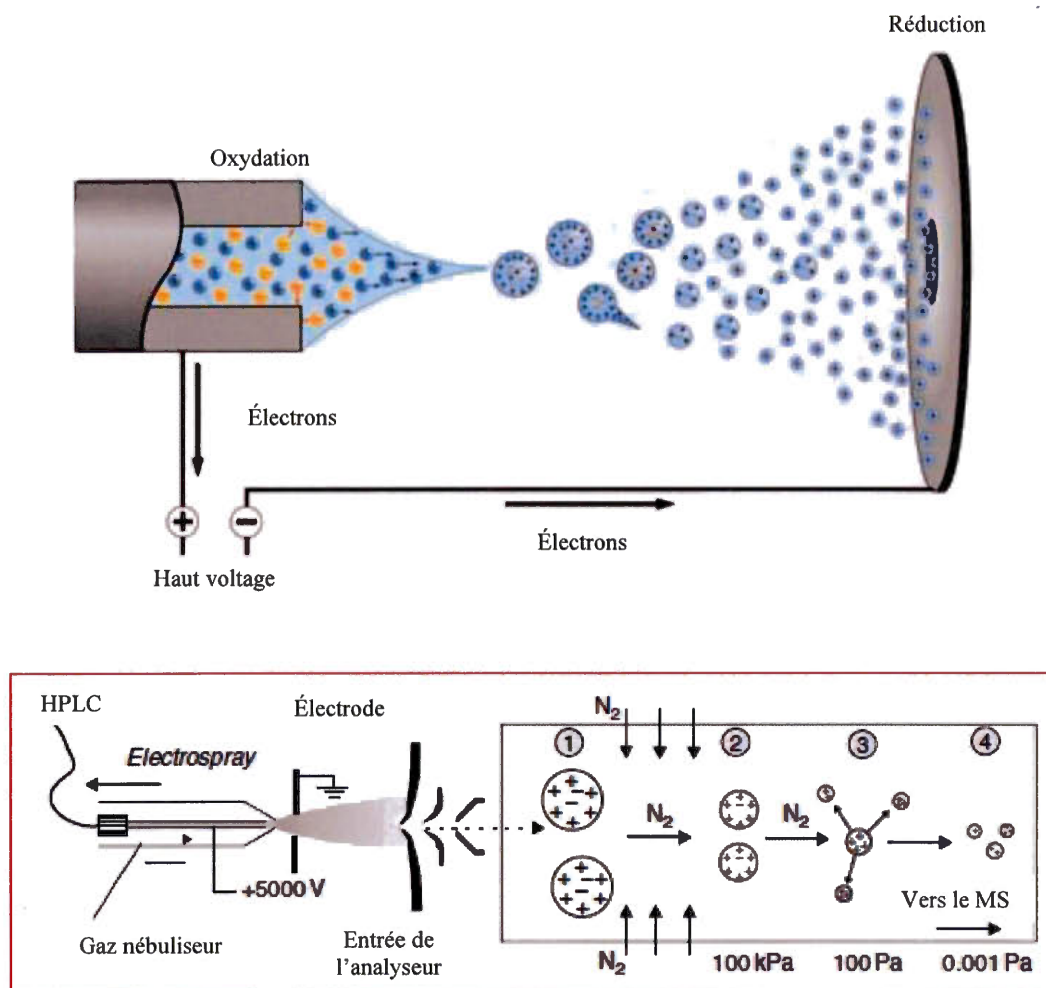


Figure 3.3 - Schémas du fonctionnement de l'ionisation par ESI. Les gouttelettes (1) diminuent jusqu'à ce que leur tension de surface ne puisse plus supporter la charge (2) et les gouttelettes se séparent, laissant aller des molécules d'analytes portant plusieurs charges (3). La présence du gaz porteur (N_2) améliore le processus de concentration (4). Sources : Figure du haut (Waters, s.d.), bas (Rouessac et Rouessac, 2007).

L'APCI forme principalement des ions monochargés et est utilisée pour analyser des molécules polaires ou non, thermostables et de faibles poids moléculaires (< 1000 Da). Dans le cas de l'APCI, les analytes ne sont pas nécessairement ionisés préalablement en solution. La source APCI contient aussi un capillaire permettant de former de fines gouttelettes des analytes. Ce capillaire est cependant chauffé à l'aide d'un gaz nébuliseur (azote) qui, pouvant atteindre entre 300-500°C, permet de vaporiser/désolvater rapidement les gouttelettes en un fin brouillard. La décharge d'une Corona permet

ensuite la formation d'ions qui participent à l'ionisation chimique des analytes. Les ions primaires sont formés par la décharge de molécules présentes dans l'atmosphère comme l'azote ou l'oxygène. Ces ions échangent leur charge avec les molécules du solvant, qui échangent à leur tour la charge aux molécules d'analytes présentes. L'ionisation chimique des molécules est très efficace grâce aux nombreuses collisions ions-molécules (Figure 3.4) (de Hoffmann et Stroobant, 2007; Rouessac et Rouessac, 2007).

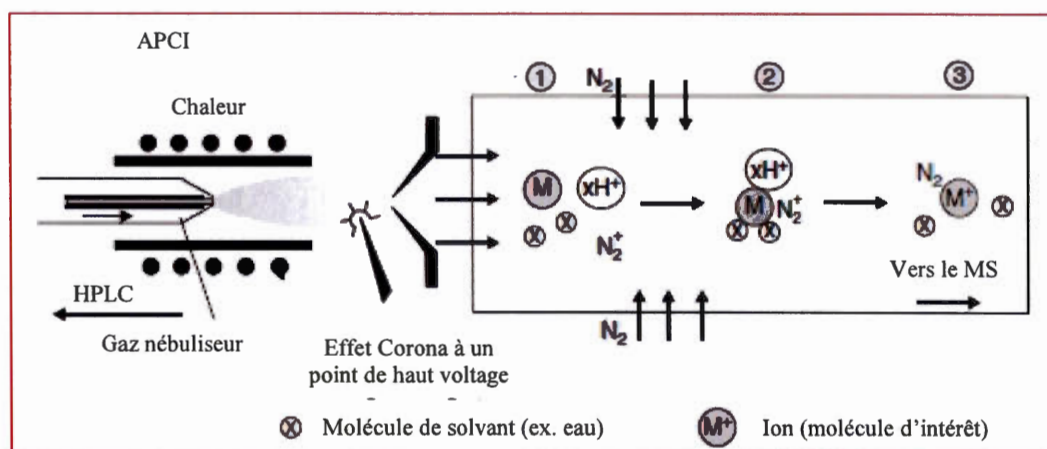


Figure 3.4 – Schéma du fonctionnement de l'ionisation par APCI. (1) La solution est vaporisée et mélangée avec les ions issus du gaz nébuliseur (N_2) produits par la décharge Corona. L'application d'un fort potentiel (environ 3-5 kV) produit un plasma d'ions réactifs au travers d'une décharge Corona, principalement à partir de la vapeur de solvant. (2) Les ions réactifs s'agglomèrent aux molécules d'analytes, formant alors des 'clusters'. (3) Ils sont détruits par un courant d'azote, qui sert d'intermédiaire au transfert de charge à l'analyte. Source : Rouessac et Rouessac, 2007

La complémentarité de l'ESI et l'APCI au niveau de la gamme de polarité et poids moléculaires des molécules visées par leur technique d'ionisation respective fait de la source multimode un choix judicieux dans l'analyse d'additifs de nature inconnue (Figure 3.5).

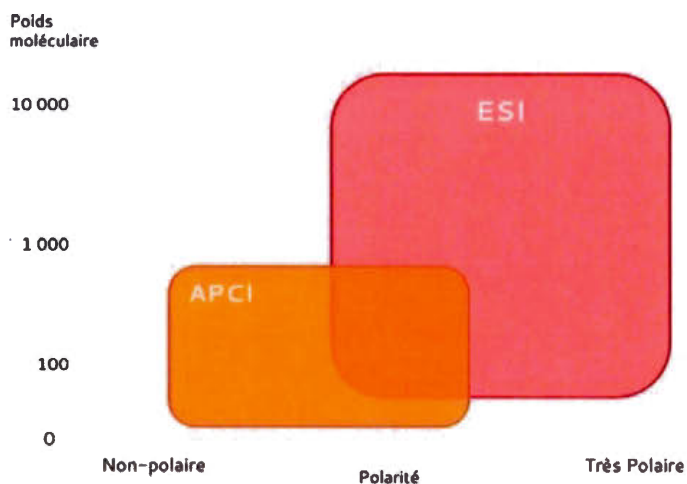


Figure 3.5 - Zone approximative couvrant la polarité et le poids moléculaire des molécules touchées par les techniques d'ionisation APCI et ESI. Source : Wang, 2015

La compagnie *Agilent Technologies* a permis l'utilisation d'une source multimode qui combine les deux technologies, comme sur la figure ci-dessous :

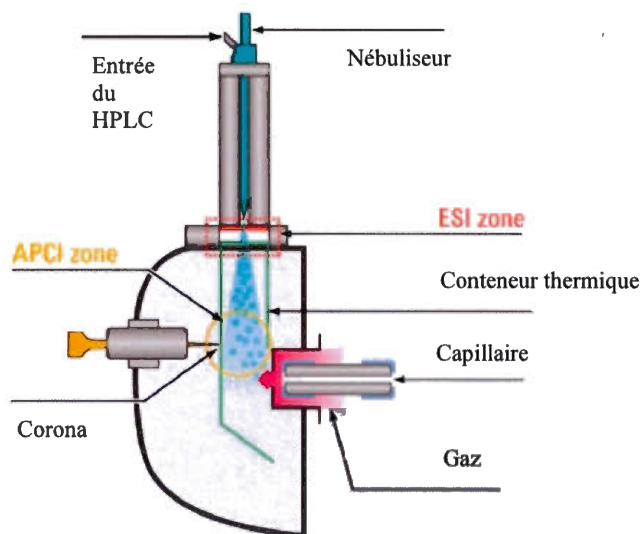


Figure 3.6 - Schéma d'une source multimode combinant les éléments pour l'ionisation APCI et ESI. Source : Fischer et Perkins, 2005

3.4.2 Analyseur et détection

L'utilisation d'un spectromètre de masse de type Q-ToF (Quadrupôle combiné à un temps de vol) a été privilégiée afin de tenter de faciliter l'identification des analytes inconnus. Le fonctionnement du ToF repose sur la relation existante entre la vitesse et la masse des ions à une énergie cinétique donnée. Le principe repose sur le calcul du temps que les ions prennent à traverser un tube de vol. Au départ, tous les ions reçoivent une même quantité d'énergie qui les pousse vers le détecteur. Or les ions ne possèdent pas tous les mêmes masses sur charges (m/z), ce qui entraîne une différence d'accélération, et donc une différence de temps d'arrivée au détecteur (Rouessac et Rouessac, 2007). Le temps de vol permet de mesurer le m/z des ions selon l'équation suivante :

$$\frac{m}{z} = \left(\frac{2eU}{L^2} \right) t^2$$

où m/z est la masse sur charge de l'ion détecté

e représente la charge de l'électron (1.602×10^{-19} C)

U est la différence de potentiel électrique (ou tension d'accélération, en volt)

L est la longueur du tube (en mètre)

t équivaut au temps de vol de l'ion

Le ToF utilisé possède une section appelée réflectron. L'utilisation d'un réflectron permet au ToF d'obtenir une très bonne résolution (bonne définition des pics de masse sur le spectre final), en diminuant la dispersion d'énergie cinétique des ions de même masse, leur permettant d'atteindre le détecteur au même moment. La résolution obtenue avec le ToF permet la mesure de la masse exacte des molécules (de Hoffmann et Stroobant, 2007). La figure 3.7 illustre un spectre de masse exacte obtenu à l'aide d'un détecteur ToF pour l'additif BHT. La finesse des pics démontre la très bonne résolution obtenue avec ce type de détecteur (pic principal (219,1752) et ses isotopes (220,1785 et 221,1815)).

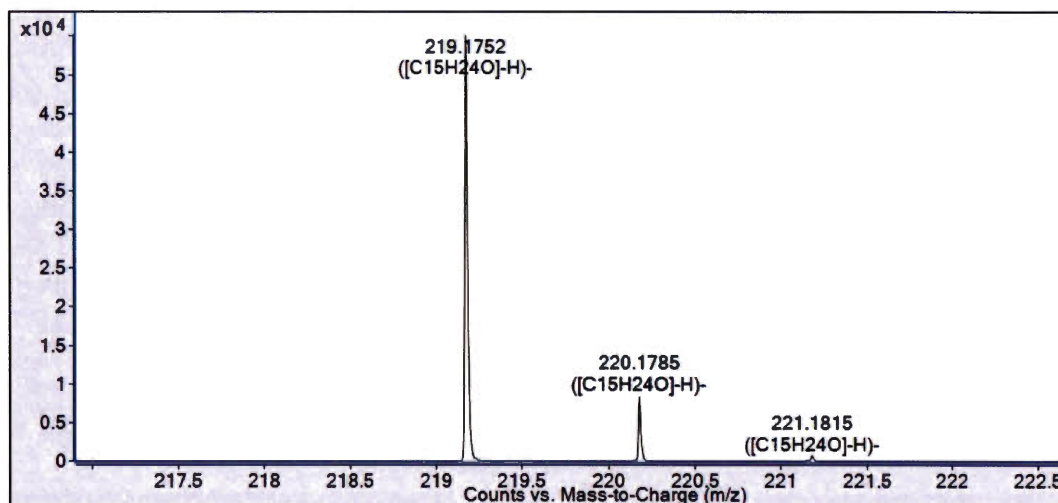


Figure 3.7 – Spectre de masse de l'antioxydant BHT (Hydroxytoluène butylé) obtenu avec le spectromètre de masse ToF.

Obtenir la masse exacte des analytes peut mener à une identification plus aisée. La différenciation de composés qui possèdent la même masse nominale, mais non la même formule chimique, est alors possible. Par exemple, les molécules de dioxyde de carbone (CO_2) et d'acétaldéhyde ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) se distinguent difficilement sur la base unique de leur masse nominale, les deux molécules pesant 44 unités. Cependant, en considérant leur masse exacte, les deux molécules sont facilement différenciées (43,9898 CO_2 et 44,0262 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Ainsi, cette propriété de l'analyseur ToF permet de différencier des molécules de formules chimiques différentes.

Le Q-ToF employé pour ce projet combine la technologie du ToF avec celle du quadrupôle. Le principe de cet analyseur repose sur la stabilité des trajectoires des ions dans un champ électrique oscillant pour séparer les ions selon leur m/z . Le quadrupôle est constitué de quatre barres parallèles (Figure 3.8). Ces barres représentent deux paires d'électrodes où un voltage continu et un voltage alternatif sont appliqués pour chaque paire. Les ions oscillent entre les électrodes à cause des forces attractives et répulsives. En fonction des voltages continu et alternatif appliqués, seuls les ions ayant un m/z spécifique ont une trajectoire stable et se rendent au détecteur. Même si le quadrupôle offre une moins grande résolution que le ToF, sa sensibilité est excellente et son

fonctionnement permet de sélectionner des ions précis à analyser. Son couplage au ToF permet aussi de servir de cellule de collision, où les ions sont emprisonnés et fragmentés. Ceci permet d'étudier et confirmer la structure des molécules d'intérêt (Lee, 2012; Rouessac et Rouessac, 2007).

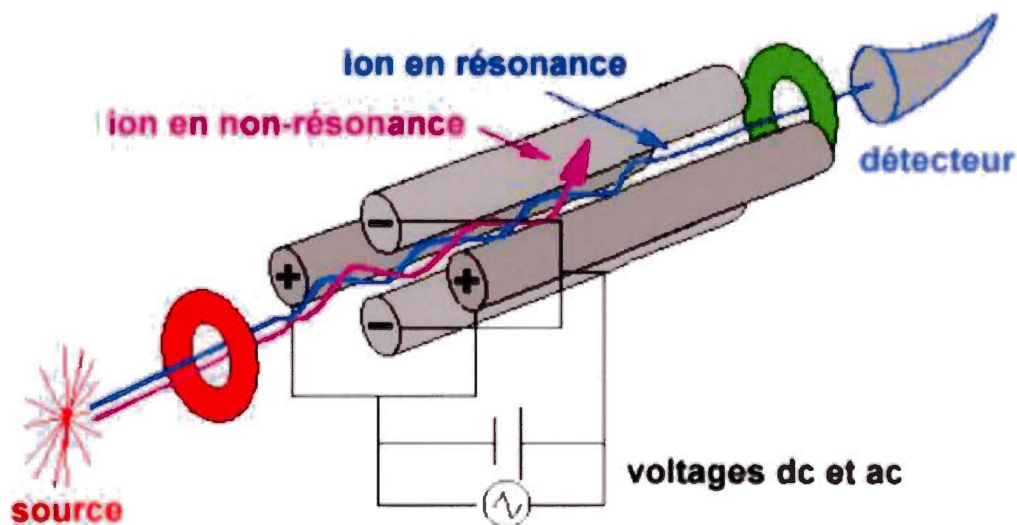


Figure 3.8 - Principe de fonctionnement de l'analyseur quadrupôle. Source : Lebrun, 2013

3.5 Principe de chimiométrie

Une fois les profils chimiques obtenus pour chaque document par la détection et analyse des additifs extraits, une manière de comparer ces profils pour mesurer des distances ou des similarités, dans l'optique de détecter de possibles liens, est l'utilisation d'outils de traitement de données. La chimiométrie regroupe une panoplie de méthodes mathématiques pour traiter des données chimiques afin d'en extraire de l'information pertinente. À l'instar des statistiques *univariées*, comme le calcul de la moyenne ou de l'écart-type qui donnent de l'information sur les variables de manière individuelle, la chimiométrie regroupe des méthodes d'analyses *multivariées* exploitant la présence de corrélation entre différentes variables pour mieux apprécier la structure d'un jeu de données (Adams, 2004; Brereton, 2007, 2009).

Beaucoup des mesures chimiques peuvent être considérées comme multivariées. Ceci signifie que plus d'une observation/mesure peut être effectuée pour un même échantillon. Ce peut être le cas par exemple en spectroscopie, où il est possible d'enregistrer un spectre comprenant des valeurs pour des centaines de longueurs d'onde différentes pour un seul échantillon. Une analyse univariée considérerait, quant à elle, une longueur d'onde spécifique du spectre (Adams, 2004).

Les analyses multivariées traitent les données sous forme de matrices. Les individus (ou échantillons/spécimens) analysés sont distribués sur les lignes de la matrice, alors que les variables caractérisant ces individus sont représentées par les colonnes. Par exemple, si nous voulons décrire et comparer des marques d'eau embouteillée selon leur concentration en différents ions, la matrice correspondante pourrait ressembler à celle-ci :

NOM	CA	MG	NA	K	SUL (sulfate)	NO ₃	HCO ₃	CL
Evian	78	24	5	1	10	3,8	357	4,5
Montagne des Pyrénées	48	11	34	1	16	4	183	50
Cristaline-St-Cyr	71	5,5	11,2	3,2	5	1	250	20
Fiée des Lois	89	31	17	2	47	0	360	28
Volcania	4,1	1,7	2,7	0,9	1,1	0,8	25,8	0,9
Orée du bois	234	70	43	9	635	1	292	62
Arvie	170	92	650	130	31	0	2195	387
Quézac	241	95	255	49,7	143	1	1685,4	38
Salvetat	253	11	7	3	25	1	820	4
Stamna	48,1	9,2	12,6	0,4	9,6	0	173,3	21,3
Iolh	54,1	31,5	8,2	0,8	15	6,2	267,5	13,5
Avra	110,8	9,9	8,4	0,7	39,7	35,6	308,8	8
San Benedetto	46	28	6,8	1	5,8	6,6	287	2,4
San Pellegrino	208	55,9	43,6	2,7	549,2	0,45	219,6	74,3
Levissima	19,8	1,8	1,7	1,8	14,2	1,5	56,5	0,3
Vera	36	13	2	0,6	18	3,6	154	2,1
San Antonio	32,5	6,1	4,9	0,7	1,6	4,3	135,5	1
La Française	354	83	653	22	1055	0	225	982
Montclair	41	3	2	0	2	3	134	3

Tableau 3.5 - Création d'une matrice de données pour décrire différentes marques d'eau embouteillée (19 lignes) selon leur concentration en différents ions (8 colonnes). Source : Données reproduites partiellement du cours en ligne de la Télug – INF6409 *Forage de données*.

Selon Muehlethaler (2015), la chimiométrie présente trois avantages majeurs convenant au domaine de la criminalistique :

1. Fournir un maximum d'informations pertinentes par l'analyse et la mise en évidence de structures, de groupes, de schémas, de relations entre les données, ou de corrélations entre les variables, d'un jeu de données conséquent (plusieurs centaines de variables);
2. Obtenir des connaissances supplémentaires sur les systèmes chimiques utilisés;
3. Concevoir et sélectionner des procédures expérimentales optimales.

Parmi les nombreuses méthodes d'analyse multivariée, deux ont été choisies afin de donner un sens aux données chimiques obtenues dans le cadre de ce travail : l'analyse en composantes principales (PCA) et le regroupement hiérarchique (clusters).

3.5.1 Analyse en composantes principales (PCA)

La PCA est une méthode d'analyse qui réduit le nombre de variables quantitatives d'un jeu de données important, en groupant celles dont la corrélation est significative. Ainsi, la visualisation du jeu de données est simplifiée, tout en gardant un maximum d'informations pertinentes sur la structure. Le principe est que les individus sont projetés sur des axes orthogonaux pour simplifier leur visualisation. Ces axes, appelés composantes principales, sont construits à partir de combinaisons linéaires des variables initiales. L'orthogonalité des axes de projection est assurée par la recherche des vecteurs et valeurs propres de la matrice de données faisant appel à la théorie de matrices. Les composantes choisies doivent expliquer de manière optimale la variance du jeu de données (Brereton, 2007, 2009; Govaert, 2003).

3.5.1.1 Traitement préalable des données

Préalablement à l'application de la PCA, les données de la matrice sont normalement centrées et réduites. Le principal avantage est de rendre comparables des variables qui ne le sont pas directement parce qu'elles ont des moyennes et/ou des variances trop différentes. Il faut donc procéder colonne par colonne pour appliquer l'opération mathématique suivante :

$$\frac{x - \bar{x}}{s}$$

où x représente la valeur d'une variable considérée; $\bar{x}$ la moyenne des valeurs de cette variable et s l'écart-type des valeurs de cette variable. Centrer une variable consiste donc à soustraire sa moyenne empirique à chacune de ses valeurs initiales, alors que la réduire nécessite de diviser toutes les valeurs de cette variable par son écart-type empirique (Otto, 2016). Il est aussi possible d'utiliser une PCA centrée uniquement lorsque les variables sont homogènes (même signification, unité de mesure, ordre de grandeur, etc.). Autrement, une PCA centrée et réduite est de mise.

C'est donc sur la matrice des données centrées et réduites que s'opère la PCA par la suite. Les notions mathématiques d'une PCA peuvent s'avérer assez complexes et les résultats sont obtenus à l'aide de logiciels spécialisés. Pour illustrer les résultats et étapes à considérer lors de l'application de la PCA, poursuivons avec l'exemple du jeu de données des marques d'eau embouteillée.

3.5.1.4 Résultats sur les individus

La PCA calcule aussi les coordonnées des individus sur les composantes principales pour faire des représentations graphiques. Ceci a pour but d'analyser la répartition des individus et leurs contributions importantes aux axes principaux. Ce sont en général les individus situés en position extrême sur l'axe, c'est-à-dire y ayant les plus fortes coordonnées positives ou négatives, qui contribuent le plus à la variance de la composante (Govaert, 2003).

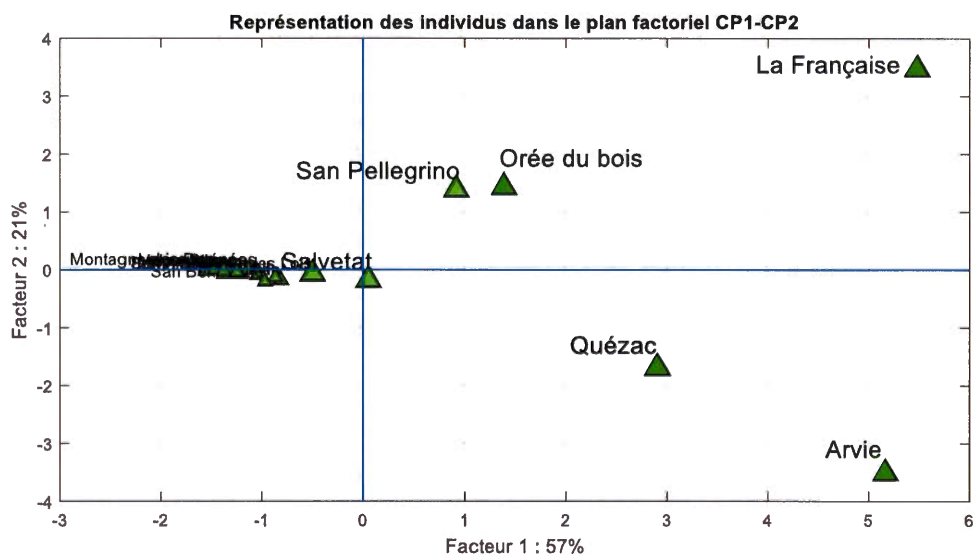


Figure 3.10 - Exemple d'un graphique représentant les individus (marques d'eau embouteillée) suite à une PCA en utilisant les deux premières composantes principales.

Avec l'exemple de la figure 3.10, il est possible de voir qu'une majorité d'eaux analysées sont semblables dans leur composition ionique (groupe à gauche de l'axe 2). Il y a aussi une séparation nette entre certaines marques, comme La Française et Arvie. Si l'on combine ces résultats avec ceux du graphique des variables (Figure 3.9), il est possible de remarquer que l'eau La Française semble être très forte en sulfate, alors que la Arvie contient un important taux de potassium et de carbonates.

En résumé, la PCA permet donc de réduire le nombre de variables et de rendre l'information moins redondante en identifiant plusieurs combinaisons linéaires de variables maximisant la distinction entre les groupes. C'est une méthode exploratoire qui ne permet cependant pas de quantifier la similarité entre deux échantillons particuliers. Pour cela, une méthode de classification hiérarchique peut être employée.

3.5.2 Analyse par regroupement hiérarchique (clusters)

Cette méthode permet de grouper des échantillons sur la base de partage de caractéristiques similaires. La mesure de similarité des échantillons peut se faire de diverses manières. Une méthode populaire rapportée dans la littérature, et celle employée dans ce projet, est la méthode de Ward qui fait appel aux principes de calcul de distance euclidienne entre les individus, et d'inertie entre les classes (clusters).

La distance euclidienne sert à mesurer la **distance entre les individus**. Elle représente l'écart absolu entre deux individus x et y , en calculant le chemin le plus direct entre chaque caractéristique (n) propre aux individus, selon la relation suivante :

$$Distance\ euclidienne = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}$$

Une fois la distance entre individus calculée, il faut aussi vérifier comment ces derniers peuvent être agrégés ensemble. Il existe plusieurs méthodes de regroupements des individus sur la base de leur score de similarité (ou leur distance). La méthode hiérarchique de Ward prend chaque individu comme des clusters simples au départ, pour les regrouper successivement deux à deux (Aggarwal et Reddy, 2013; Brereton, 2007; Otto, 2016). Dans cette méthode, les individus qui font le moins varier l'inertie (somme pondérée des carrés des distances des individus au centre de gravité du cluster) intraclasse sont agrégés ensemble. À chaque pas, on cherche à obtenir un minimum local de l'inertie intraclasse ou un maximum de l'inertie interclasse. La figure suivante (3.11) illustre les différents critères d'agrégation possibles pour **mesurer la proximité entre les différents clusters $d(A,B)$** (rappel : Ward utilise le critère d'inertie entre les clusters).

Le choix du critère peut apporter des variations importantes au niveau des résultats (création d'un dendrogramme, exemple figure 3.12) sauf si les groupes sont bien distincts (Decaestecker et Saerens, s.d.).

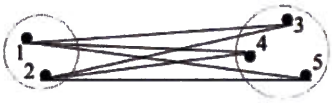
élément A	élément B	$d(A, B)$	critère
		$d(2, 4)$	saut minimal
		$d(1, 5)$	saut maximal
		$\frac{1}{6}(d_{13} + d_{14} + d_{15} + d_{23} + d_{24} + d_{25})$	distance moyenne
		$I_{AB} - (I_A + I_B)$	inertie

Figure 3.11 – Exemple illustratif des différents critères d'agrégation les plus souvent utilisés pour mesurer la proximité entre les groupes lors du regroupement hiérarchique. Source : Decaestecker et Saerens, s.d.

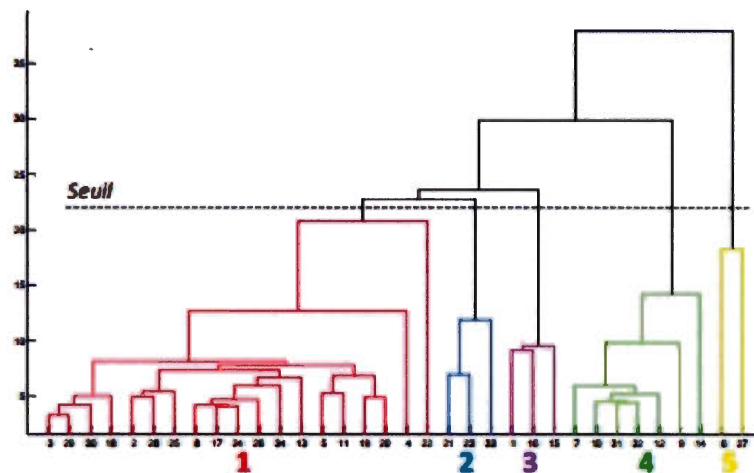


Figure 3.12 - Illustration de regroupement hiérarchique représenté sous forme de dendrogramme. Source : Muehlethaler, 2015

La figure 3.12 présente le résultat d'un regroupement hiérarchique (dendrogramme). Ceci représente un arbre où les feuilles sont les individus alignés sur l'axe des abscisses. L'axe vertical indique la distance relative entre les individus. Sur un tel graphique, plus la distance entre deux groupes ou individus est faible, plus ces éléments sont similaires. Un seuil pour définir le nombre de classes peut être déterminé manuellement, si l'on possède des informations préalables sur les individus étudiés (Aggarwal et Reddy, 2013). Normalement, avec la méthode de Ward, le seuil est déterminé automatiquement par le logiciel utilisé.

En somme, la PCA est employée dans ce projet afin de visualiser des tendances entre les différents profils chimiques obtenus ainsi que les composés participant le plus à la différenciation de ces profils, alors que la classification hiérarchique permet de grouper les profils partageant des caractéristiques similaires.

CHAPITRE IV

PROTOCOLE COMPLET D'ANALYSE DES DOCUMENTS

Ce chapitre présente les détails du protocole complet mis en place pour l'analyse des documents. Le matériel mis à disposition pour cette étude est tout d'abord présenté. Une brève section introduit les détails liés à l'observation des caractéristiques visuelles des documents afin de pouvoir discuter de la complémentarité du profilage chimique au profilage visuel (aux chapitres 5 et 6). Finalement, les quatre étapes du protocole menant à l'obtention des profils chimiques sont décrites.

4.1 Matériel mis à disposition et profilage visuel

Dans le cadre de ce projet, une collaboration avec deux partenaires majeurs a permis d'obtenir trois jeux de données distincts. La Société de l'assurance automobile du Québec (SAAQ) a mis à disposition 35 permis de conduire québécois authentiques. Tous ces permis sont de dernière génération, soit le nouveau modèle de permis de conduire québécois en polycarbonate mis sur le marché depuis l'automne 2015. Des 35 permis obtenus, un premier lot de 15 spécimens provient d'une usine de production à Vantaa en Finlande, alors que le second lot de 20 spécimens vient quant à lui de Gdansk en Pologne. Les 35 permis sont tous identiques et produits de la même manière. La compagnie qui fournit les permis à la SAAQ produit les cartes plastiques dans différentes usines européennes.

Un second partenaire, provenant du *Forensic Face and Document Team – Special Investigations Unit* de Service Alberta, a fourni deux jeux de données supplémentaires :

- Un premier lot de 25 faux et 2 permis de conduire authentiques du Bangladesh
- Un second lot de 25 faux et 3 permis de conduire authentiques du Nigéria.

Les 55 permis obtenus de Service Alberta ont tous été dégradés par l'expéditeur au niveau des données personnelles et photographies au recto des documents à l'aide de papier sablé afin de préserver l'anonymat des informations biographiques.

À la réception de chacun de ces jeux de données, chaque spécimen a fait l'objet d'observations visuelles et physiques à l'aide de techniques photographiques, microscopiques et de prises de mesures afin de commencer la chaîne de possession¹. Ces observations ont aussi permis de produire le profil visuel de chaque document, après quoi le protocole d'analyse chimique a été appliqué.

Le profilage visuel a été effectué par l'observation des caractéristiques des documents avec des outils, tels que le stéréomicroscope et le comparateur vidéo spectral (*Inspec8™* de Projectina). Les observations ont été réalisées sous différentes lumières : blanche, ultraviolette (254 et 365 nm) et infrarouge (850 nm). Au total, quarante caractéristiques ont été observées, en se basant sur les travaux de Baechler (2015) : les techniques d'impression pour différents éléments des cartes (titre, fond, code-barre, etc.), la reproduction d'éléments de sécurité, les fautes de frappe ou particularités dans l'orthographe des mots, etc. La figure 4.1 présente un exemple visuel du type de

¹ Procédure permettant d'établir le parcours exact d'un élément et de déterminer qui a eu cet élément en sa possession, afin d'assurer une bonne traçabilité de toutes les étapes appliquées à l'élément.

caractéristiques relevées. Ces caractéristiques ont été compilées dans un fichier Excel. À titre d'exemple, la technique de marquage laser présentée à la figure 4.1 a été caractérisée selon le motif observé : le document authentique (droite de l'image) est caractérisé comme *continu* pour cette trace, alors que les faux documents 11 et 25 ont la caractéristique *tramé* (images de gauche et du centre).

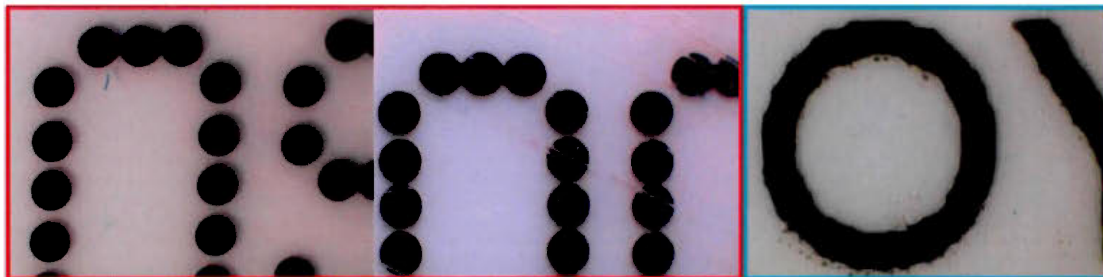


Figure 4.1 – Comparaison de techniques de marquage laser (stéréomicroscope, 50x). Les faux spécimens 11 (gauche) et 25 (centre) partagent la même technique (tramée-petits points visibles) alors que le document authentique (droite) présente un marquage continu (lignes des lettres pleines).

Source : Mireault *et al.*, 2017

4.2 Application du protocole chimique

Les quatre étapes du protocole appliqué pour l'obtention des profils chimiques des documents d'identité sont présentées en détail dans cette section.

4.2.1 Étape 1 : Identification des polymères

Une analyse en spectroscopie infrarouge FTIR-ATR est exécutée sur chaque spécimen de l'étude avec un appareil *Nicolet iS10sm* de *Thermo Scientific* et le logiciel OMNIC[™]. Les paramètres d'acquisition de l'appareil sont réglés à un balayage de 8 acquisitions et une résolution de 4 cm⁻¹, permettant des analyses rapides d'une dizaine de secondes et une résolution suffisante pour une analyse qualitative. Un spectre de fond (*background acquisition*) est pris avant la première analyse et à toutes les 40 minutes par la suite pour

s'assurer de la stabilité du bruit de fond. Tous les spectres sont pris entre 4000 et 500 cm^{-1} .

Préalablement aux analyses, les deux faces de chacune des cartes sont nettoyées au méthanol pour enlever saletés et contaminations possibles à leur manipulation avant leur réception au laboratoire. Ce lavage n'affecte pas l'intégrité des cartes (peu de polymères sont solubles dans le méthanol). Avant chaque analyse, les surfaces du cristal et du porte-échantillon de l'appareil sont aussi nettoyées au méthanol.

Par la suite, la carte est déposée sur le cristal de l'appareil et maintenue en place avec pression du bras du porte-échantillon. Chaque carte est analysée sur différentes zones, choisies selon certaines particularités (présence d'écriture ou éléments de sécurité, photographies, zones vierges, etc.). Plusieurs spectres sont donc capturés sur le recto et le verso de chaque spécimen. Après analyse, l'appareil est nettoyé et la carte récupérée. À ce stade, aucune analyse destructive n'est effectuée sur les spécimens. Chaque spectre est enregistré sur l'ordinateur relié à l'appareil et comparé systématiquement aux spectres de la base de données (*HR Nicolet sampler Library*) du FTIR-ATR pour identification des polymères.

4.2.2 Étape 2 : Extraction des additifs

Le protocole d'extraction mis au point a été inspiré et adapté de celui décrit par Bignardi (Bignardi *et al.*, 2014). Préalablement à l'extraction, chaque carte est nettoyée au méthanol et manipulée uniquement avec port de gants afin d'éviter toute contamination par l'opérateur. Tous les solvants utilisés à cette étape sont de grade HPLC et proviennent de la compagnie *Fisher Chemical*. Une zone principale (zone 1) sur chaque type de carte est déterminée et un guide est créé afin de s'assurer de la reproductibilité de la zone choisie sur chaque spécimen (voir Figure 4.2). Pour quelques spécimens de chaque jeu de données, une zone supplémentaire (zone 2) est aussi extraite afin de considérer l'intravariabilité des profils chimiques des cartes. Ces zones ont été sélectionnées de manière à éviter le plus possible les zones sablées sur les spécimens du Nigéria et du Bangladesh. Les zones sont découpées à l'aide de ciseaux préalablement

nettoyés au méthanol. L'épaisseur des cartes peut donner une certaine résistance lors de la découpe, ce qui peut entraîner de légères variations dans la taille de la zone découpée. Ensuite, chaque zone découpée est pesée. Les morceaux de polymère à extraire pèsent entre 0,5 à 0,8 g, en fonction du type de carte et de la zone choisie.



Figure 4.2 - Zones découpées pour l'extraction des additifs sur chaque type de carte : permis du Bangladesh (haut), permis du Nigéria (bas à gauche) et permis du Québec (bas à droite).

Après la pesée, le morceau de polymère à extraire est placé dans un erlenmeyer de 25 mL avec un agitateur rotatif et 10 mL de dichlorométhane (DCM). Le tout est couvert d'un verre de montre ou d'un bouchon en verre pour éviter une trop grande évaporation du solvant et agité pour éviter l'adhérence du polymère aux parois de l'erlenmeyer pendant la dispersion des chaînes polymériques. Le temps d'agitation est dépendant du type de polymère constituant la carte de plastique. Les cartes en polycarbonate (permis de conduire québécois) sont totalement dispersées dans le DCM en 30 minutes, alors que

des cartes constituées d'un mélange de polymères (permis du Bangladesh et du Nigéria) sont agitées pendant une heure (Figure 4.3 et Figure 4.4).



Figure 4.3 - Première étape du protocole d'extraction. À gauche : morceaux de carte après la pesée. À droite : début de l'agitation après ajout de DCM.



Figure 4.4 - Bout de carte dispersée dans le DCM. À gauche, carte en PC et à droite, carte composée d'un mélange de polymères.

Après le temps d'agitation, la solution contenant le polymère dispersé est ajoutée goutte à goutte à 125 mL d'acétonitrile (ACN) dans un erlenmeyer de 250 mL, encore une fois sous agitation (Figure 4.5). Le tout a pour but d'offrir un milieu compatible avec une majorité d'additifs, mais dans lequel le polymère précipite. L'ajout de la solution goutte à goutte permet de précipiter doucement le polymère en fins flocons afin de minimiser le risque que les additifs se retrouvent pris à nouveau dans le plastique solide. L'erlenmeyer de 250 mL est ensuite nettoyé à deux reprises avec un total de 15 mL de DCM afin de récupérer toute trace de polymère résiduel. Le solvant de nettoyage (15 mL) est aussi ajouté goutte à goutte à l'ACN. Un total de 25 mL de DCM est donc ajouté aux 125 mL d'ACN. Un ratio de 1:5 DCM/ACN est obtenu afin d'avoir l'ACN en excès et de s'assurer que le polymère est parfaitement précipité malgré la présence d'une faible quantité de DCM.

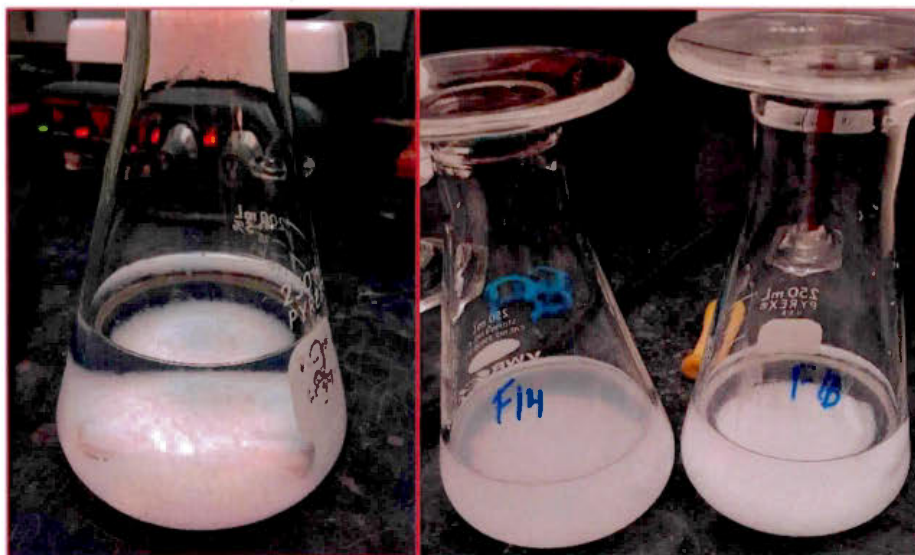


Figure 4.5 - Polymère précipité dans l'acétonitrile. À gauche, carte en PC. À droite, carte du Bangladesh (mélange de polymères).

À la suite de la précipitation du polymère, le surnageant contenant les additifs est décanté dans un ballon de 250 mL. L'erlenmeyer de 250 mL est nettoyé à deux reprises avec 10 mL d'ACN. Les 20 mL d'ACN pour le nettoyage sont ajoutés au ballon de 250 mL. Le contenu du ballon est évaporé sur évaporateur rotatif jusqu'à diminution du $\frac{3}{4}$ du

volume de solvants environ. Comme le DCM est plus volatil que l'ACN (température d'ébullition de 40°C vs 82°C), cette manœuvre permet de s'assurer de l'évaporation de la totalité du DCM contenu dans le ballon. Ainsi, si une portion de polymère était toujours dispersée par la présence du DCM, le polymère est maintenant précipité dans l'ACN. Le contenu du ballon est alors filtré sur Büchner pour éliminer les particules solides. Le ballon de 250 mL est nettoyé à deux reprises à l'aide de 10 mL d'ACN. Le filtrat est transféré dans un ballon de 100 mL pour être évaporé à sec.

Le contenu séché du ballon est reconstitué dans 2 x 5 mL d'ACN. Le volume total de 10 mL est finalement filtré sur cartouche de PTFE de 0,2 µm à l'aide d'une seringue de plastique à usage unique afin d'éviter la présence de particules lors de l'injection en HPLC. Environ 1,5 mL du filtrat est transféré dans un vial 2 mL ambré identifié pour HPLC. Le reste du filtrat est conservé dans un vial en verre clair identifié de 12 mL.

Après l'extraction, le polymère précipité est récupéré, séché à l'air libre pendant une semaine et conservé dans un vial (en cas de besoin d'analyse subséquente). Toute la verrerie utilisée est conservée dans une armoire séparée afin d'être réservée exclusivement pour les extractions des cartes plastiques. Après chaque extraction, la verrerie est nettoyée au DCM afin de déloger toutes traces de polymères résiduels qui auraient adhéré aux surfaces de verre. Une fois séchée, la verrerie est rigoureusement frottée à l'eau savonneuse et rincée trois fois à l'eau distillée pour éliminer les traces de savon et de sels. La verrerie est finalement rincée au méthanol ou à l'acétone pour enlever les composés organiques résiduels possibles.

Il faut aussi noter que pendant les extractions, des blancs d'extraction ont été produits. Ces échantillons sont en fait la reproduction du processus d'extraction, mais sans spécimen (donc sans morceau de carte plastique). Ceci permet, lors de l'analyse, d'éliminer la présence de composés propres aux solvants utilisés, aux contaminations lors des manipulations ou à l'environnement du laboratoire.

Au final, pendant ce projet, toutes les cartes du Nigéria (28) et du Bangladesh (27) ont été traitées pour l'extraction des additifs à une reprise. Six cartes du Nigéria et sept du Bangladesh ont été traitées sur une deuxième zone, pour évaluer l'intravariabilité des profils. Pour les cartes du Québec, 15 ont pu être traitées : huit provenant de la première

usine de production et sept de la seconde. Au total, cinq de ces cartes ont été traitées sur deux zones différentes.

4.2.3 Étape 3 : Analyse des extractions

Les extraits sont par la suite analysés à l'aide d'une méthode en HPLC-QToF. Les instruments, utilisés en collaboration avec *Agilent Technologies™* dans leurs locaux de Montréal, sont des marques suivantes :

- Chromatographie en phase liquide : Agilent 1290 Infinity II™
- Spectromètre de masse : source multimode, Agilent 6545™ Q-TOF LC/MS
- Colonne : Agilent Poroshell™ 120 SB-C8 (2,1x50 mm, 2,7 µm)

Les paramètres instrumentaux liés à la méthode chromatographique et spectrométrique sont résumés dans les tableaux 4.1 et 4.2, ainsi qu'à l'aide de la figure 4.6.

Méthode chromatographique	
Chauffe-colonne	40 °C
Débit de solvant	0,4 mL/min
Solvant A	Eau + 0,5 mM d'acétate d'ammonium
Solvant B	Méthanol/Isopropanol (80/20) + 0,5 mM d'acétate d'ammonium

Tableau 4.1 – Paramètres instrumentaux reliés à la méthode chromatographique.

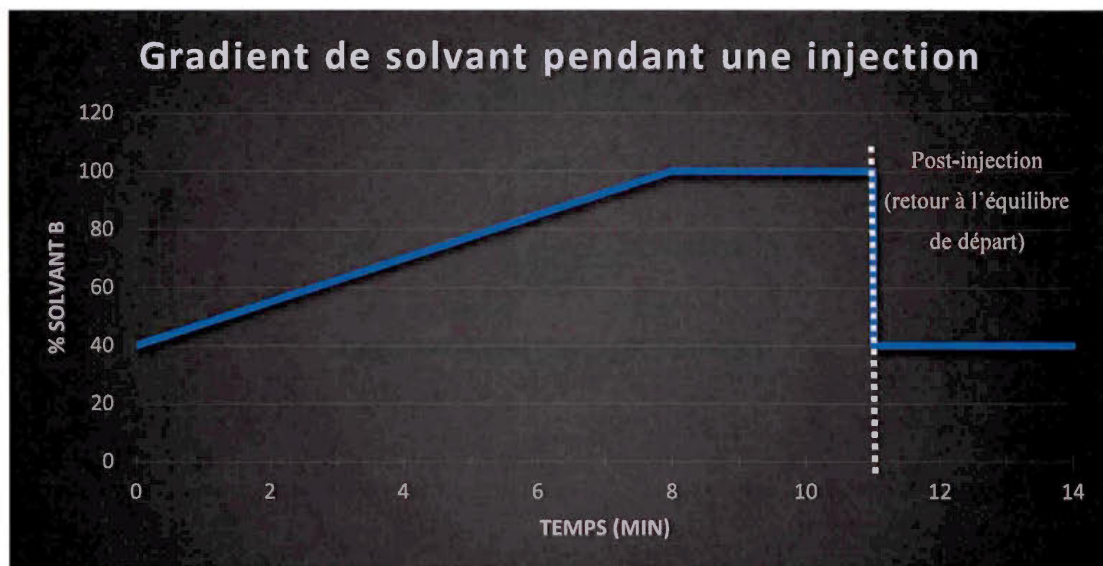


Figure 4.6 - Gradient de solvants par rapport au % du solvant B pendant (0 à 11 min) et après l'injection (11 à 14 min).

Méthode spectrométrique	
Source multimode (APCI/ESI)	Utilisée en MIXED MODE (alternance entre APCI/ESI pendant l'analyse)
Acquisition - Ionisation	En modes positif et négatif
Intervalle de masses	(m/z) 50 - 1700
Paramètres de l'instrument	
Temp. Gaz porteur (N ₂)	350 °C
Vaporisateur	250 °C
Débit du gaz	10 L/min
Nébuliseur	20 psig
VCharge	2000

Tableau 4.2 – Paramètres instrumentaux reliés à la méthode spectrométrique.

Les paramètres de cette méthode ont été déterminés à l'aide de l'analyse d'un standard contenant un mélange d'additifs commandé chez *Accustandard (ASTM D6042-96 Calib. Mix)*. Ce standard contient sept additifs de nature différente, à une concentration de 50 µg/mL dans l'isopropanol (IPA). Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de ces additifs et la figure 4.7 présente leur structure moléculaire.

Nom de l'additif	Numéro de CAS	Formule chimique	Masse moléculaire	Temps de rétention (min) ²	Particularités
BHT	128-37-0	C ₁₅ H ₂₄ O	220,36	4,94	Antioxydant ; Déte�té en mode -
Kemamide E	112-84-5	C ₂₂ H ₄₃ NO	337,58	6,81	Lubrifiant ; de�te�té en mode +
Vitamine E	10191-41-0	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430,71	7,10 / 7,62	Antioxydant ; de�te�té en mode +
Irgafos 168*	31570-04-4	C ₄₂ H ₆₃ O ₃ P	646,90	7,94 (*forme oxyde�e de�te�t�e).	Stabilisateur thermique/antioxydan t ; de�te�té en mode +
Irganox 3114	27676-62-6	C ₄₈ H ₆₉ N ₃ O ₆	784,08	NA	Antioxydant/Stabilisa tion thermique � long terme ; de�te�té en mode +
Irganox 1010	6683-19-8	C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂	1177,63	NA	Antioxydant ; de�te�té modes +
Irganox 1076	2082-79-3	C ₃₅ H ₆₂ O ₃	530,86	8,07	Antioxydant/ Stabilisation thermique � long terme ; de�te�té en mode -

Tableau 4.3 – Caractéristiques principales des additifs compris dans la solution standard.

² Dans les conditions de la méthode chromatographique développée dans ce projet.

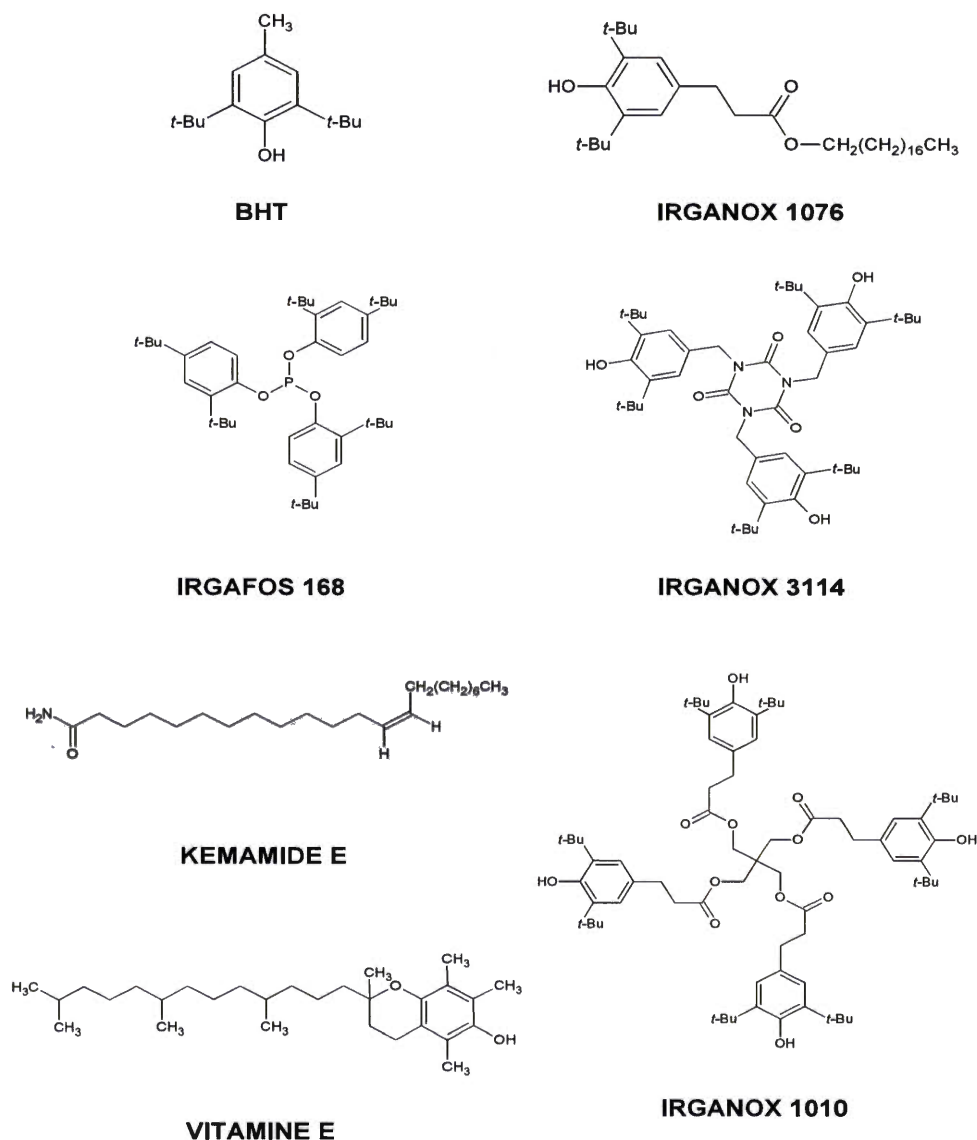


Figure 4.7 – Structure chimique des additifs compris dans la solution standard.

Les standards d'additifs injectés sont dilués à une concentration finale de 1 µg/mL dans l'isopropanol. Les paramètres de méthode décrits au début de cette section permettent d'obtenir somme toute une bonne séparation des additifs du standard, avec des pics chromatographiques convenables (Figure 4.8). La détection au niveau du spectromètre de masse et l'intégration de ces composés dans la base de données permettent aussi d'identifier avec un haut degré de confiance les additifs standards (base de données fournie par *Agilent*, comportant plus de 1000 composés distincts) (Figure 4.9).

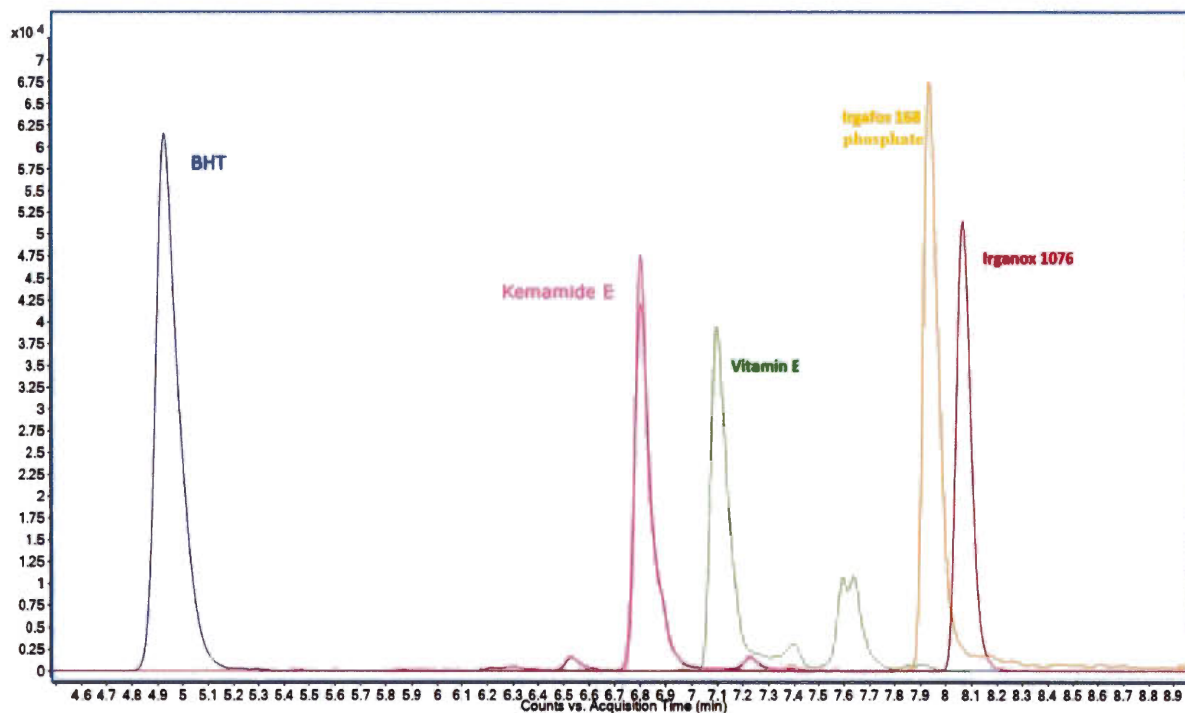


Figure 4.8 - Chromatogramme du standard d'additifs 1 µg/mL injecté en MIXED mode (+/-).

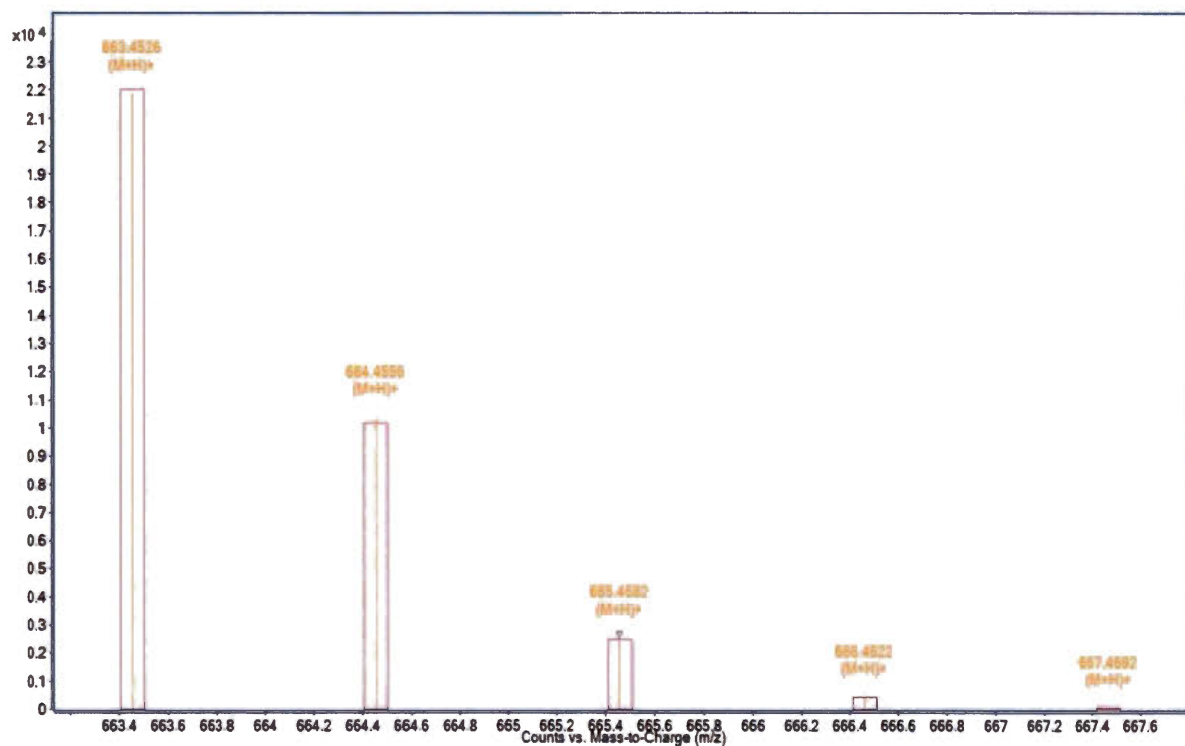


Figure 4.9 - Spectre de masse de l'Irgafos 168 phosphate (forme oxydée de l'Irgafos 168), concordance avec la base de données à 99,58 %.

Le chromatogramme des standards présente uniquement cinq composés. Les tests préliminaires ont permis de détecter l'Irganox 3114 et l'Irganox 1010 en faible intensité en mode APCI positif. Cependant, vu les contraintes de temps, les analyses ont dû être effectuées en mode MIXED (alternance APCI/ESI pendant chaque injection). Ceci entraîne une perte de sensibilité faisant en sorte que la détection de ces deux composés n'était plus possible dans ces conditions. La calibration des masses s'est donc effectuée sur la base des cinq composés présentés à la figure 4.8. Il faut souligner que le chromatogramme de cette figure présente en fait six pics, alors qu'il a été précisé précédemment que la méthode permet de détecter cinq additifs des sept contenus dans le standard. Ceci s'explique par le fait qu'un des composés, la vitamine E, offre différents pics chromatographiques distincts de même m/z . La vitamine E est en fait une molécule qui possède des centres chiraux, soit des atomes de carbone qui s'attachent à quatre groupements différents lui octroyant des orientations différentes, tel qu'illustré ci-dessous :

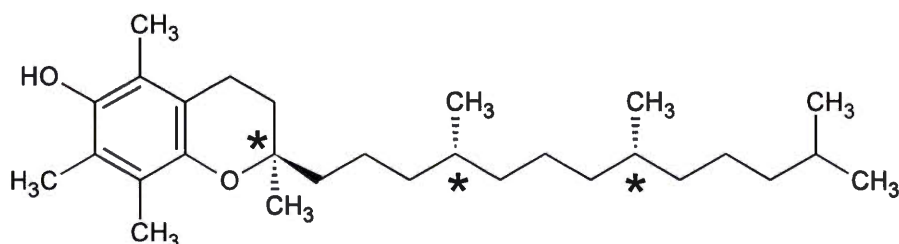


Figure 4.10 - Structure de la vitamine E (alpha-tocophérol) avec les centres chiraux (*) pouvant mener à l'observation de différents stéréo-isomères.

L'observation de plusieurs pics chromatographiques pour ce composé a mené à l'hypothèse que la méthode était en mesure de séparer des stéréo-isomères. Ceci a été confirmé en contactant la compagnie fabriquant le standard, *AccuStandard*, qui a indiqué que leur fournisseur offre bien du + et - DL alpha tocophérol, un mélange de différents stéréo-isomères de la vitamine E. Ainsi, deux pics principaux pour la vitamine E ont été utilisés pour attester de la stabilité du système pendant les analyses.

La figure 4.9 présente le spectre de masse obtenu pour l'identification de l'Irgafos 168 contenu dans la solution standard. Il faut préciser que c'est en fait la forme oxydée, l'Irgafos 168 phosphate, qui a été monitorée. En effet, l'Irgafos 168 est un antioxydant rapporté dans la littérature comme étant facilement oxydé par le rayonnement UV (Figure 4.11) (Dorey *et al.*, 2015; Farajzadeh, Goushjuui, Ranji et Feyz, 2007; Yang *et al.*, 2016). Durant les analyses, c'est la forme oxydée (Irgafos 168 phosphate) qui a été détectée le plus abondamment et celle qui est donc présentée dans les résultats pour la solution standard.

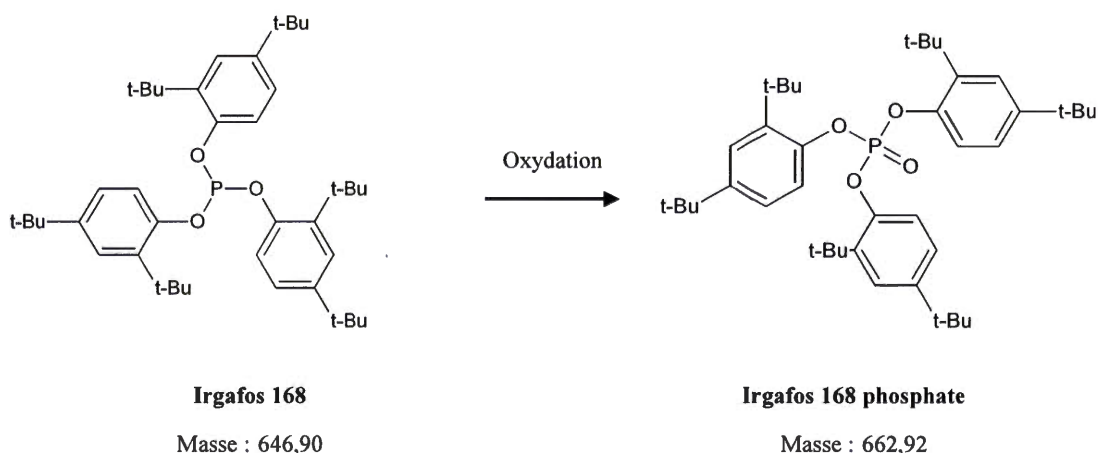


Figure 4.11 – Structure de l'Irgafos 168 et sa forme oxydée, l'Irgafos 168 phosphate.

Dû à des contraintes de temps et d'utilisation de l'instrument pour les analyses, tous les extraits ont été injectés sur une période de sept jours consécutifs. L'utilisation de ce standard pendant l'injection des extraits a permis de s'assurer de la stabilité de la calibration des masses. Des blancs d'injection (aucun échantillon injecté) ont aussi été utilisés afin de vérifier la présence de contaminations (composés provenant d'injections précédentes). Chaque échantillon a été injecté en triplicata et analysé en mode positif et négatif. Après chaque groupe de douze échantillons injectés, l'injection de standard et/ou de blancs d'injection a été effectuée. Un total de 700 injections ont été effectuées pour un temps d'utilisation d'environ 163 heures consécutives.

4.2.4 Étape 4 : Ciblage des composés d'intérêt

Les données brutes obtenues suite aux analyses par spectrométrie de masse haute résolution sont stockées dans des fichiers complexes et volumineux. Ceci est principalement dû au fait que lorsque les analyses sont effectuées en mode exploratoire, tous les composés ionisés sont détectés, le tout pouvant représenter un nombre très élevé d'ions.

Pour aider au traitement, les données chimiques brutes sont traitées avec le logiciel *MassHunter Qualitative Analysis B.07.00* (©Agilent Technologies). Ce logiciel permet de trouver les composés d'intérêt, selon certains critères établis. Deux algorithmes ont été utilisés pour ce projet : *Find by Formula (FBF)* et *Find by Molecular Feature Extraction (MFE)*.

L'algorithme FBF est une méthode d'extraction ciblée des composés contenus dans un fichier brut basé sur la concordance de leur formule moléculaire avec une base de données (PCD – *Personal Compound Database*). La FBF extrait les ions selon les préférences établies par l'utilisateur et fait concorder le tout avec des composés de la PCD selon trois critères : la concordance de la masse monoisotopique, l'abondance relative des isotopes et leur espacement (Ross, 2013) (Figure 4.12).

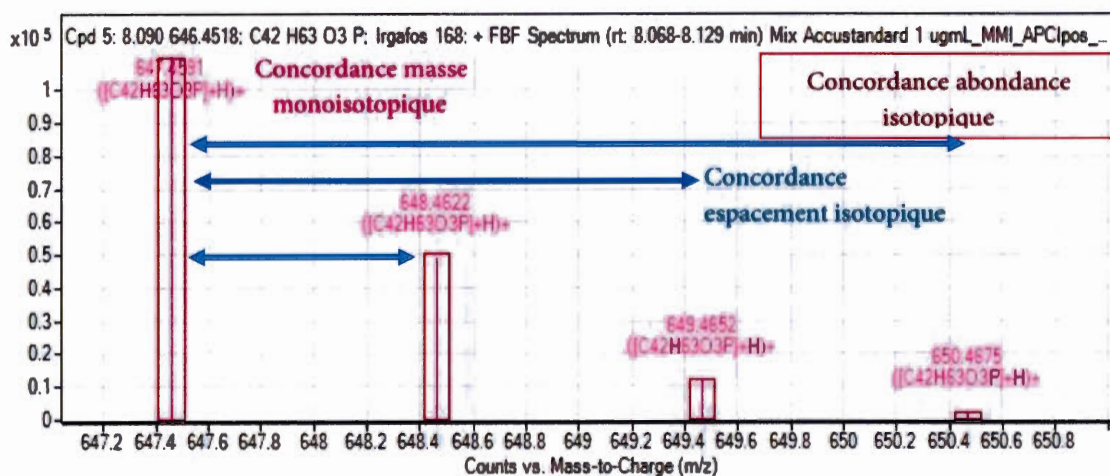


Figure 4.12 - Spectre de masse du standard d'Irgafos 168 phosphate, avec les critères de concordance de l'algorithme FBF (99,58 %)

La FBF a donc été utilisée avec une PCD fournie par *Agilent Technologies* dans le cadre de ce projet contenant plus de 1000 composés, principalement des additifs ou molécules impliqués dans la synthèse de polymères. Cependant, comme la FBF identifie uniquement des composés qui se retrouvent dans la PCD, l'utilisation complémentaire de la MFE permet de pallier pour les composés qui ne se retrouvent pas dans la base de données utilisée.

La MFE est une méthode d'extraction non ciblée de composés. Cet algorithme trouve des composés par déconvolution chromatographique. La méthode MFE trouve automatiquement des ions apparentés qui co-éluent, additionne le signal d'ions apparentés dans des valeurs uniques d'abondance, et génère les spectres du composé. Ultiment, un composé trouvé par MFE est identifié sur les bases de son temps de rétention, sa masse et ses spectres. Il est par la suite possible d'utiliser un autre algorithme qui génère de possibles formules chimiques pour les composés extraits par MFE (Ross, 2013).

Afin de se concentrer sur la détection des additifs les plus abondants, les critères suivants ont été appliqués aux méthodes FBF et MFE afin d'extraire les composés des données brutes :

- Filtre des pics : hauteur minimale de 5000 *counts* (chromatographique et spectrométrique)
- Ions positifs : $(M+H)^+$, $(M+Na)^+$, $(M+NH_4)^+$, $(M+H_3O)^+$
- Ions négatifs : $(M-H)^-$, $(M+Cl)^-$, $(M+Br)^-$, $(M+HCOO)^-$, $(M+CH_3COO)^-$
- Tolérance espacement isotopique : $0,0025 \text{ m/z} + 7,0 \text{ ppm}$
- Concordance de l'algorithme (Score MFE ou FBF) : au-delà de 80 %

Les composés trouvés sur la base des paramètres précédents ont par la suite été nettoyés manuellement en considérant d'autres critères :

1. Variation du temps de rétention du pic chromatographique (rejet au-delà de 0,8 min.)
2. Ratio signal/bruit (> 10)
3. Mauvaise forme des pics (rejet si dédoublement, épaulement, pic très large, etc.)
4. Présence du composé dans au moins deux injections sur trois pour un même échantillon.
5. Les composés présents dans les blancs d'injection et d'extraction ont été enlevés des profils des extraits.

Les composés conservés à travers ces filtres constituent donc un profil chimique propre à chaque spécimen à l'étude. Par composé, il est entendu une masse exacte précise à un temps de rétention spécifique. Le nombre de composés présents par profil varie d'un spécimen à l'autre, allant de quelques composés à plusieurs dizaines.

Avant le traitement chimiométrique, une normalisation est appliquée aux données. En temps normal, il est de mise d'ajouter un étalon interne de concentration connue aux échantillons lors de leur préparation. L'utilisation de ce type d'étalon présente plusieurs avantages : corriger la variation des volumes injectés dans l'appareil, compenser la dérive instrumentale et réduire les effets de variation liés à la préparation d'échantillons (Agilent Technologies, 2004). Ceci est possible plus précisément lorsque l'étalon interne est de nature similaire au composé d'intérêt puisque dans ce cas, il est probable que leur comportement chimique soit similaire. De plus, il est préférable que le composé choisi pour l'étalon ne se retrouve pas dans les échantillons à analyser. Avec des additifs de nature inconnue à extraire des cartes plastiques, ce type d'étalon n'a pu être utilisé. Cependant, les données brutes (soit l'aire sous la courbe des pics chromatographiques) ont été normalisées selon la masse de polymères extraite. Ceci ne permet pas de compenser les variations du système analytique, mais donne toutefois la chance de comparer de manière semi-quantitative les additifs qui sont détectés dans plusieurs spécimens différents.

Finalement, des matrices de données ont été bâties à partir des profils chimiques obtenus. Les lignes des matrices représentent les spécimens (différentes cartes) et les colonnes réfèrent à l'aire sous le pic des composés détectés ou non pour chaque spécimen. Le logiciel *The Unscrambler X™* version 10.5 a été utilisé pour le traitement chimiométrique des matrices. Ce logiciel permet une utilisation conviviale des méthodes chimiométriques présentées à la section 3.5. Les matrices de chaque jeu de données (permis québécois, nigériens et bangladais) ont donc été centrées uniquement (variables avec même ordre de grandeur et signification), puis traitées par ce logiciel pour générer des PCA et classifications hiérarchiques. La méthode de regroupement hiérarchique privilégiée est celle de Ward, qui fait appel aux calculs de distances euclidiennes et d'inertie (tel que décrit à la section 3.5.2). Cette méthode permet de classer les spécimens à l'étude en groupe, sans information préalable à fournir (certaines méthodes non hiérarchiques exigent de prédéterminer le nombre de groupes à former). Normalement, la lecture du dendrogramme formé permet de déterminer le nombre de classes optimal. Dans le contexte de cette étude, sans information a priori sur les spécimens à grouper, il se peut que le nombre de classes formées soit empreint d'une certaine incertitude. Pour valider en quelque sorte le nombre de classes, l'observation des chromatogrammes des spécimens de chaque classe et des résultats de PCA sur les variables ont permis de déterminer des composés marqueurs qui semblent propres à chacune des classes formées. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

LES RÉSULTATS

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus suite à l'application du protocole chimique en quatre étapes. La première partie présente les résultats associés à l'identification par FTIR-ATR des classes de polymères des cartes plastiques. Des observations effectuées suite à l'extraction des additifs des matrices polymériques sont ensuite présentées. L'injection de standards pendant les analyses HPLC-QToF a aussi permis de déterminer la stabilité du système analytique. Ce chapitre poursuit avec les résultats associés au traitement chimiométrique des données chimiques, afin de comparer les profils chimiques des cartes plastiques étudiées. Une dernière section conclut ce chapitre avec la présentation des résultats associés au profilage visuel appliqué aux cartes du Nigéria.

5.1 Identification des polymères par FTIR-ATR

Les analyses des cartes plastiques par spectroscopie infrarouge ont permis de déterminer les classes de polymère employées dans leur fabrication. Ces résultats, obtenus en début de projet, ont permis d'ajuster la méthode d'extraction subséquente. En effet, si les polymères identifiés présentent une bonne solubilité dans le solvant de dispersion choisi (DCM), la dispersion du polymère s'effectue en 30 minutes. Par contre, si un mélange de polymères plus ou moins solubles est identifié, le protocole est ajusté pour une dispersion d'une durée d'une heure.

Pour tous les permis de conduire québécois authentiques, les spectres infrarouges des cartes sont tous identiques et ce, peu importe la zone du recto ou du verso analysée. La figure 5.1 présente un spectre typique pour ces cartes. L'analyse du spectre a démontré des bandes importantes :

- Entre 3100 et 3000 cm^{-1} : élongations C-H (aromatiques)
- 1770 cm^{-1} : élongations C=O (carbonates)
- 1504 cm^{-1} : élongations C=C (aromatiques)
- 1187 et 1014 cm^{-1} : élongations C-O (carbonates)

Ces pics, et la présence d'un triplet de pics caractéristiques entre 1220 et 1160 cm^{-1} , tendent à confirmer la composition des cartes en polycarbonate (voir la structure du polymère à la figure 5.1). Tel que mentionné par notre partenaire, ces cartes seraient fabriquées avec plusieurs couches du même polymère, le polycarbonate. La recherche en base de données a confirmé ce résultat, en offrant des concordances de plus de 90 % pour tous les spectres IR de ces cartes.

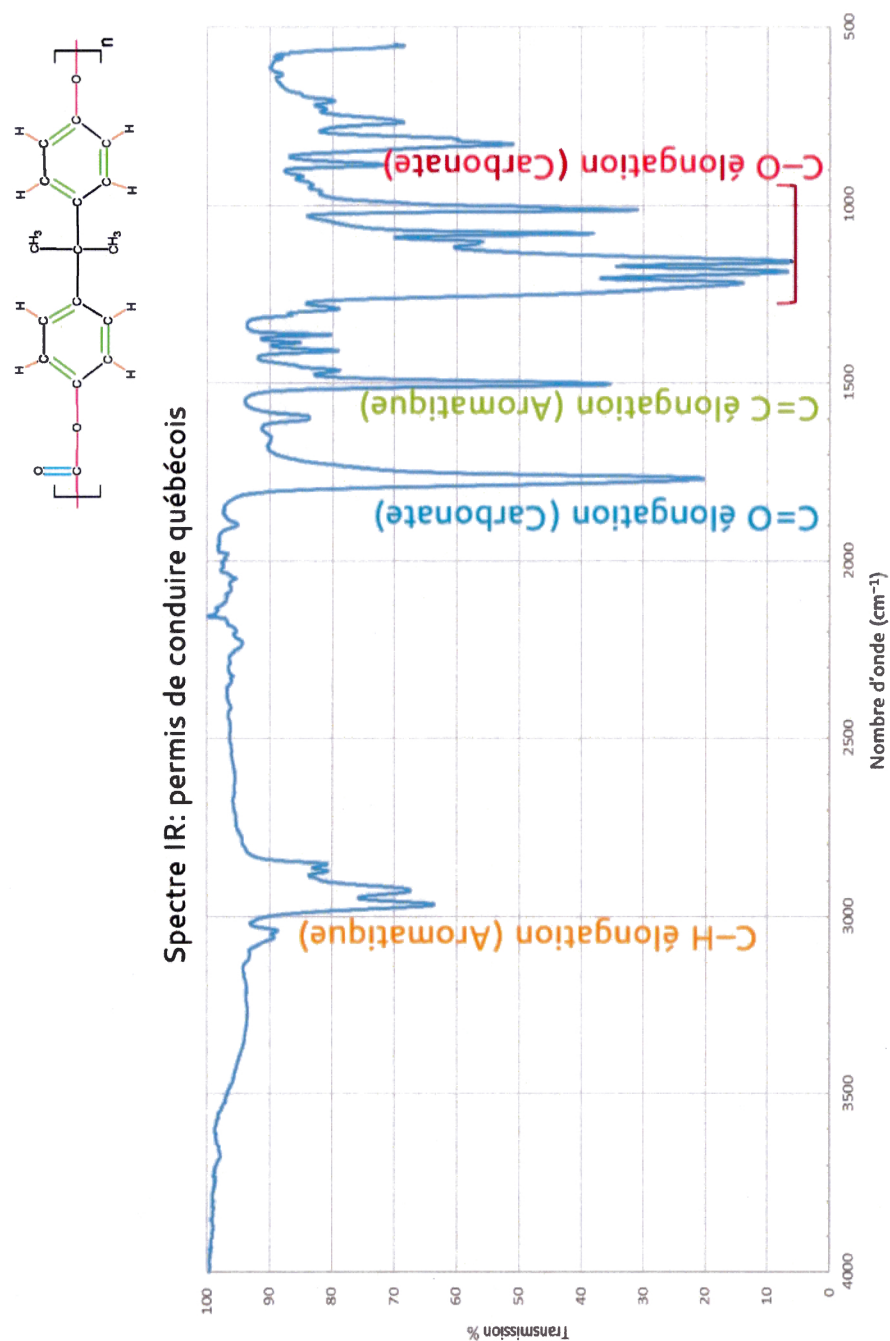


Figure 5.1 - Spectre infrarouge d'un permis de conduire québécois. Concordance dans la base de données avec le polycarbonate (> 94 %).

Pour les permis nigériens (NI) et bangladais (BA), les analyses FTIR-ATR au recto et verso des cartes ont démontré que tous ces permis sont constitués d'un mélange de divers polymères. Les spectres au recto ont été pris sur des zones non sablées. La présence d'écriture ou de photographie ne semble pas interférer avec l'allure générale des spectres. En effet, les spectres au recto sont tous identiques, peu importe où le spectre est pris (sur la photographie, le texte, une zone sans inscription, etc.). Il en est de même pour les spectres pris au verso. Ceci peut indiquer la présence de couches polymériques transparentes recouvrant les deux faces de la carte. Les résultats sont résumés au tableau 5.1.

Pour la majorité des permis nigériens et bangladais (faux et authentiques), l'analyse des spectres IR a démontré que la couche transparente au recto des cartes est possiblement constituée de polymère de la famille des polyacrylates (Figure 5.2).

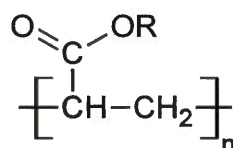


Figure 5.2 – Structure générale des polymères de la famille des polyacrylates. R = groupements alkyles ou aromatiques.

Ces polymères peuvent servir d'enduit et d'adhésif (polymerdatabase.com, 2015). Les pics caractéristiques suivants ont été observés :

- 2919 cm^{-1} : élongations C-H (CH_3 , CH_2)
- 1724 cm^{-1} : élongations C=O
- 1440 cm^{-1} : déformations C-H (CH_2)
- 1146 cm^{-1} : élongations C-O

La recherche en base de données a confirmé des concordances entre 78-86 % avec le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) pour les spectres IR des spécimens indiqués au tableau 5.1.

Pour les faux permis NI-F3, NI-F10, NI-F14 et NI-F22-25, les spectres IR recto présentent des caractéristiques bien différentes des autres faux spécimens. La présence des pics suivants :

- 3342 cm^{-1} : élongation N-H (amines)
- 1742 cm^{-1} : élongation C=O (carbonates)
- 1236 cm^{-1} : élongation C-N (amines)

pourrait indiquer l'utilisation d'un polymère de la famille des polyuréthanes, polyamides ou polyimides (ftir-polymers.com, 2007; Liu, Lin, Liu et Chang, 2014; Mighani et Kia, 2015). La figure 5.3 présente la structure générale des polymères de ces familles. Cependant, les spectres n'ont pu être identifiés par la base de données.



Figure 5.3 – Structure générale des polyuréthanes (gauche), polyamides (centre) et polyimides (droite). R = groupements alkyles ou aromatiques.

Les permis authentiques du Bangladesh sont quant à eux recouverts d'une couche en polyester (Figure 5.8), à l'instar des faux en polyacrylates. Les permis BA-F12 et BA-F24 présentent des spectres recto et verso identiques.

Les résultats des spectres IR du verso démontrent que toutes ces cartes sont possiblement produites avec des mélanges de polymères composés de poly(éthylène : chlorure de vinyle : acétate de vinyle) (PE/PVC/PVAc, Figure 5.4). Le mélange de polymères PVC/PVAc a déjà été rapporté dans la confection de carte plastique (elementsdatabase.com, 2015; Shroff, Biswas et Bhattacharya, 2008). Les pics caractéristiques pouvant être attribués à chaque polymère sont indiqués sur les spectres IR des figures 5.9 et 5.10.

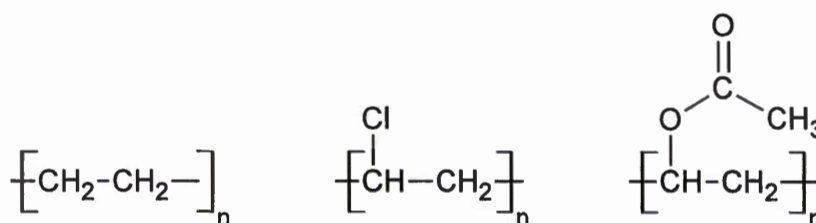


Figure 5.4 – Structures du polyéthylène (gauche), poly(chlorure de vinyle) (centre) et poly(acétate de vinyle) (droite).

Numéro du spécimen	Identification FTIR-ATR carte RECTO	Référence spectre IR
NI-F(1-2, 5, 8-9, 11)	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	5-5
BA-F(1-11, 13-23, 25)	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	5-6
NI-F(4, 6-7, 12-13, 15-21)		
NI-G(1-3)		
NI-F(3, 10, 14, 22-25)	Non identifié par la base de données. Possibilité de polyuréthane, polyamide ou polyimide.	5-7
BA-F(12, 24)	PE/PVC/PVAc	5-9
BA-G1 et BA-G3	PET	5-8
Numéro du spécimen	Identification FTIR-ATR carte VERSO	
NI-F6	PVC + non identifié	-
BA-F(8, 20-21)		
NI-F(7-11, 17-18, 20-21, 23-24)	Poly(éthylène : acétate de vinyle : chlorure de vinyle) (PE/PVC/PVAc)	5-9
BA-F(1-7, 9-19, 22-25)		
BA-G1 et BA-G3	PE/PVC/PVAc	5-10
NI-F(1-5, 12-16, 19, 22, 25)		
NI-G(1-3)		

Tableau 5.1 - Résultats de la recherche en base de données pour l'identification des polymères des cartes du Nigéria (NI) et du Bangladesh (BA). F désigne un faux permis et G, un permis authentique.

Même si la plupart des cartes semblent composées des mêmes polymères, certains spectres présentent tout de même quelques différences. Si la proportion relative des polymères du mélange n'est pas la même d'un plastique à l'autre, les pics caractéristiques du spectre IR ont différentes intensités, ce qui pourrait expliquer en partie ces différences. Même si en général, les additifs sont présents en faible concentration dans la matrice, la présence de certains composés en grande concentration (ex. : agent de remplissage) peut aussi influencer l'allure générale du spectre. L'identification formelle des polymères, qui repose sur la base de données, dépend grandement de son contenu. Ainsi, si un polymère ou un mélange ne s'y retrouve pas, il ne peut pas être identifié correctement. C'est ce qui a été observé pour le recto des permis NI-F3, NI-F10, NI-F14 et NI-F22-25. Même si le but de cette analyse n'est pas d'identifier formellement la composition des mélanges de polymères de chaque carte, les informations obtenues permettent non seulement de savoir que ces cartes ne sont pas constituées d'un polymère unique, mais aussi sur quelle(s) classe(s) générale(s) de polymère le travail d'extraction subséquent doit s'effectuer pour s'ajuster au niveau du temps d'extraction. Les figures 5.5 à 5.10 présentent les différents spectres obtenus et référencés dans le tableau 5.1.

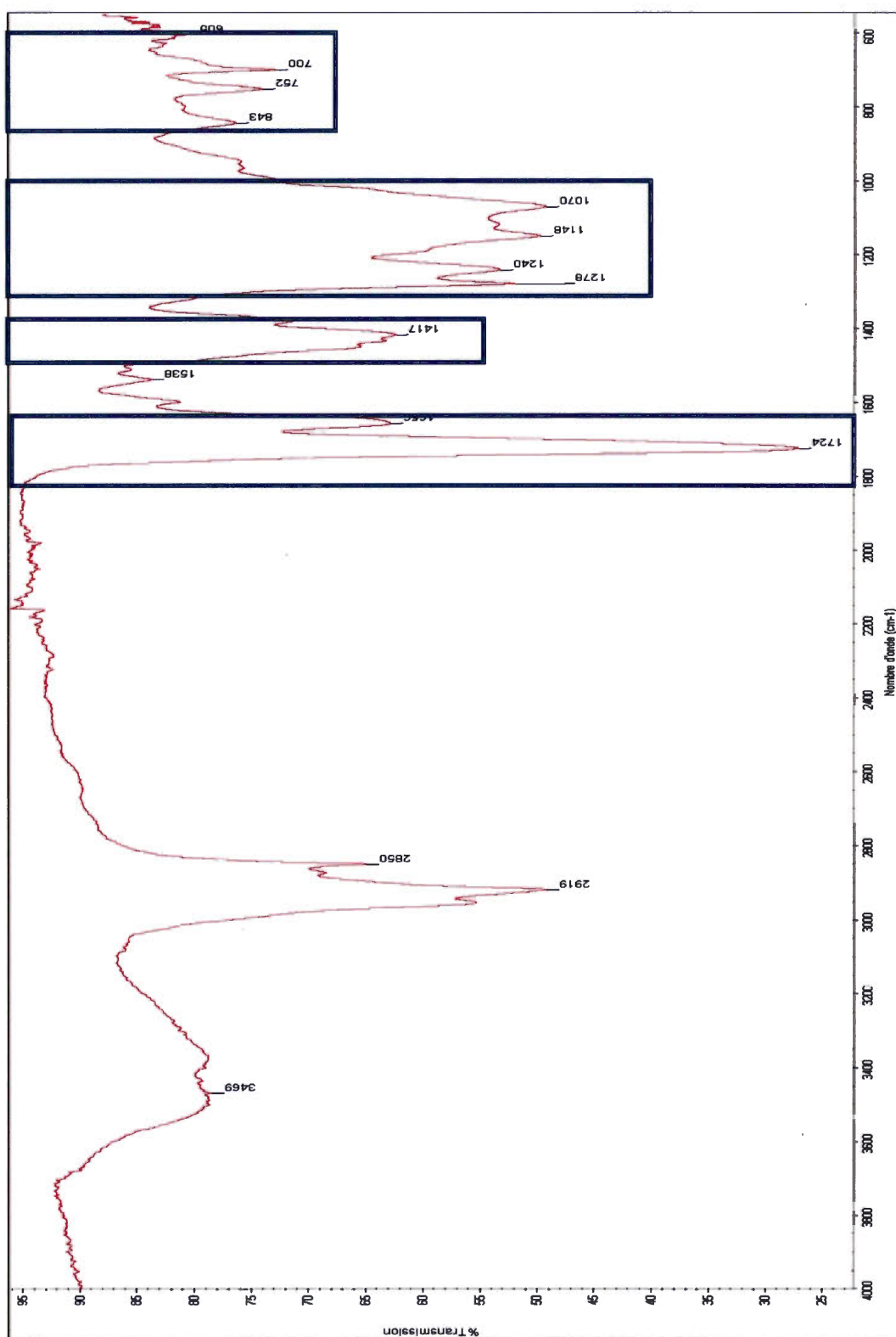


Figure 5.5 - Spectre IR du RECTO du spécimen NI-F1 (faux permis). Les régions de pics caractéristiques au PMMA présentant des proportions différentes au spectre suivant sont encadrées.

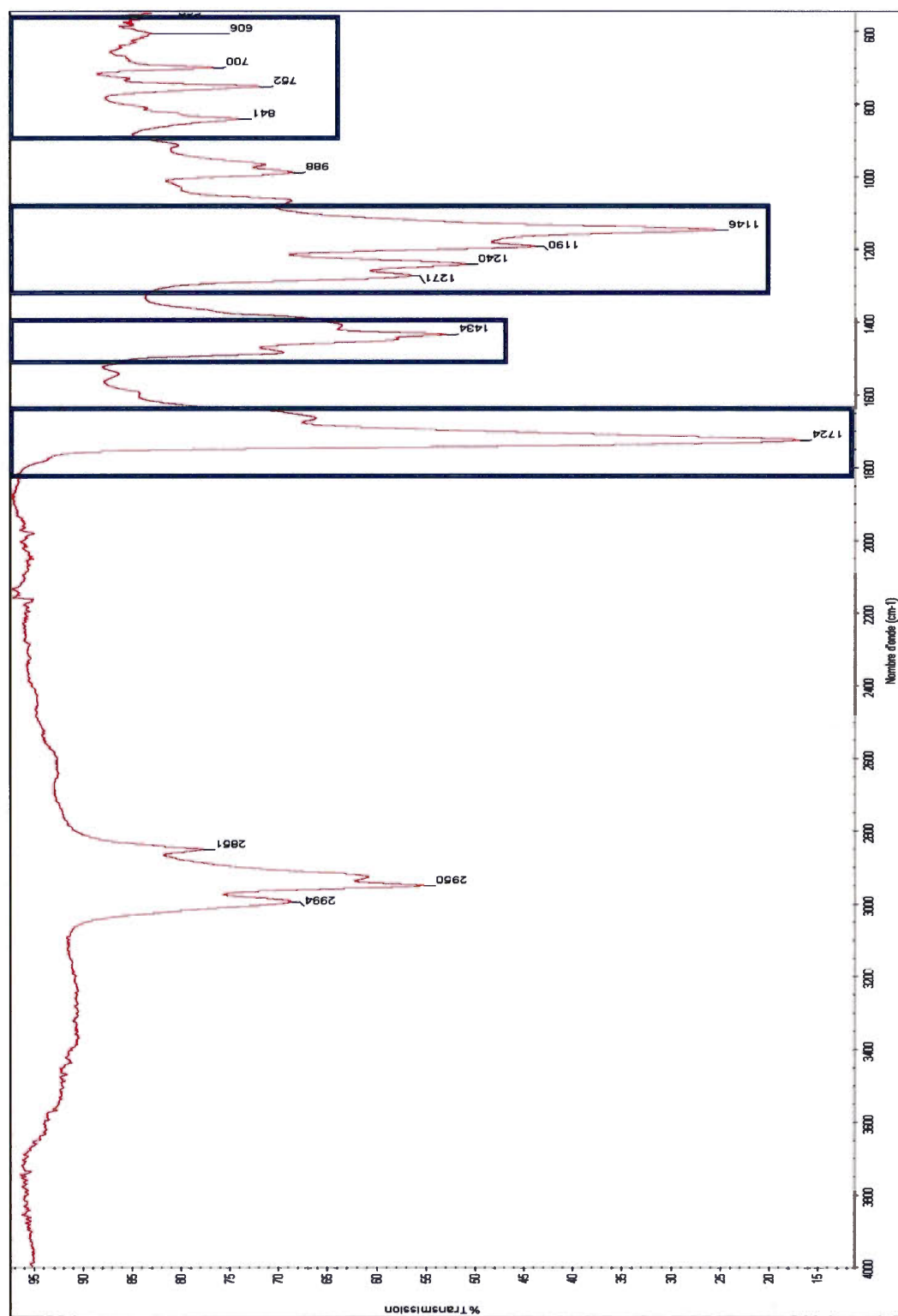


Figure 5.6 - Spectre IR du RECTO du spécimen NI-G2 (permis authentique). Les régions de pics caractéristiques au PMMA présentant des proportions différentes au spectre précédent sont encadrées.

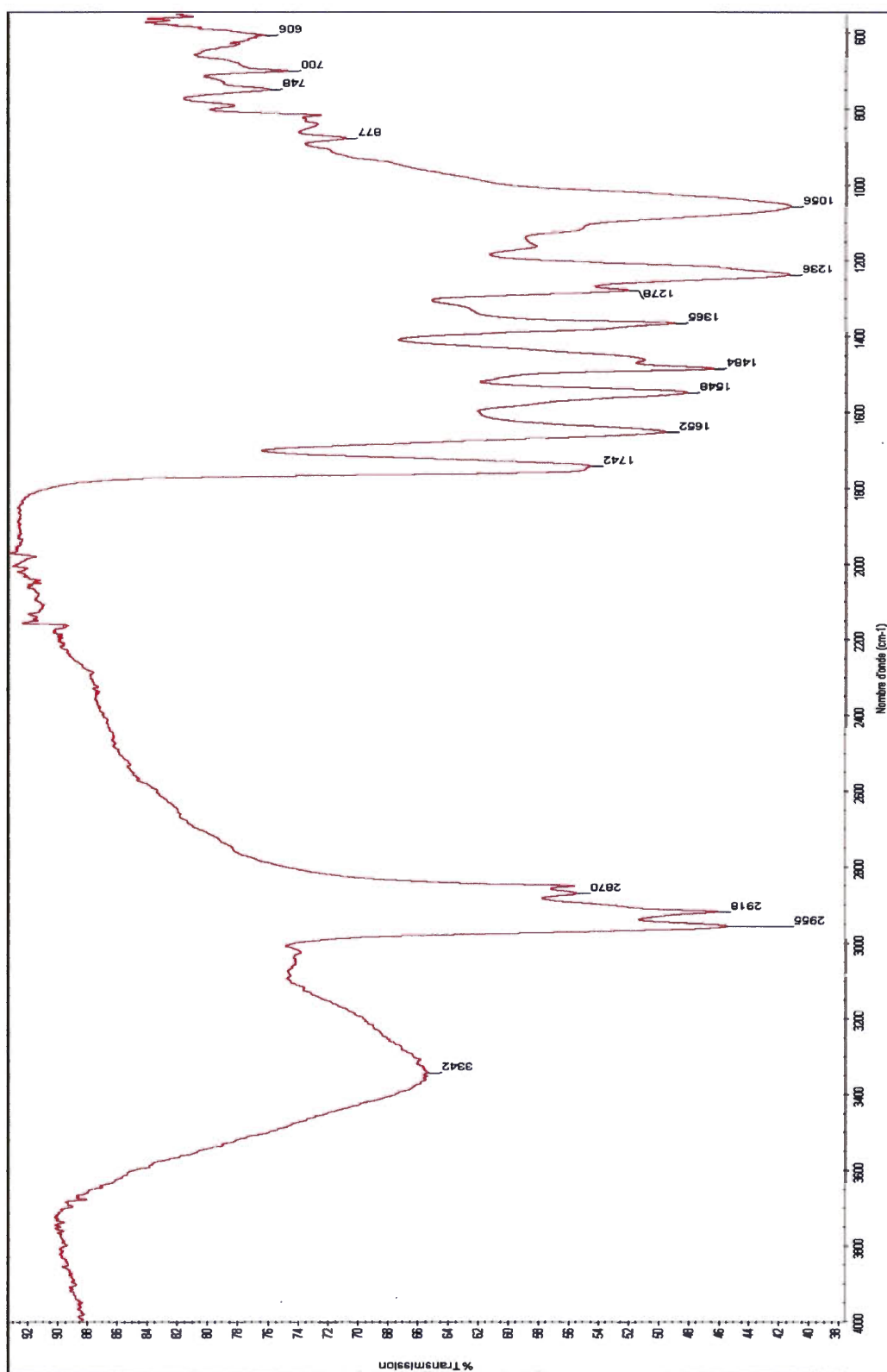


Figure 5.7 - Spectre IR du RECTO du spécimen NI-F14 (faux permis). Polymère non identifié par la recherche en base de données.

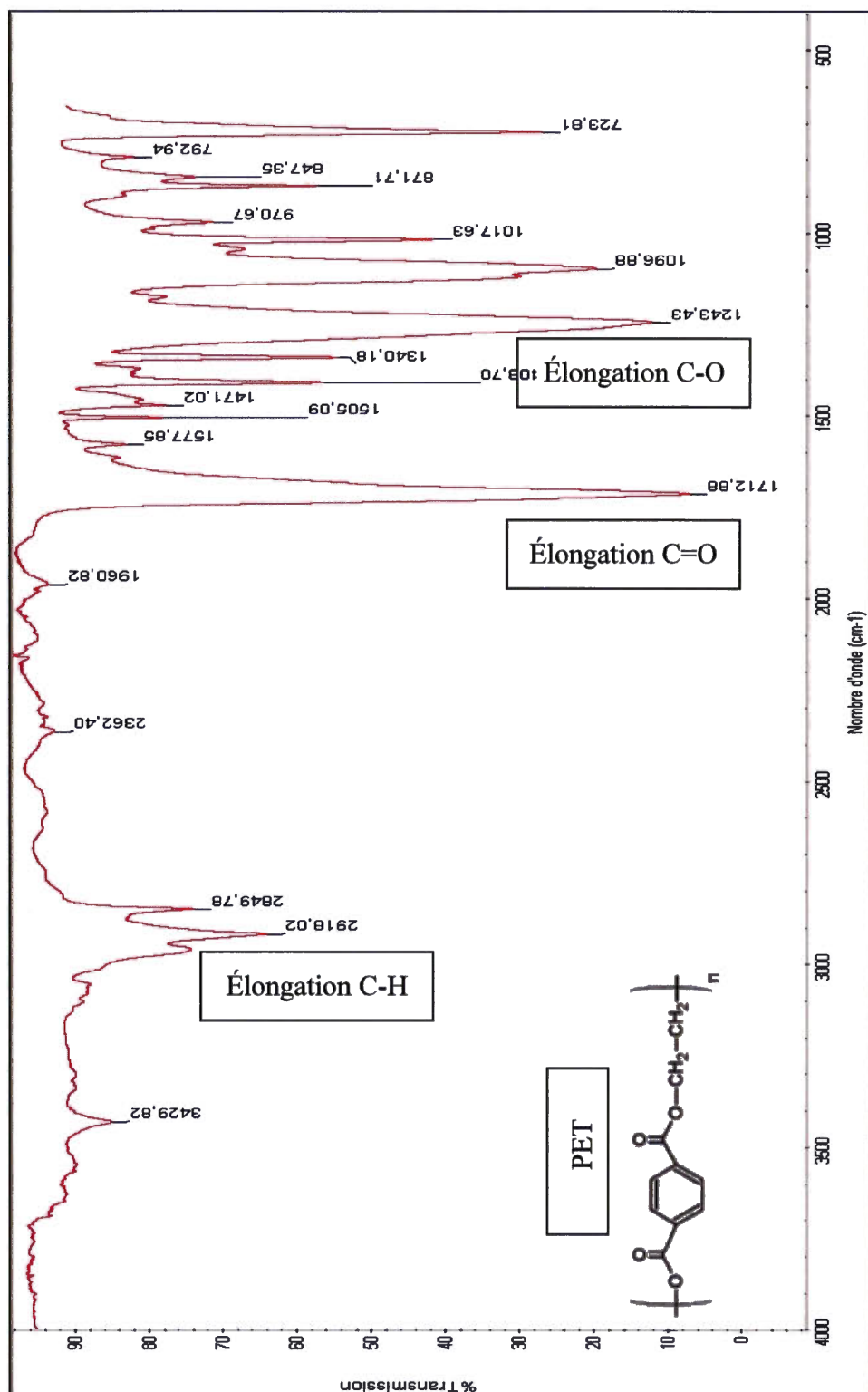


Figure 5.8 - Spectre IR du RECTO du spécimen BA-G3 (vrai permis). Identification : famille des polyesters (possiblement le PET).

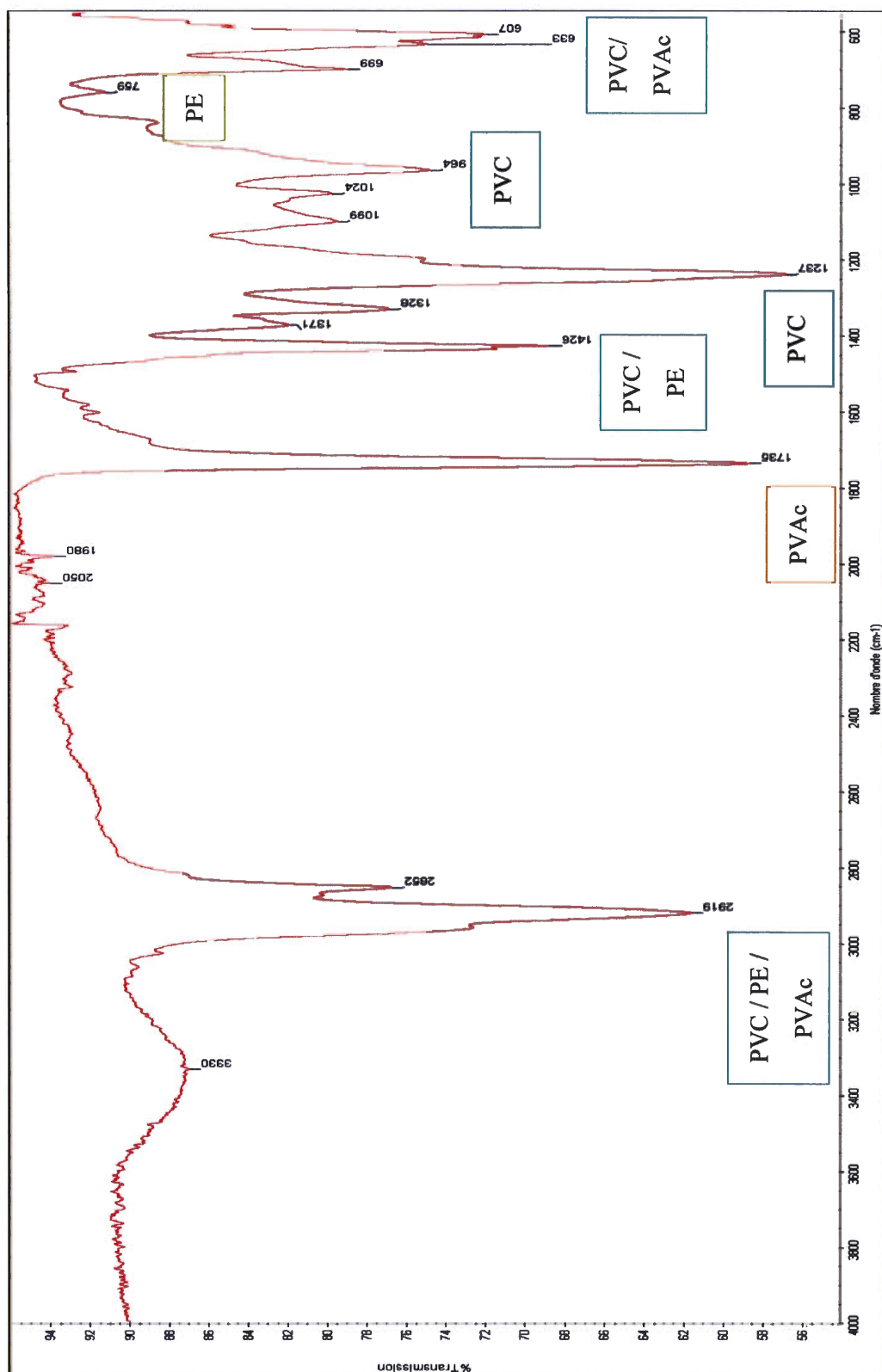


Figure 5.9 - Spectre IR du VERSO du spécimen NI-F18 (faux permis). Identification en base de données d'un mélange de PE/PVC/PVAc.

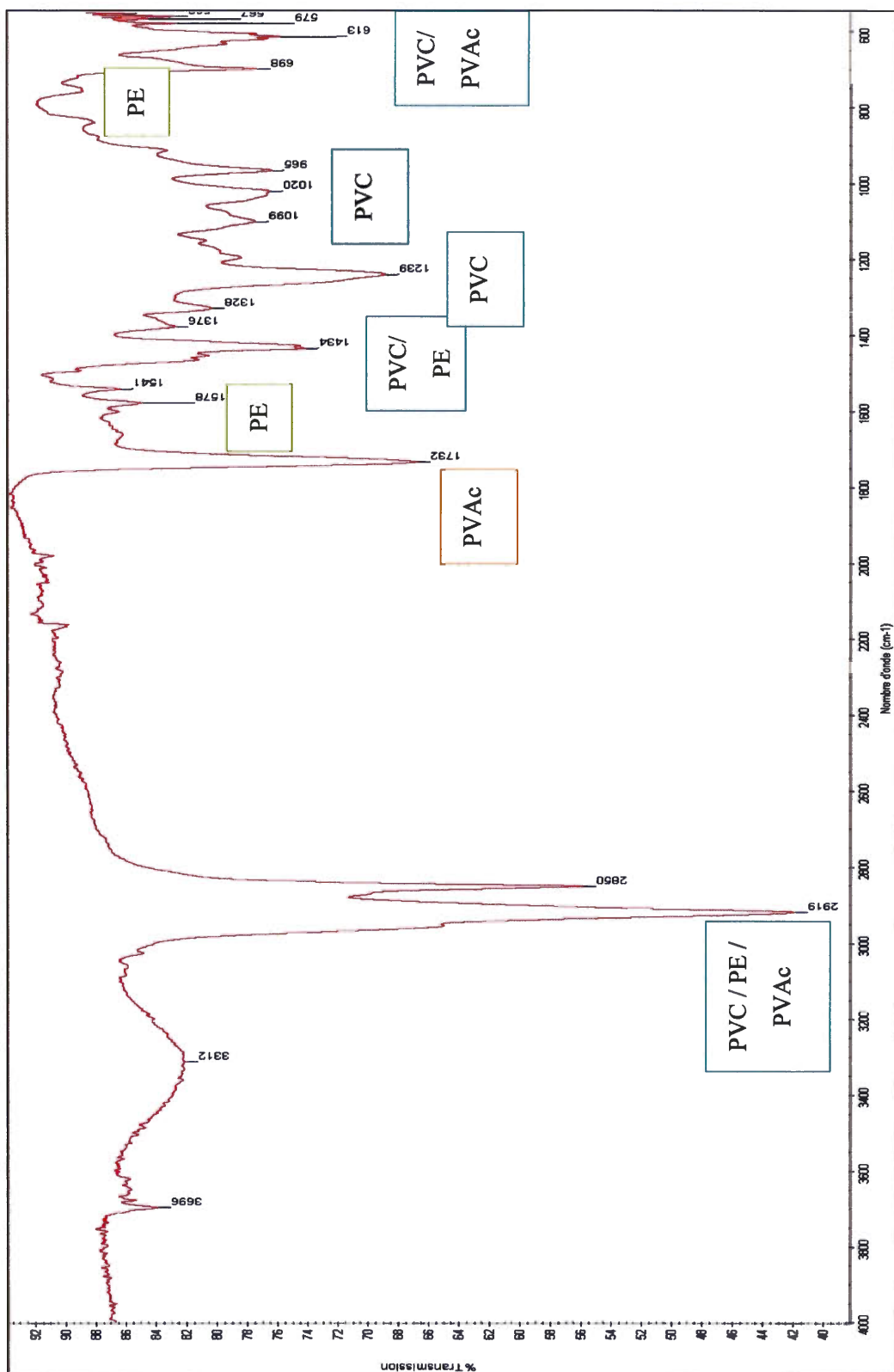


Figure 5.10 - Spectre IR du VERSO du spécimen NI-G3 (permis authentique). Identification en base de données de PE/PVC/PVAc en proportion différente du spectre précédent.

Des tests de délaminage préliminaires aux extractions sur des permis de conduire du Nigéria ont permis d'obtenir plus d'information sur la structure des cartes. En laissant reposer des bouts de cartes dans un mélange de solvant, il a été possible de séparer les différentes couches d'un permis authentique (Figure 5.11). Les morceaux de cartes ont reposé dans un mélange d'hexane avec DCM à 20 % (%v/v). Le pourcentage de DCM a été augmenté de 20 % chaque semaine. À 40%, la face recto de la carte s'est décollée. À 60 %, la face verso a pu être délaminée.

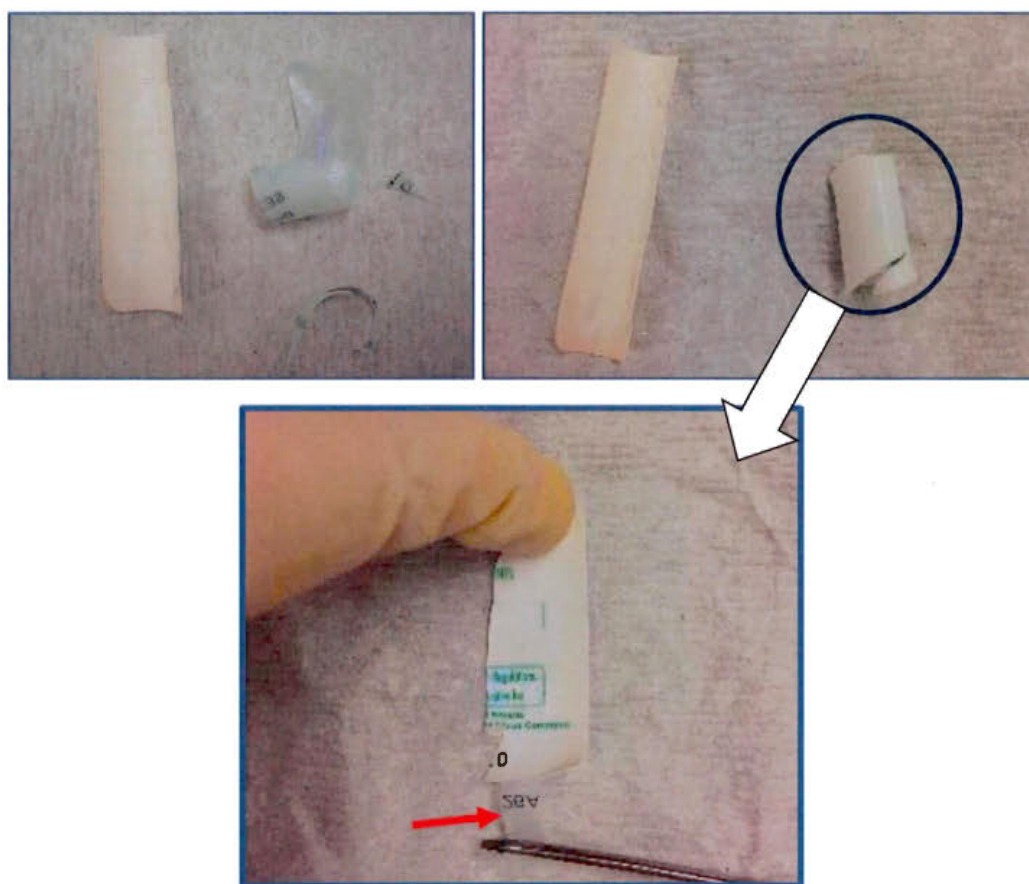


Figure 5.11 – Test de délaminage sur un permis authentique du Nigéria. Face recto de la carte séparée après cinq heures dans un mélange hexane/DCM 40% (haut gauche). Face verso séparée après cinq heures dans un mélange hexane/DCM 60% (haut à droite). La face verso séparée avec un film transparent qui se décolle (bas centre, flèche).

Il a donc été possible d'observer que la carte est composée d'une couche translucide au recto qui comporte les informations biographiques et design de la carte, une couche blanche au verso où est imprimé le texte principal, une couche transparente de surface au verso où un code d'identification est gravé, ainsi qu'une portion blanche centrale entre les couches recto et verso délaminiées où se retrouvent les lettres *FRSC* en gaufrage.

Des analyses IR ont été effectuées après le séchage de ces couches. Toutes les couches au verso (blanche et transparente) semblent constituées d'un mélange de PE/PVC/PVAc. La couche translucide au recto a offert un spectre similaire au PMMA sur sa face externe, alors que sa face interne propose une composition en PE/PVC/PVAc. Cependant, la couche centrale, qui n'a pas été affectée par les solvants utilisés, est faite uniquement de PE et non d'un mélange tel qu'observé sur les couches externes. Cette composition, avec une couche centrale en PE, n'a pas été retrouvée pour les faux permis de conduire du Nigéria. Ces derniers ont vu toutes leurs couches gonfler et s'égrainer. Il est donc intéressant de constater que bien que la plupart des permis présentent des spectres IR similaires, ceci n'est pas suffisant pour attester de la composition globale des polymères des cartes. Et c'est bien ici l'une des raisons pour laquelle la spectroscopie infrarouge n'a pas été envisagée au départ comme la technique unique de profilage chimique des faux documents dans ce projet. La technique de FTIR-ATR ne permet qu'une analyse de surface, où le rayon infrarouge pénètre de seulement quelques microns à l'intérieur de l'échantillon. Ainsi, ceci ne permet pas d'obtenir le profil spectroscopique des couches internes de la carte, si ces dernières présentent des différences de composition, comme pour les permis authentiques du Nigéria. Cependant, une méthode comme la microspectroscopie infrarouge pourrait être intéressante à investiguer. En coupant une section de la carte, il serait possible de balayer cette dernière dans le sens de son épaisseur afin d'obtenir des spectres IR de chaque couche composant la carte.

De plus, une étude a été menée par Zasso en 2013 où la spectroscopie infrarouge a été employée comme technique de profilage chimique de 19 fausses cartes d'identité françaises. Ces cartes ont été choisies dans cette étude sur la base de leurs profils visuels disparates, qui n'indiquaient aucun lien entre elles. Toutes les cartes étaient constituées de PET et présentaient un profil spectroscopique similaire. À l'aide d'analyses chimiométriques, Zasso a conclu que la spectroscopie infrarouge ne permet pas de bien distinguer ces 19 documents (Zasso, 2013). Ceci ne signifie cependant pas que le PET de ces cartes provient nécessairement du même fabricant de plastique. La présence d'additifs, en faible concentration, peut être difficile à visualiser sur les spectres infrarouges. En effet, les pics peuvent être trop faibles ou dissimulés sous les pics imposants reliés aux polymères. C'est donc pourquoi, dans le but d'obtenir un profil chimique plus complet des polymères des documents d'identité, une méthode d'extraction des additifs a été privilégiée au lieu d'une analyse directe comme le FTIR-ATR.

5.2 Les solutions aux problèmes d'extraction

Pendant les tests préliminaires d'injection au HPLC, une augmentation de la pression dans le système a rapidement été relevée. Au même moment, une perte de symétrie dans la forme des pics chromatographiques a été observée. Les différentes composantes du système ont été vérifiées, les conduits purgés et nettoyés, et les phases mobiles changées. Le problème s'est finalement avéré être au niveau des échantillons. Des composés contenus dans les extraits précipitaient au contact de la phase mobile aqueuse. Ceci semblait bloquer graduellement la précolonne. Des tests ont démontré qu'un nuage blanc de particules en suspension se forme dans un échantillon extrait de carte plastique après l'ajout de phase mobile aqueuse ($\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mM}$ d'acétate d'ammonium) (Figure 5.12).



Figure 5.12 – Test de précipitation d'un extrait provenant d'une carte en polycarbonate. À gauche, l'extrait original et à droite, un petit volume de l'extrait précipité dans la phase mobile aqueuse (2 dans 1).

Suite à cette observation, des tests de dilution dans la phase mobile aqueuse ont été effectués afin de déterminer visuellement quelle dilution permet de précipiter complètement les composés réagissant avec la phase aqueuse. Pour ce faire, différents volumes de phase mobile ont été testés. Les échantillons dilués ont ensuite été filtrés sur cartouche 0,2 μm en PTFE, puis réintégrés dans la phase aqueuse pour voir si le tout précipitait à nouveau. Au final, tous les extraits ont été dilués dans la phase mobile aqueuse (2 : 1) avant d'être filtrés sur cartouche 0,2 μm afin d'éliminer toute particule en suspension. La phase mobile organique (MeOH :IPA (80 :20) + 0,5 mM d'acétate d'ammonium) a aussi été testée et aucun échantillon n'a précipité dans cette dernière.

Après la dilution, précipitation et filtration des échantillons, un autre test d'injection au HPLC a été effectué. Un échantillon a été injecté à une centaine de reprises pour vérifier la stabilité de la pression dans le système avec un échantillon traité. Malheureusement, une augmentation de la pression a de nouveau été observée, mais cette fois-ci plus faible que pour les échantillons non traités. Par manque de temps et d'accès à l'instrumentation, les injections ont dû avoir lieu malgré ce problème. L'augmentation graduelle de la pression du système HPLC n'est évidemment pas optimale puisque les échantillons ne sont alors pas tout à fait analysés dans les mêmes conditions tout au long des injections.

Bien que ceci ne semble pas avoir été trop dommageable pour la stabilité du système, c'est une situation qui devra être réglée avant d'implanter une telle méthode. Ceci permettra d'offrir un environnement plus stable lors de l'analyse des échantillons et d'économiser sur l'achat de précolonne.

Une investigation sur la nature des composés précipités par la phase mobile aqueuse a été menée afin de faciliter l'ajustement éventuel de la méthode d'extraction. Pour comprendre ce qui se trouvait en solution et tenter de découvrir ce qui précipitait, des échantillons précipités (provenant de cartes en polycarbonate et en PE/PVC/PVAc) ont été évaporés à sec avant d'effectuer des analyses RMN de protons et FTIR-ATR. Les spectres RMN de protons n'ont pas offert de pics permettant de caractériser les composés. Lors de la préparation pour l'analyse RMN, il se peut que trop de solvant (chloroforme deutéré) ait été utilisé, provoquant une trop grande dilution de la poudre récupérée. Dans le DMSO, la poudre a aussi formé de petits agrégats, démontrant qu'elle devait y être peu soluble. Un échantillon de carte en polycarbonate a offert une plus grande quantité de poudre séchée, ce qui a permis de faire l'analyse FTIR-ATR. Le spectre infrarouge présente les pics caractéristiques du polycarbonate (Annexe 1). Une des difficultés rencontrées lors de l'extraction de substrat polymérique, tel que décrite dans la section 1.4.3 et rapportée dans la littérature, est la présence possible de polymères de faible poids moléculaire pouvant interférer avec les analyses subséquentes. Il est possible que les composés précipitant lors du contact avec la phase mobile aqueuse soient de petits oligomères provenant de la matrice principale. Si l'on considère le paramètre de solubilité de l'eau (23,4) versus ceux du PC (9,5-10,0), du PE (7,7-8,2), du PVC (8-11) ou du PVAc (8,5-9,5), la grande différence entre les paramètres des polymères et du solvant démontre que ces polymères sont tous insolubles dans l'eau. Bien que l'analyse FTIR-ATR n'a pas été effectuée pour les cartes en PE/PVC/PVAc vu la trop faible quantité de poudre séchée recueillie, il se peut que ce phénomène soit à l'origine de la précipitation de composés dans ces extraits. Il serait bon d'adapter le protocole d'extraction en conséquence, peut-être en choisissant un autre solvant organique que l'ACN pour la précipitation (offrant une plus grande différence de paramètres de solubilité avec les polymères à l'étude).

5.3 Stabilité du système analytique

Afin de s'assurer de la stabilité du système lors des analyses HPLC-QToF, un mélange composé de différents additifs standards a été injecté tout au long des analyses, tel que décrit dans la section 4.2.3.

Très peu de variations ont été observées quant aux temps de rétention et aux masses des standards, avec des coefficients de variation maximaux de 0,5 % et 0,001 % respectivement (Figure 5.13 et Figure 5.14). Ceci atteste de la stabilité du système d'analyse quant aux masses exactes détectées pendant la période d'injection des extraits.

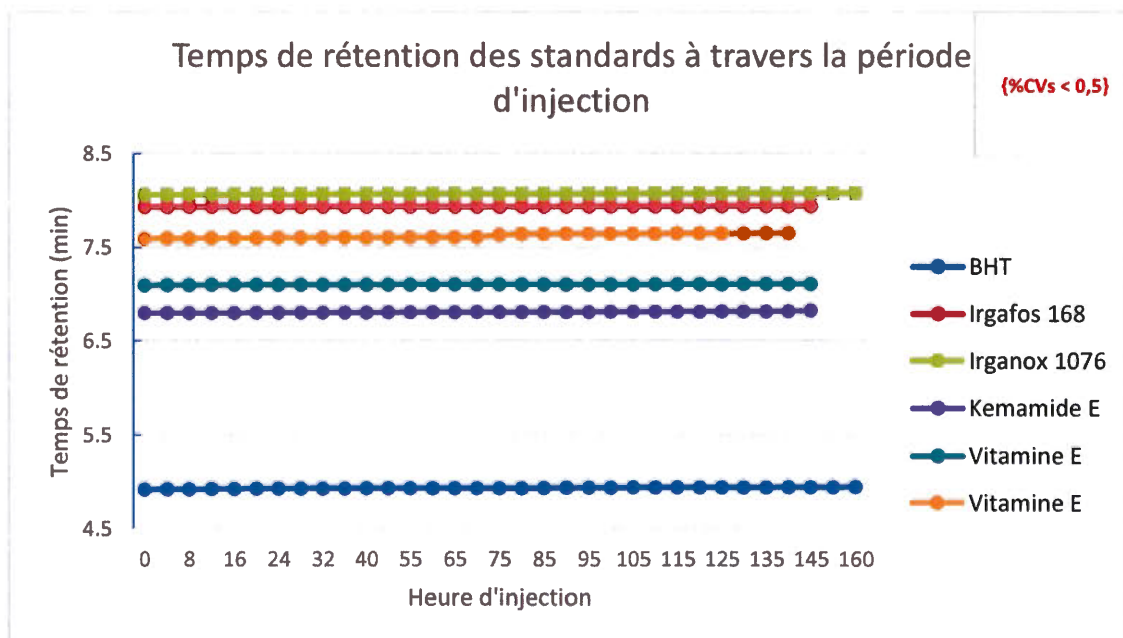


Figure 5.13 - Variation du temps de rétention des composés standards pendant la période d'injection des échantillons.

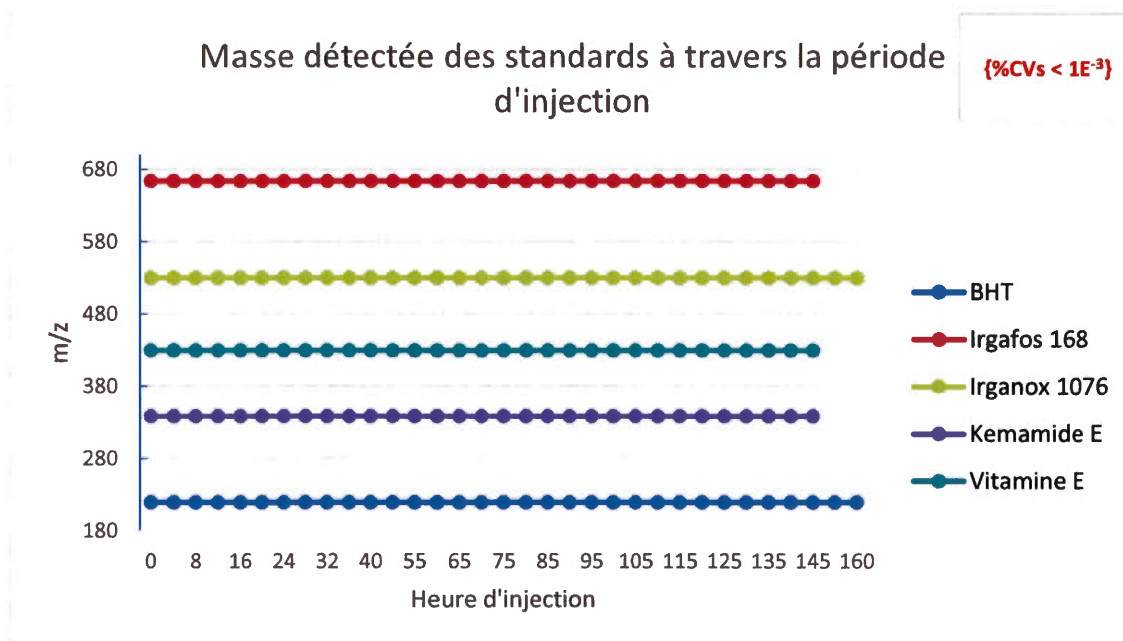


Figure 5.14 - Variation de la masse exacte des composés standards pendant la période d'injection des échantillons.

La figure 5.15 présente la variation de l'aire sous le pic des différents additifs standards tous à 1 ug/mL pendant la période d'injection des extraits. Les résultats démontrent que l'aire sous la courbe des pics chromatographiques des composés varie grandement à travers le temps, avec des coefficients de variation allant de 14 à 28 %. Ceci peut être attribuable à des variations propres à l'instrumentation (injection, ionisation variable des composés, détection, etc.) et peut avoir un impact important lorsqu'une quantification est nécessaire. Comme mentionnée à la section 4.2.3, l'utilisation de standard interne peut pallier ce problème. Comme ce type de standard n'a pu être utilisé dans le projet, il est important de garder ces variations en tête lors de l'interprétation des résultats pour les composés inconnus.

En somme, malgré les variations plus importantes des aires sous les pics des composés standards, le système a gardé une bonne stabilité tout au long des injections d'échantillons pour les masses et temps de rétention de composés standards de nature et poids moléculaires variés.

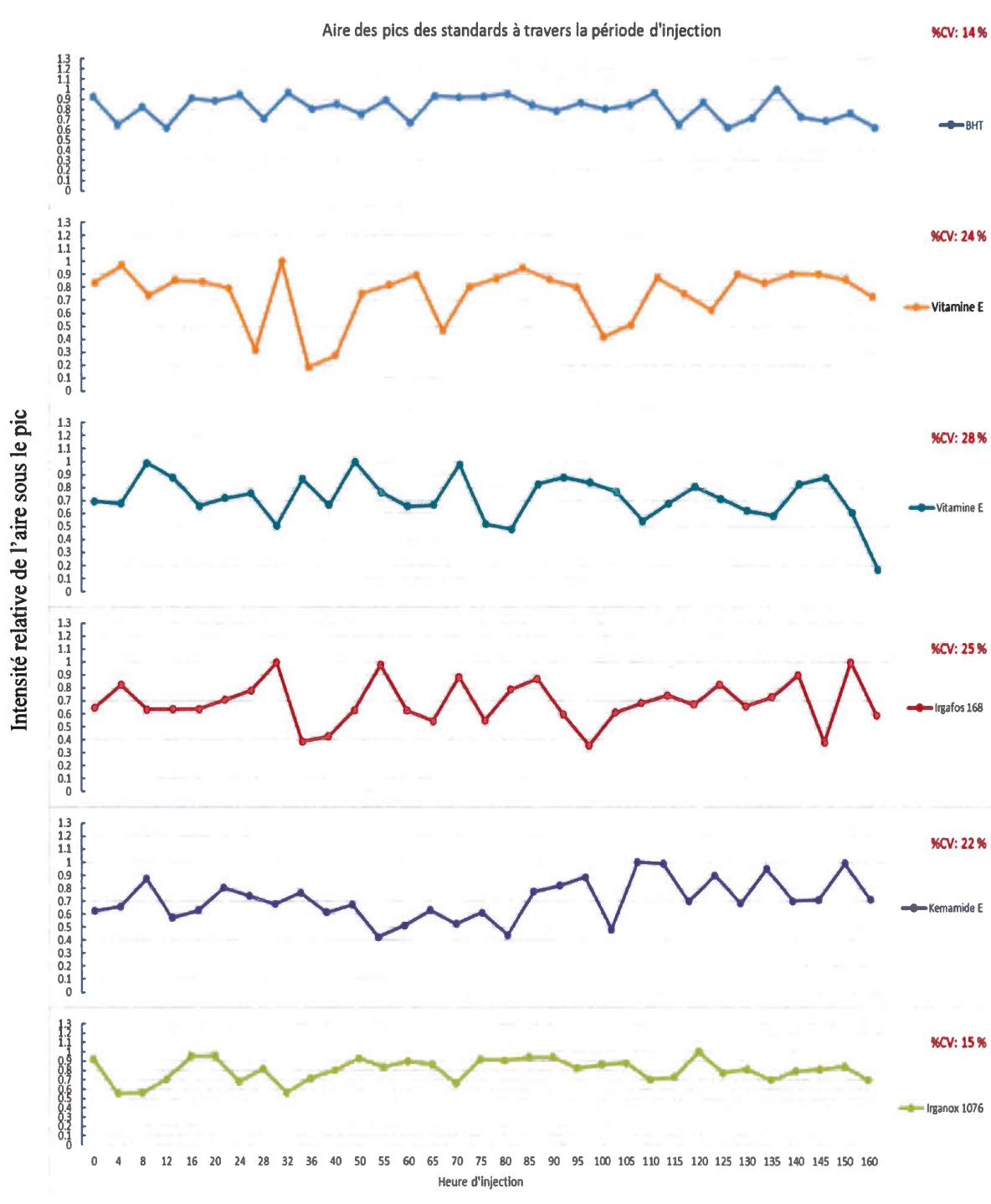


Figure 5.15 - Variation de l'aire sous le pic des standards pendant la période d'injection des échantillons.

5.4 Reproductibilité de la chaîne analytique

Afin d'évaluer la reproductibilité de la chaîne analytique, il est possible d'étudier les profils chimiques de cartes officielles de même type, telles que les permis de conduire québécois authentiques. En effet, d'après les renseignements de notre partenaire, tous ces permis ont été fabriqués selon la même méthode, avec le même matériel, en suivant de nombreuses normes de qualité. Ces permis semblent donc répondre aux critères de la prémisses 2 (*section 2.2*), selon laquelle *comme les fabricants de polymères respectent des critères de qualité rigoureux quant à la production de leur produit, l'intravariabilité qualitative et quantitative des composants entrant dans leur synthèse* devrait être faible. En se basant sur l'hypothèse qu'une telle prémisses devrait mener à l'observation de profils chimiques similaires pour un même type de document officiel, la comparaison des profils chimiques des permis de conduire québécois pourrait alors renseigner sur la reproductibilité de la méthodologie employée.

Comme mentionné dans le chapitre 4 (*section 4.2.2*), au total, 15 permis de conduire authentiques québécois ont été traités. De ces 15 permis, 12 ont été traités par l'extraction à l'ACN. Dans l'optique d'une éventuelle optimisation de la méthode, les trois permis restants ont été traités avec d'autres solvants de précipitation. Vu la diversité des additifs pouvant être employés dans la production de plastique, il est probable que différents solvants puissent extraire différents composés des matrices polymériques.

Tout d'abord, le tableau 5.3 présente la matrice utilisée pour comparer les profils chimiques des permis québécois traités à l'ACN sur la première zone de la carte (référence Figure 4.2). D'après les critères de sélection des composés (*section 4.2.4*), six analytes ont été retenus pour composer le profil de ces cartes. Chaque aire dans la matrice représente la moyenne de trois injections et est pondérée selon la masse de plastique extraite. Le tableau 5.2 offre quelques informations sur les composés du profil chimique.

Composé	1	2	3	4	5	6
m/z	347,128	448,237	451,250	481,201	486,190	495,276
détectée						
Temps de rétention (min)	4,45	6,71	0,49	5,07	5,40	0,51
Formule générée par le logiciel	$C_{22}H_{30}O_4$	$C_{30}H_{29}N_{30}$	$C_{17}H_{34}N_6O_8$	$C_{31}H_{30}O_5$	$C_{29}H_{24}O_6$	$C_{19}H_{38}N_6O_9$
Ions détectés	(M-H) ⁻	(M+H) ⁺	(M+H) ⁺	(M-H) ⁻	(M+H) ⁺ (M+Na) ⁺ (M+NH ₄) ⁺	(M+H) ⁺

Tableau 5.2 - Données des six composés composant les profils chimiques des permis de conduire québécois authentiques traités sur la zone 1.

	1	2	3	4	5	6
C009	47348	165179	108011	306887	746414	116949
C011	0	156687	128786	166532	808630	131210
C012	35905	164053	133755	229679	838512	133542
C013	42873	111910	119334	228821	501657	113039
C014	45791	125475	148159	263460	602767	125502
C016	45497	182487	129183	234898	906002	146985
C017	41674	162432	101452	228405	848492	112369
C018	42399	122459	150739	210872	603114	125836
C019	45578	110527	123128	214245	588674	104722
C020	47419	105072	119950	250204	561917	82080
C021	52030	189371	120829	283606	936935	103161
C022	47444	99660	14154	246727	536248	12340
% CV des autres	32.9	22.6	30.2	15.1	22.2	31.9

Tableau 5.3 - Matrice des permis de conduire québécois authentiques traités sur une même zone (1) à l'ACN. Les colonnes réfèrent à l'aire pondérée sous le pic des différents analytes (1 à 6) composant les profils chimiques. Les différents permis sont identifiés par la lettre C suivie d'un nombre (ex. :C009).

Les conclusions de la section 5.3 sur la variabilité des aires ont permis d'identifier un problème en analyse quantitative et invitent donc à procéder à une analyse qualitative des résultats pour les permis de conduire québécois authentiques. Les coefficients de variation des aires pour les six composés indiqués au tableau 5.3 (entre 15-32 %) corroborent les conclusions de l'analyse de la section 5.3. Ceci indique que les variations d'aires observées pour les composés des profils chimiques des permis québécois pourraient aussi être attribuables aux variations inhérentes à l'instrument.

L'analyse qualitative des chromatogrammes de la figure 5.16 permet de conclure que la méthode offre une bonne reproductibilité au niveau de la nature des composés analysés pour les permis de conduire québécois en polycarbonate. Le processus d'extraction a été en mesure de fournir six composés qui ont tous été ionisés et détectés dans la majorité des permis de conduire québécois authentiques (à l'exception du composé 1 absent du spécimen C011).

Les résultats démontrent aussi qu'il ne semble pas y avoir de distinction entre les profils chimiques des permis de conduire québécois provenant d'usines de fabrication différentes avec la méthode mise au point. Les cartes plastiques des spécimens C009, C011, C012, C013 et C014 proviennent d'une première usine de production alors que celles des spécimens C016 à C022 ont été produites dans une seconde usine. Peu importe l'usine de production, les analyses ont offert des résultats qualitatifs similaires pour chaque spécimen. La figure 5.16 présente les chromatogrammes pour un spécimen de chaque usine de production.

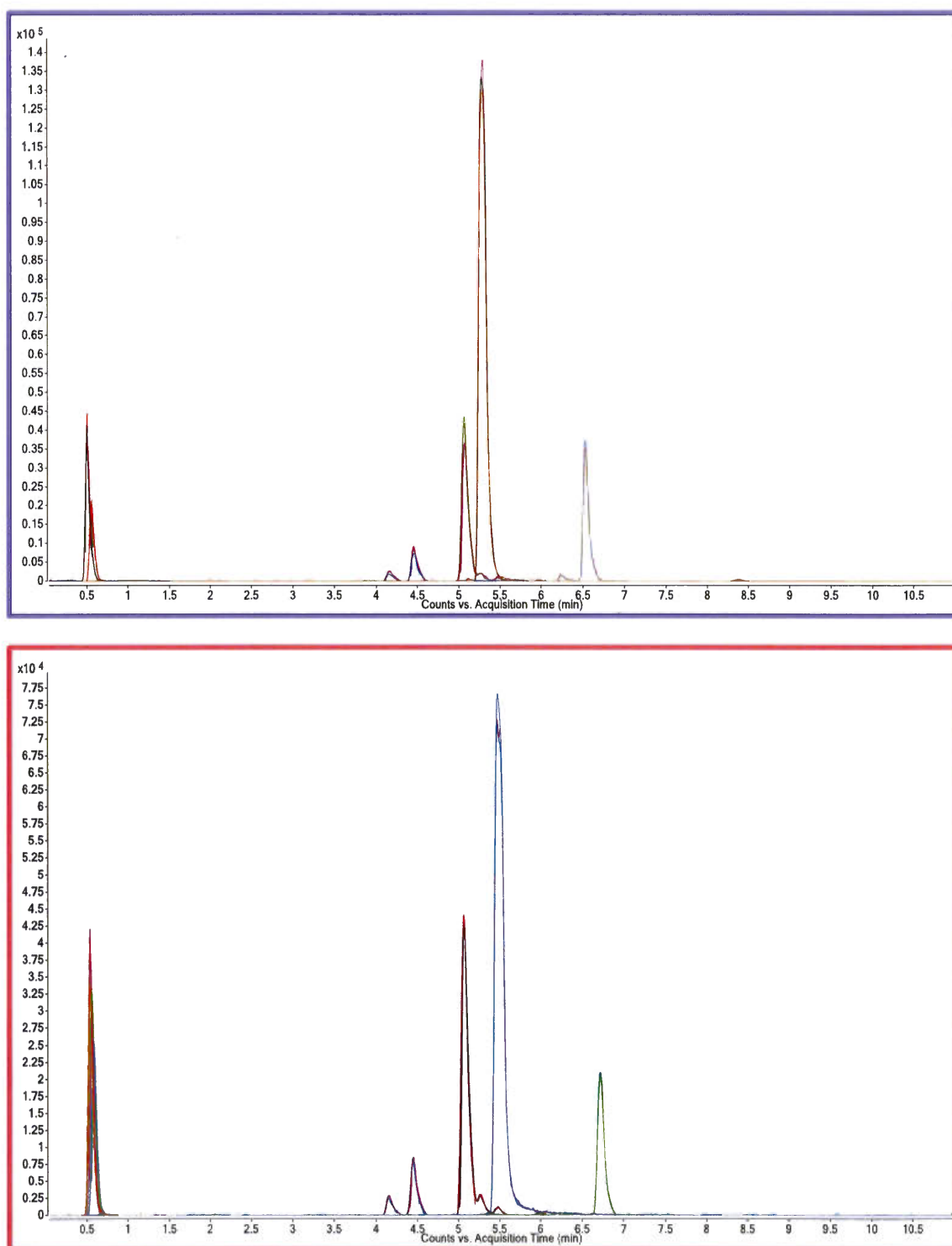


Figure 5.16 - Comparaison des chromatogrammes de permis québécois authentiques d'usines de production différentes. En haut, C016 (usine de production 2) et en bas C014 (usine de production 1).

Ensuite, pour évaluer l'influence du type de solvants de précipitation sur le profil chimique obtenu, trois des 15 permis québécois étudiés ont été traités à l'aide de différents solvants. Au lieu d'utiliser de l'acétonitrile (ACN) comme solvant de précipitation, deux permis ont été traités avec de l'hexane (Hex) et un avec du méthanol (MeOH). Les données brutes ont montré que chaque solvant extrait certains composés spécifiques qui ne sont pas présents dans les autres extraits. Bien qu'une limitation sur l'analyse quantitative des résultats ait été mise en évidence précédemment, l'analyse semi-quantitative à l'aide du regroupement hiérarchique est ici pertinente. En effet, l'intervariabilité due aux différents solvants (la différence de composés extraits) est ici bien plus grande que l'intravariabilité des aires sous les pics chromatographiques. La figure 5.17 présente donc le regroupement hiérarchique de ces permis en comparaison avec des permis traités à l'ACN. Les permis sont bel et bien séparés en trois groupes, soit les extractions à l'hexane ensemble, celles à l'ACN aussi et celle au MeOH est séparée des autres spécimens.

La figure 5.17 montre aussi que les profils obtenus par l'extraction à l'ACN semblent plus similaires entre eux que ceux obtenus par l'hexane. Ceci est démontré par la plus faible distance dans l'embranchement entre les permis ACN qu'entre les permis Hex. Sur la base de ce résultat, l'extraction à l'ACN semble offrir des profils chimiques plus reproductibles pour les cartes en polycarbonate, mais il serait nécessaire de refaire l'expérience sur un plus grand jeu de données avec les autres solvants pour le confirmer.

Les résultats obtenus lors du test de solvants confirment la prémisse émise en début de section sur la possibilité d'extraire des composés différents en modifiant les conditions d'extraction. Un autre test a alors été effectué en ce sens. Puisque les conditions d'extraction ne sont pas optimales pour tous les polymères rencontrés dans ce projet (dispersion incomplète des polymères des cartes du Nigéria et Bangladesh), des tests comparatifs ont été effectués pour les permis de conduire authentiques du Nigéria. La même combinaison de solvants a été utilisée (DCM/ACN), mais deux techniques d'extraction ont été comparées: 1. dispersion/précipitation du polymère, soit la technique privilégiée dans ce projet, et 2. l'extraction par soxhlet (24 h consécutives d'extraction).

Pour chacune des techniques, trois extractions sur deux spécimens différents ont été effectuées. Les résultats du regroupement hiérarchique, présentés à la figure 5.18, regroupent les profils chimiques obtenus par la technique 1, séparément de ceux obtenus par la technique 2. Une observation découlant de ce résultat est que les deux techniques n'offrent pas exactement le même profil chimique pour des documents de même origine. Les données brutes (non présentées ici) démontrent que la méthode d'extraction par soxhlet permet d'extraire un plus grand nombre de composés. Ceci étant dit, cette technique est beaucoup plus exigeante en temps et en ressources, facteurs importants à considérer dans l'élaboration d'une chaîne analytique allant potentiellement servir à des analyses de routine. La méthode d'extraction par dispersion/précipitation du polymère a donc été privilégiée avec son économie importante de temps (une heure vs 24 heures d'extraction) et de solvant. Les prochains résultats permettent d'évaluer entre autres si la méthode d'extraction choisie offre des résultats reproductibles pour les cartes composées de plusieurs polymères.

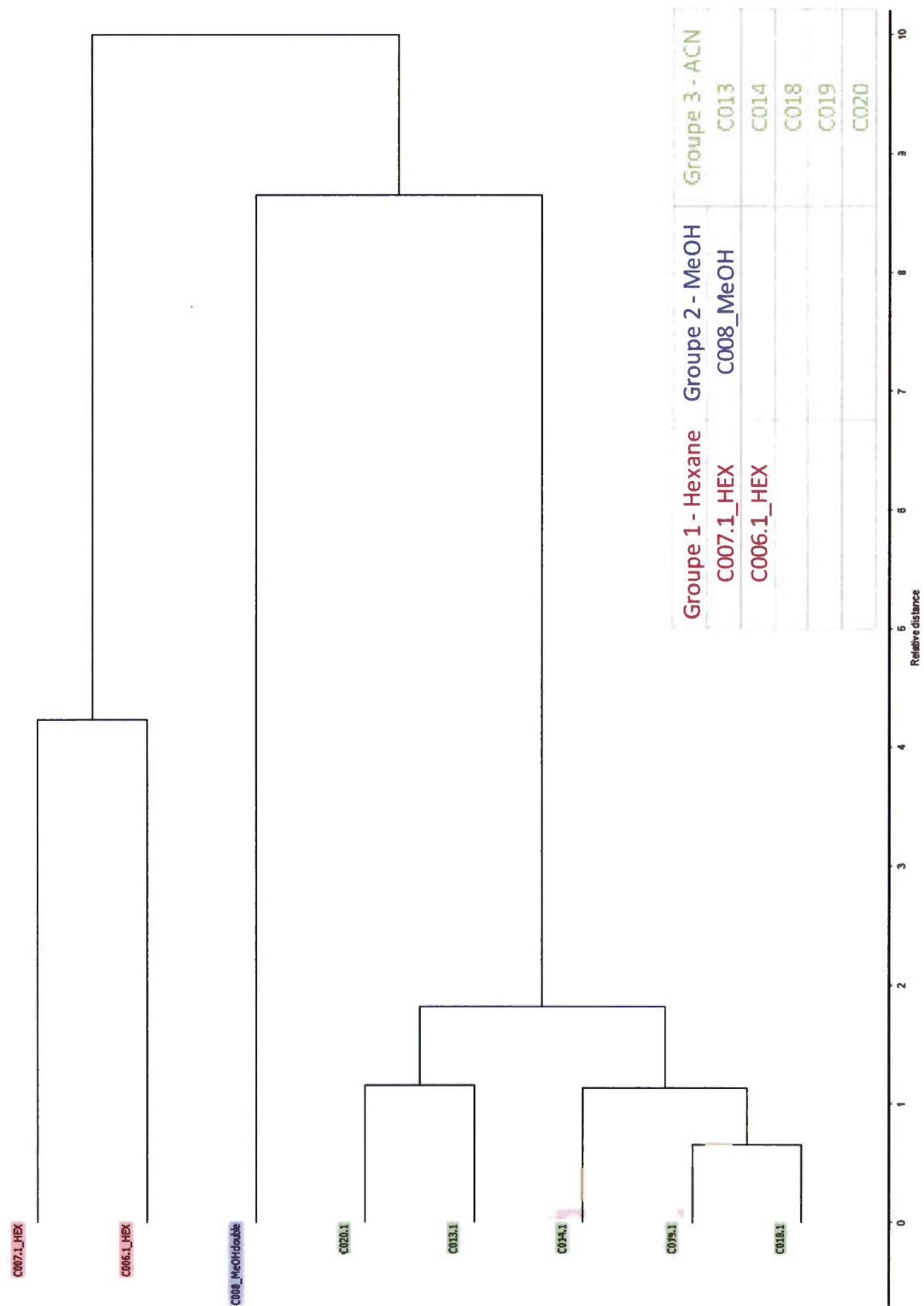


Figure 5.17 - Regroupement hiérarchique (clusters avec la méthode de Ward) pour les permis de conduire québécois authentiques traités par différents solvants sur la zone 1.

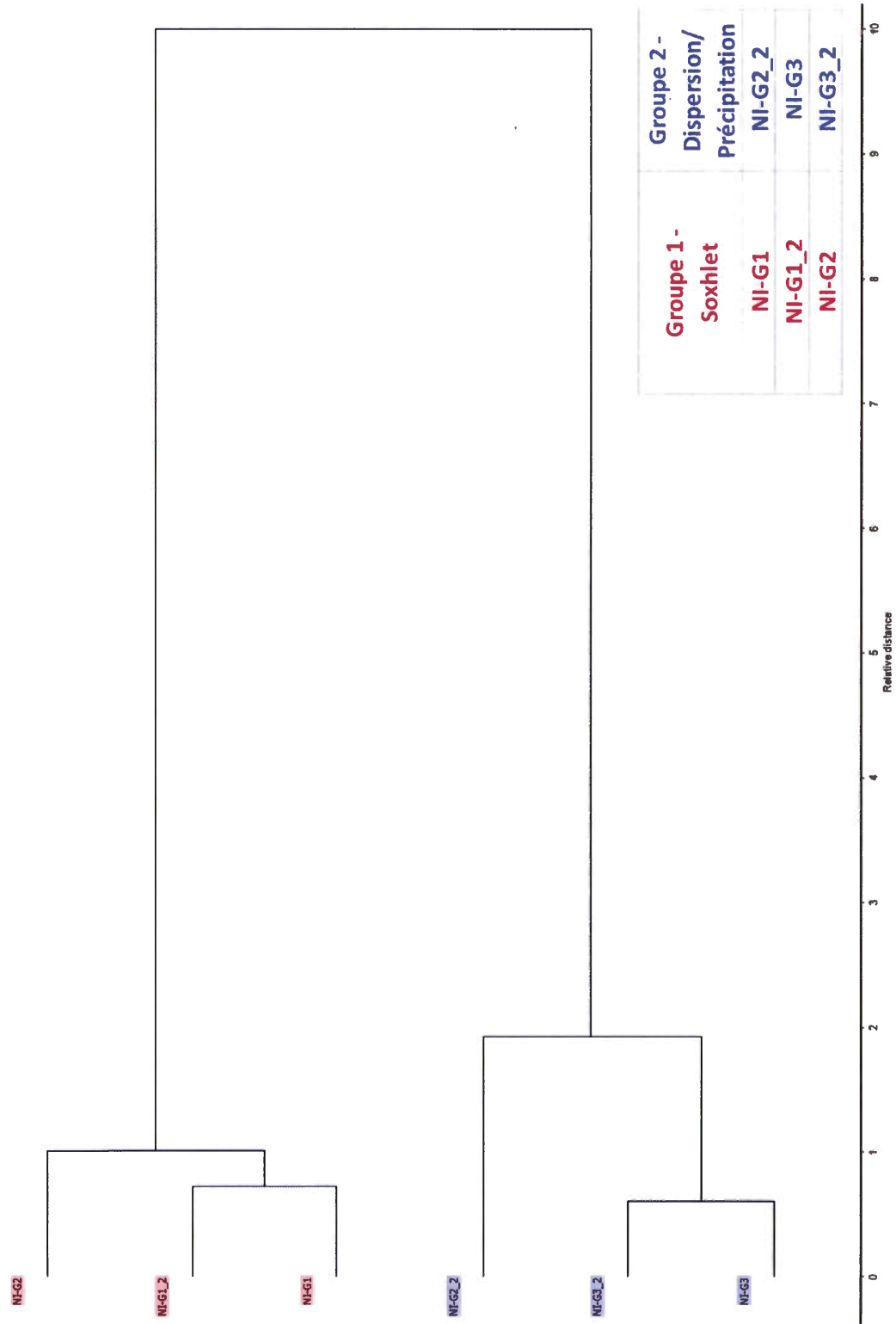


Figure 5.18 - Regroupement hiérarchique (clusters avec la méthode de Ward) pour les permis de conduire nigériens authentiques traités par différentes méthodes d'extractions.

5.5 Intravariabilité et intervariabilité des matrices polymériques

Pour évaluer la variabilité des profils chimiques des différentes matrices polymériques, les trois jeux de données (permis de conduire québécois authentiques, permis du Nigéria et du Bangladesh) ont été étudiés.

5.5.1 *Intravariabilité des trois jeux de données*

Tout d'abord, cinq permis de conduire québécois ont été traités sur deux zones différentes (référence figure 4.2) afin de vérifier si le profil chimique varie à l'intérieur même des cartes. Les résultats sont présentés aux figures 5.19 et 5.20. Pour la PCA de la figure 5.19, les deux premières composantes sont utilisées puisqu'elles expliquent au total 92% de la variance et représentent donc bien le jeu de données. La PCA et le regroupement hiérarchique démontrent une différence entre les profils chimiques des deux zones traitées pour les permis québécois. Tous les profils reliés à la zone 1 sont regroupés ensemble, de même que ceux représentant la zone 2 sont dans un deuxième groupe. Les données brutes des profils chimiques (non présentées) contiennent des composés détectés uniquement dans la zone 2 (m/z 421,231), ou présents en plus faible intensité (m/z 451,251 et 495,276). Ainsi, ces premiers résultats indiquent que le profil chimique des permis de conduire québécois en polycarbonate semble reproductible si une zone particulière est traitée, mais peut varier d'une section à l'autre à l'intérieur même d'une carte. Il faut noter qu'il est difficile ici de faire la part entre les variations inhérentes à l'instrumentation, à la méthode d'extraction ou propres à la carte (additifs qui varient effectivement d'une zone à l'autre). Il est aussi possible que par exemple, le composé détecté uniquement sur la zone 2 puisse provenir d'un élément distribué de manière non uniforme sur la carte (ex. : des encres). Sans renseignement supplémentaire sur ces hypothèses, il faut souligner que le choix de la section à traiter est donc important afin de pouvoir comparer les profils entre eux. Il pourrait être envisageable d'échantillonner de plus petites sections de carte, mais sur des zones différentes et extraire le tout pour que le profil chimique soit plus représentatif de la composition globale de la carte.

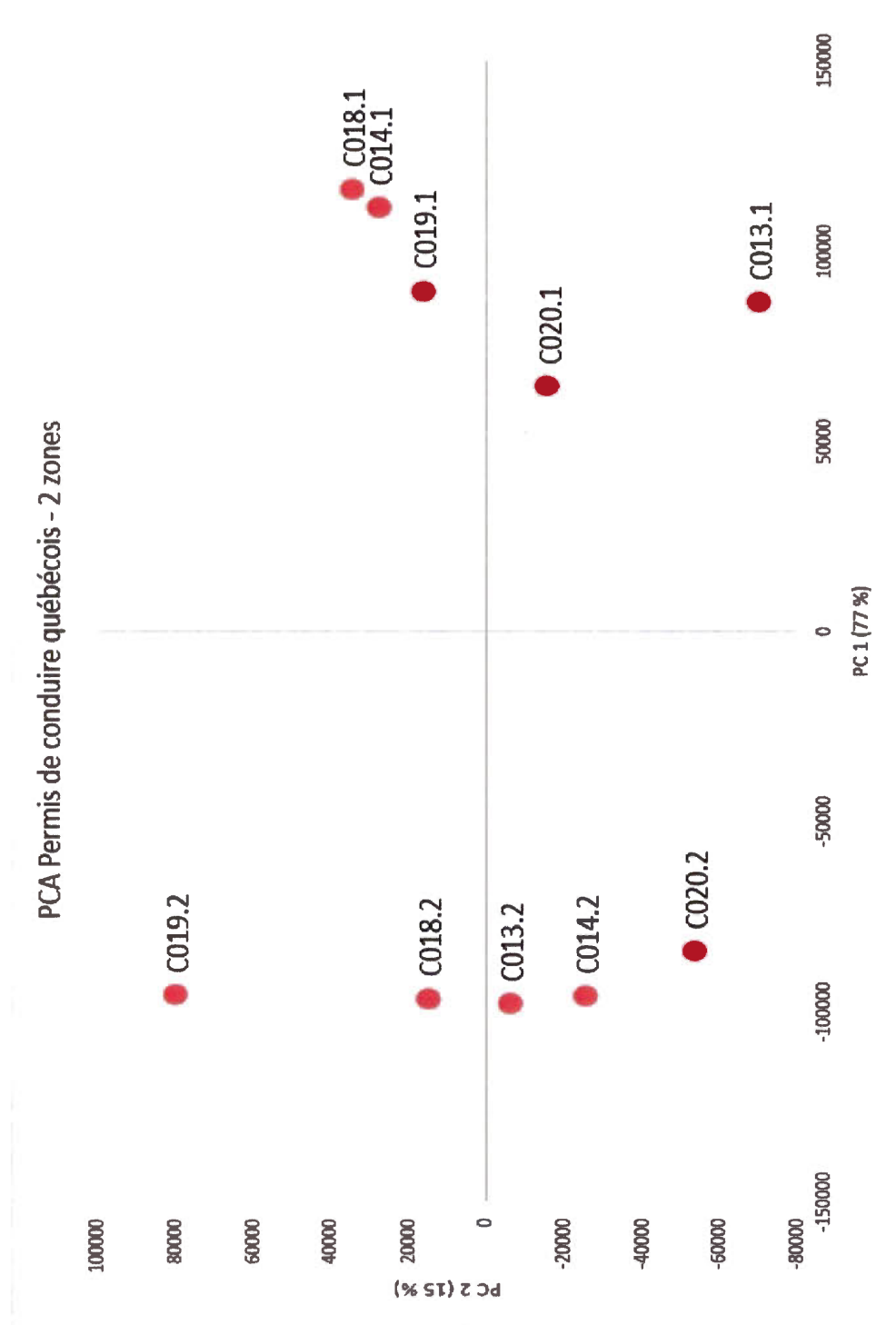


Figure 5.19 - PCA des permis de conduire québécois authentiques traités à l'ACN sur deux sections distinctes des cartes.

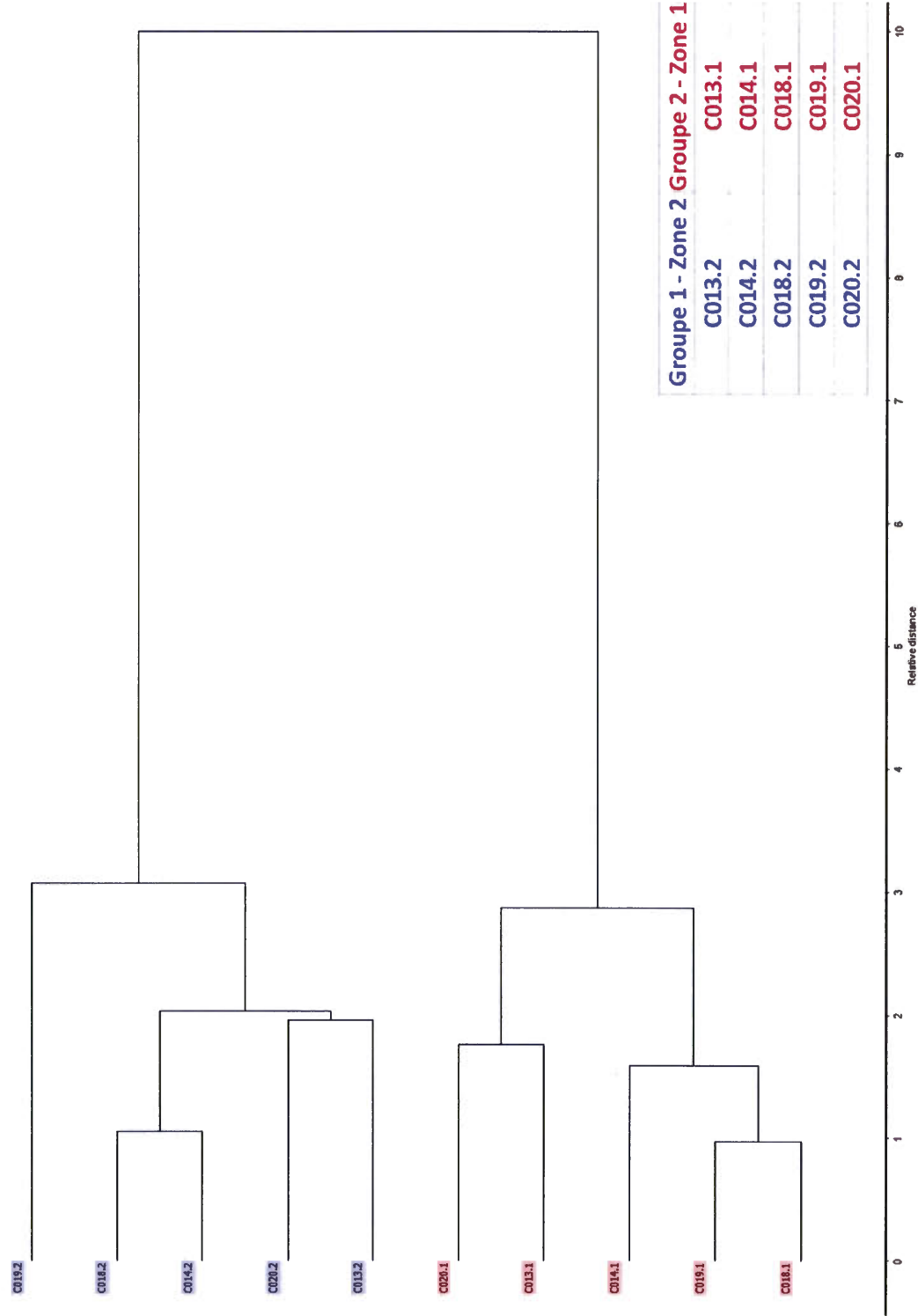


Figure 5.20 - Regroupement hiérarchique (clusters avec la méthode de Ward) pour les permis de conduire québécois authentiques traités à l'ACN sur deux sections de chaque carte. Les différentes zones sont indiquées par le .1 ou .2 après le numéro de la carte.

Les figures suivantes (Figures 5.21 à 5.24) illustrent les résultats des PCA et regroupements hiérarchiques pour les jeux de données des permis du Nigéria et du Bangladesh. Ces deux jeux de données contiennent des permis contrefaits (codifiés NI-F ou BA-F) et authentiques (NI-G ou BA-G). Aucune indication spécifique sur leur provenance ou saisie n'a été obtenue. Les matrices représentant les profils chimiques ont été traitées de la même manière que pour celle des permis québécois : les aires des composés ont été pondérées par la masse de l'échantillon de carte plastique et les matrices ont été centrées. Ces matrices sont beaucoup plus volumineuses que pour le jeu de données des permis québécois (NI : 33 spécimens x 78 composés et BA : 34 spécimens x 35 composés) et ne sont pas présentées ici par souci de lisibilité.

Pour évaluer l'intravariabilité, six cartes du Nigéria (dont une authentique) et sept du Bangladesh (dont deux authentiques) ont été traitées sur deux zones spécifiques pour chaque carte (codification ex. : BA-F1_01 et BA-F1_03) (référence Figure 4.2). Les résultats des regroupements hiérarchiques démontrent que pour les deux jeux de données, les extractions sur différentes sections d'une même carte sont toujours regroupées dans la même classe. Les résultats démontrent donc une faible intravariabilité des profils chimiques pour ces spécimens. Ceci signifie que la méthode développée permet d'extraire et d'analyser des composés similaires, peu importe la zone sélectionnée de ces cartes. Il est possible que cela témoigne du fait que le profil chimique se base principalement sur les additifs des plastiques ou encore, que des composés d'origine différente (ex. : encres) soient distribués uniformément sur les cartes. Plus particulièrement, il semble y avoir une meilleure reproductibilité des profils à l'intérieur des cartes contrefaites du Bangladesh. La figure 5.24 montre que les profils reliés à une même fausse carte sont toujours classés les uns à côté des autres, avec un embranchement très faible (donc, une plus grande similarité entre profils). Ce n'est pas toujours le cas pour les cartes du Bangladesh authentiques ou pour les permis du Nigéria, comme pour le faux permis NI-F25_01 qui se retrouve dans la même classe que NI-F25_03, mais avec une plus grande distance dans leur embranchement (voire une plus grande différence entre les profils chimiques).

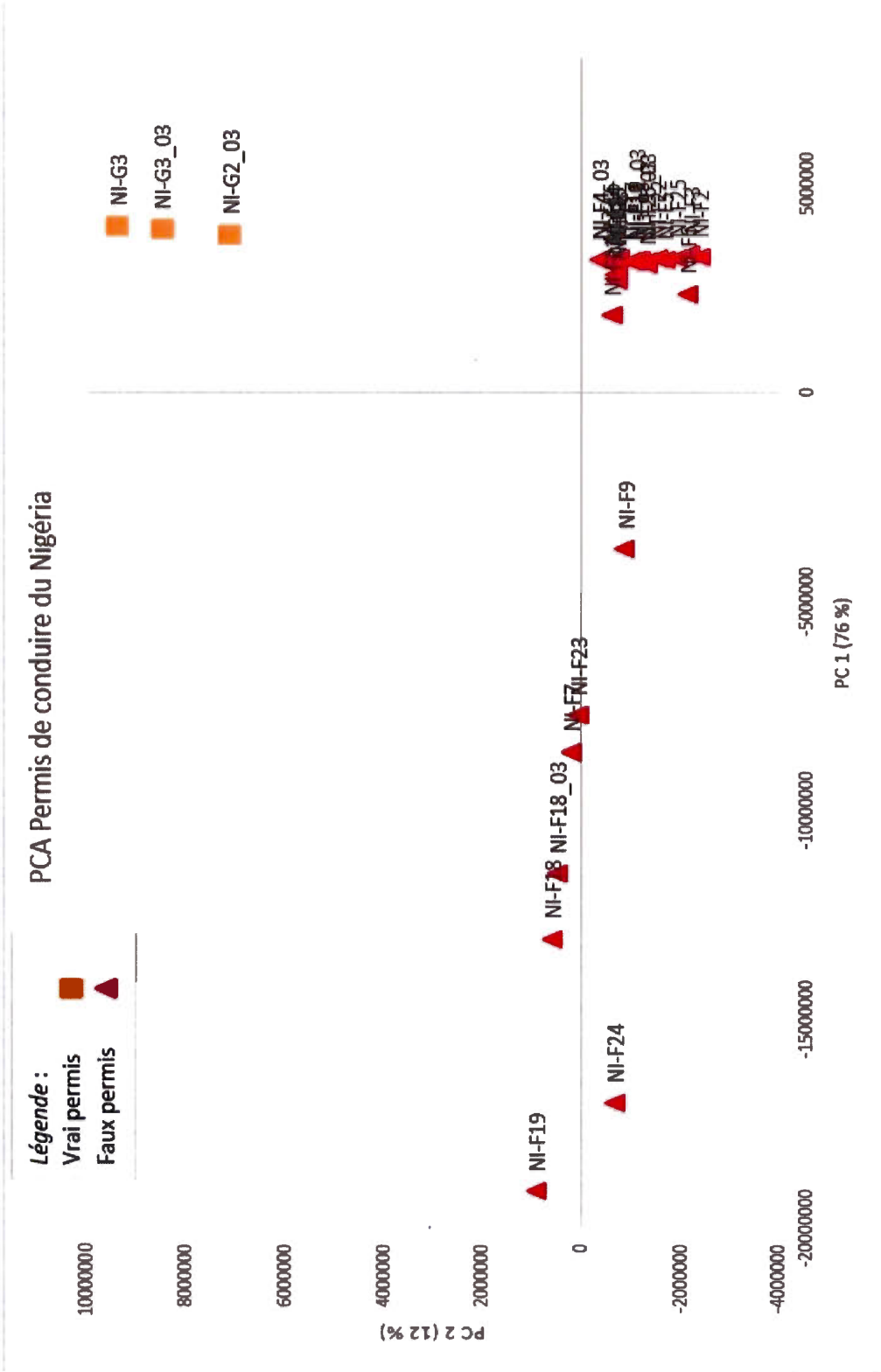


Figure 5.21 - PCA des permis de conduire nigériens traités à l'ACN.

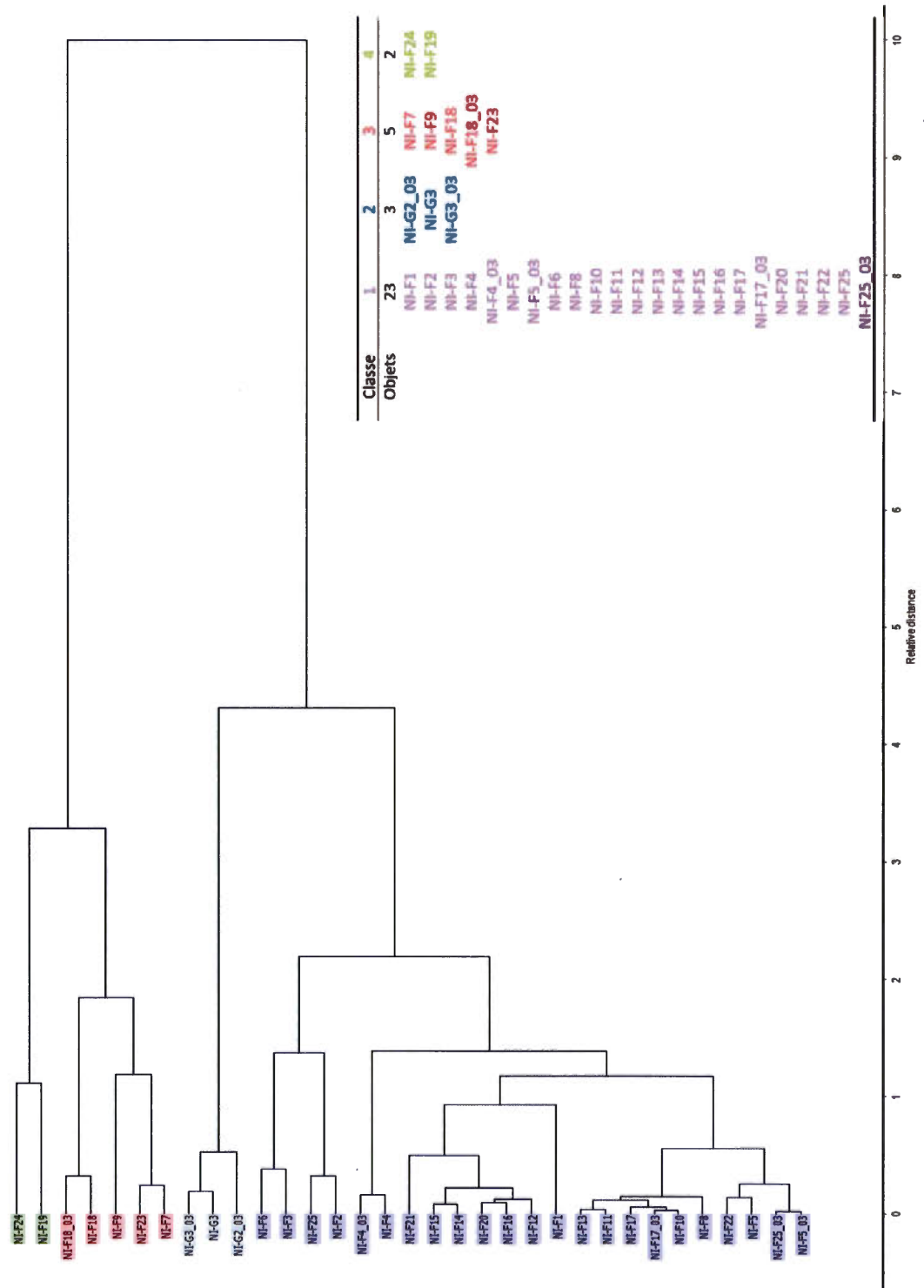


Figure 5.22 - Regroupement hiérarchique (clusters avec la méthode de Ward) pour les permis de conduire nigériens traités à l'ACN sur deux sections de chaque carte. Les différentes zones sont indiquées par le _03 après le numéro de la carte.

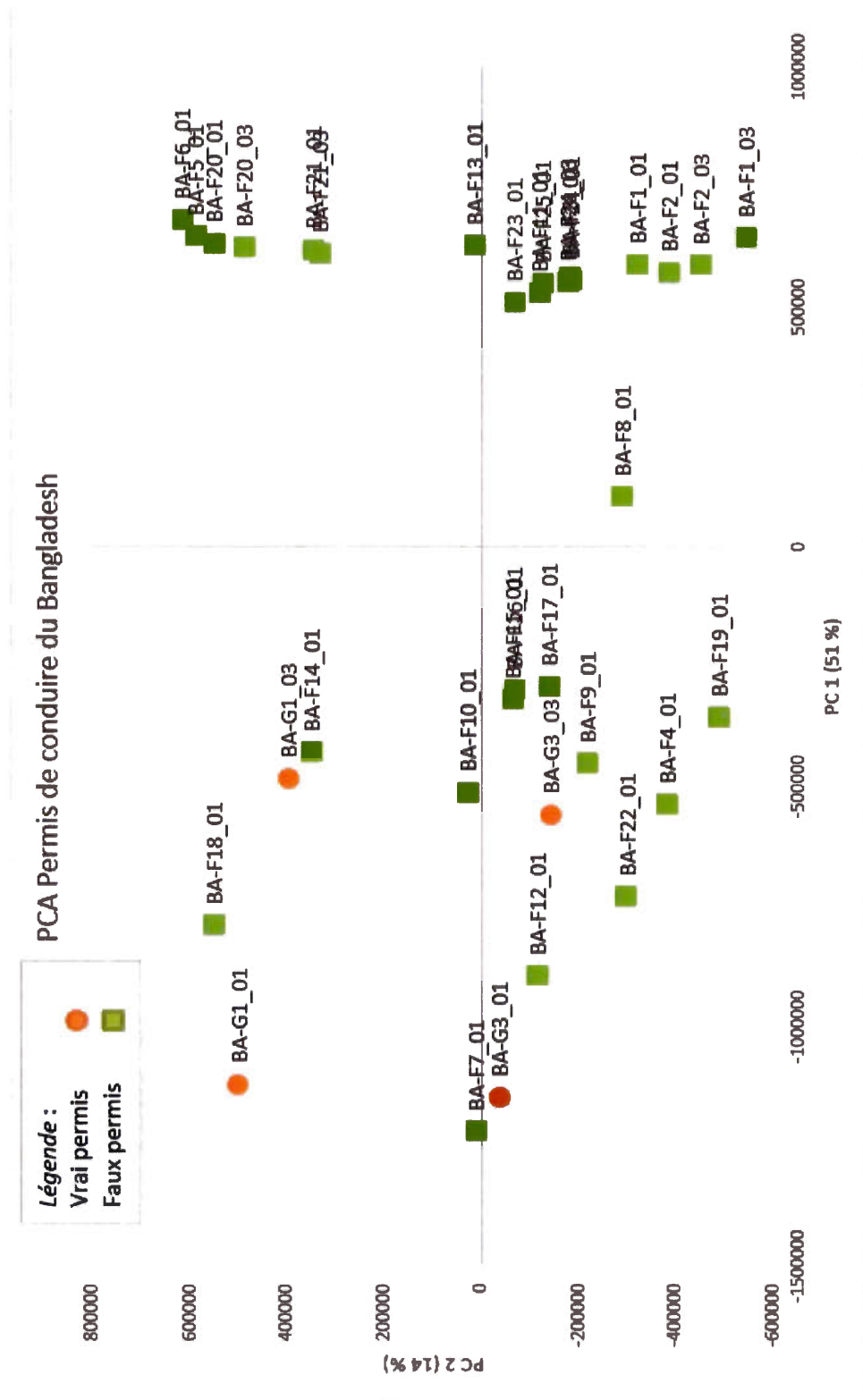


Figure 5.23 - PCA des permis de conduire bangladais traités à l'ACN.

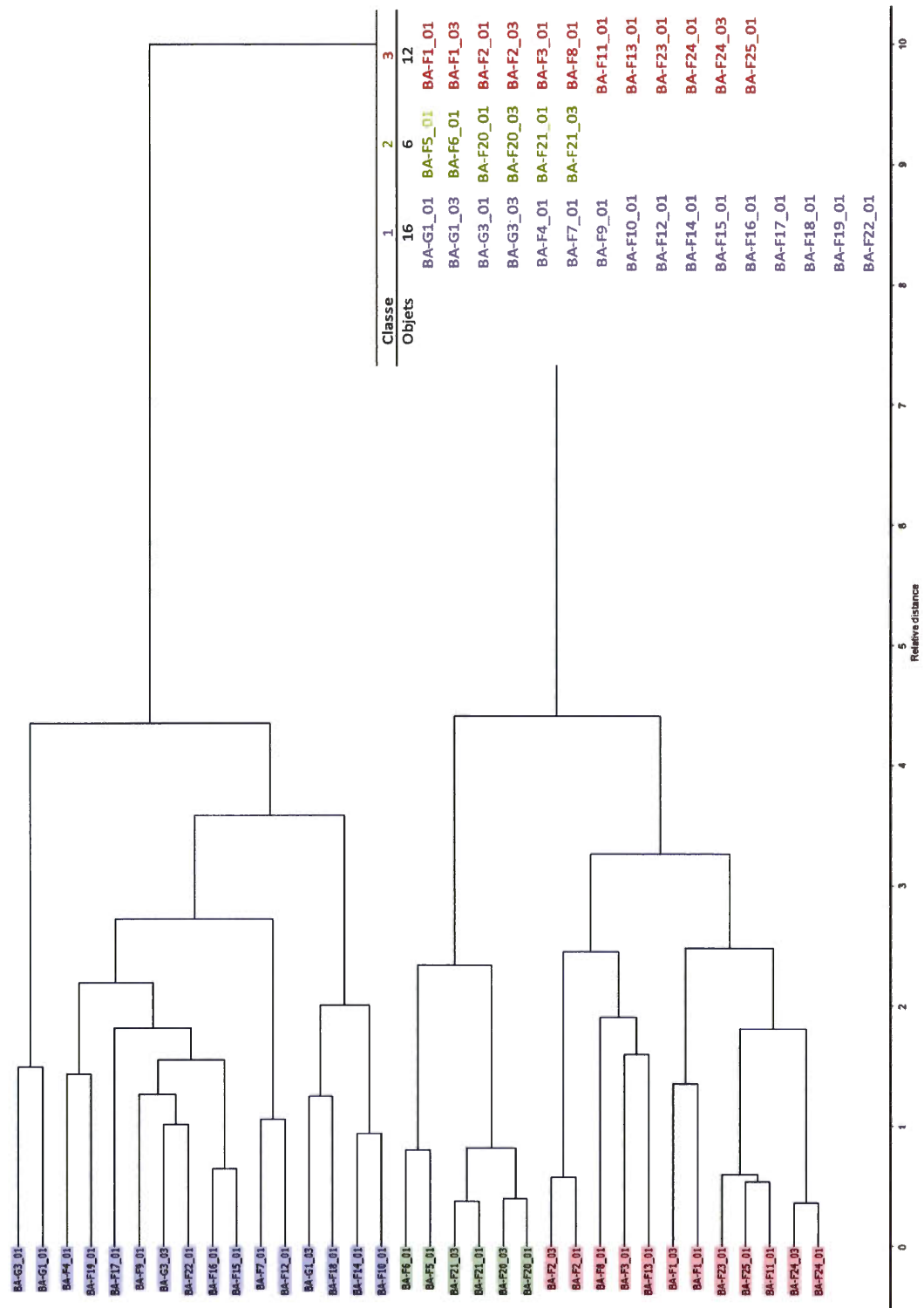


Figure 5.24 - Regroupement hiérarchique (clusters avec la méthode de Ward) pour les permis de conduire bangladais traités à l'ACN. Les indications après les numéros de carte réfèrent à la première (_01) ou deuxième section (_03) des cartes traitées.

5.5.2 *Intervariabilité des spécimens du Nigéria*

Il est aussi possible d'étudier l'intervariabilité des matrices polymériques en comparant les profils des documents authentiques et contrefaits. Pour les permis du Nigéria, les résultats offrent une nette séparation entre les vrais et les faux étudiés, en regroupant les vrais permis ensemble. Malgré le fait que les méthodes et normes de production des permis du Nigéria ne soient pas connues, le profil chimique des permis authentiques est similaire, ce qui donne une indication sur le fait que ces permis sont probablement produits avec la même méthode et le même matériel. De plus, ces résultats indiquent que ces méthodes et matériels ne semblent pas accessibles aux faussaires, comme il a été observé avec la différence de structure des cartes lors des tests de délaminage.

Les faux documents présentent aussi entre eux une certaine intervariabilité. La majorité d'entre eux ont été classés dans un groupe, mais quelques-uns se distinguent, notamment à la gauche du graphique de PCA (Figure 5.21). Des hypothèses intéressantes peuvent être émises sur la base de ces résultats. Puisqu'une majorité de faux permis sont regroupés ensemble, et partagent donc des profils chimiques semblables, l'hypothèse qu'une majorité d'entre eux est produite avec du matériel similaire peut être émise. Pour les quelques spécimens qui se démarquent par un profil chimique différent, il pourrait être intéressant d'investiguer pour comprendre ce qui distingue leur matériel (est-ce un substrat spécifique à une compagnie particulière qui pourrait nous renseigner sur la provenance du matériel ou la voie d'approvisionnement des faussaires ?). Somme toute, les résultats proposent aussi que peu de sources (substrats/matériel) différentes soient à l'origine de la composition des spécimens étudiés.

Pour comprendre ce qui cause la différenciation des profils chimiques de chaque classe, il est possible de consulter le graphique de PCA relié aux variables à la figure 5.25. Ce graphique présente des composés très éloignés du centre et près des axes (C15, C118 et C142). Ceci indique que ces composés participent grandement à la différenciation des profils des groupes détectés aux abords de ces axes.

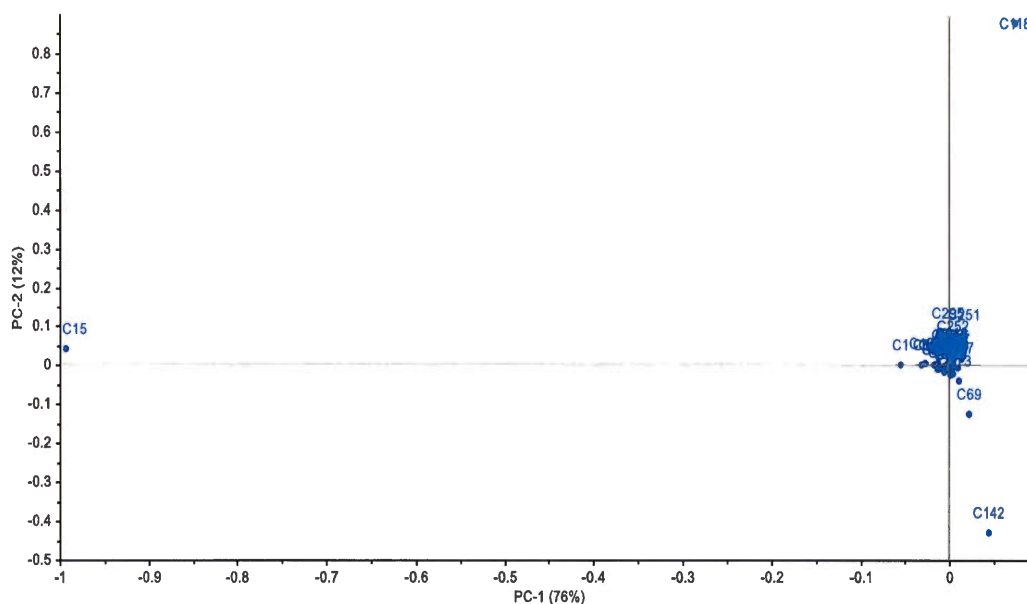


Figure 5.25 – Représentation des variables (composés) participant le plus à la création des axes pour la PCA des permis de conduire du Nigéria.

Ces composés sont identifiés (flèches) sur les chromatogrammes des figures 5.26 à 5.29. Les pics identifiés peuvent représenter des marqueurs intéressants propres aux profils chimiques de chacune des classes et ainsi différencier rapidement les faux permis du Nigéria. Les chromatogrammes suivants présentent de manière visuelle les profils chimiques pour un document nigérian de chaque classe, et une comparaison de deux documents de la classe 1 regroupant la majorité des faux.

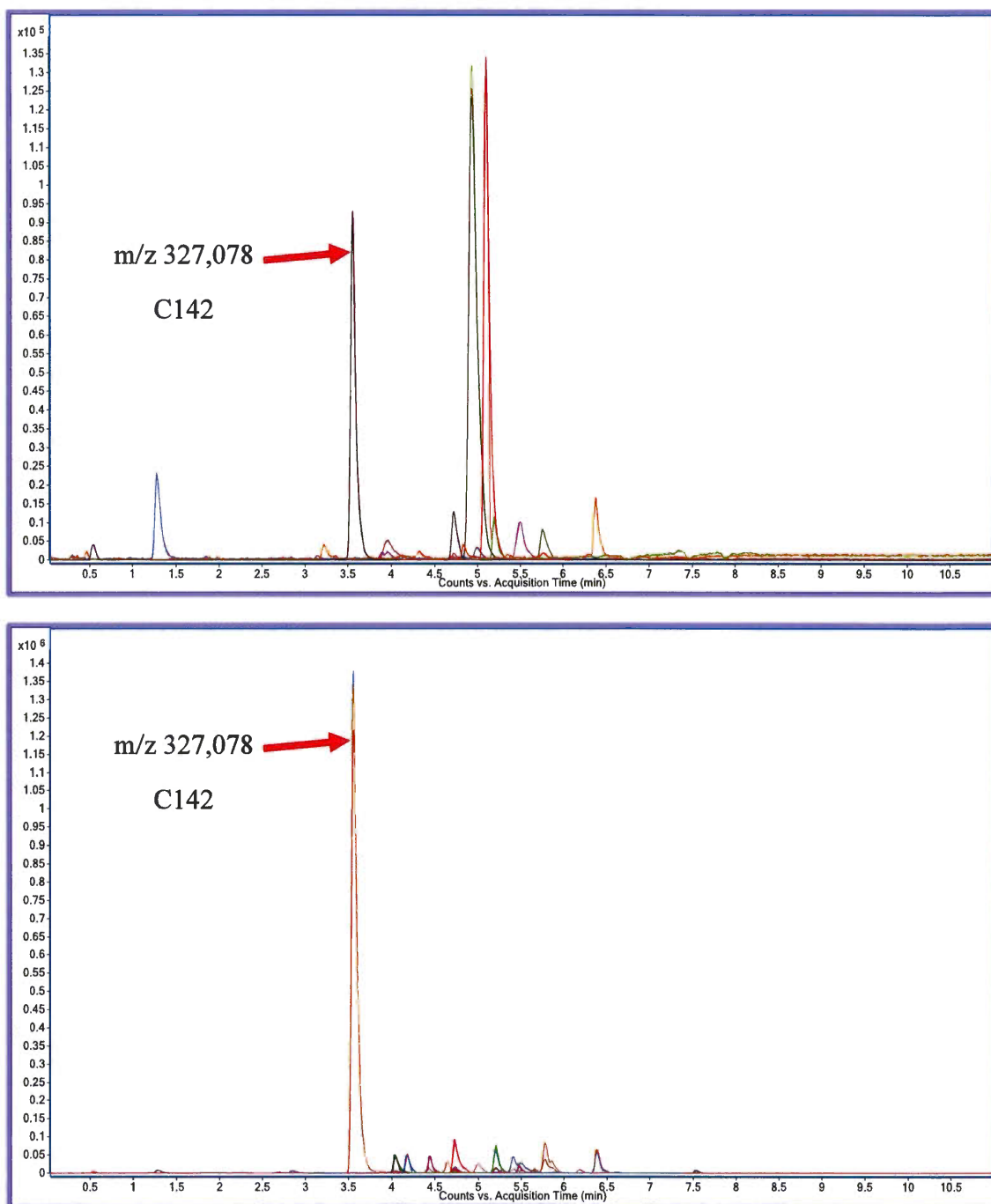


Figure 5.26 - Chromatogramme pour les profils chimiques des faux spécimens NI-F2_01 (haut) et NI-F20_01 (bas). Temps de rétention (min) des composés vs intensité des pics (counts). Présente la variabilité des profils dans le groupe principal (groupe 1).

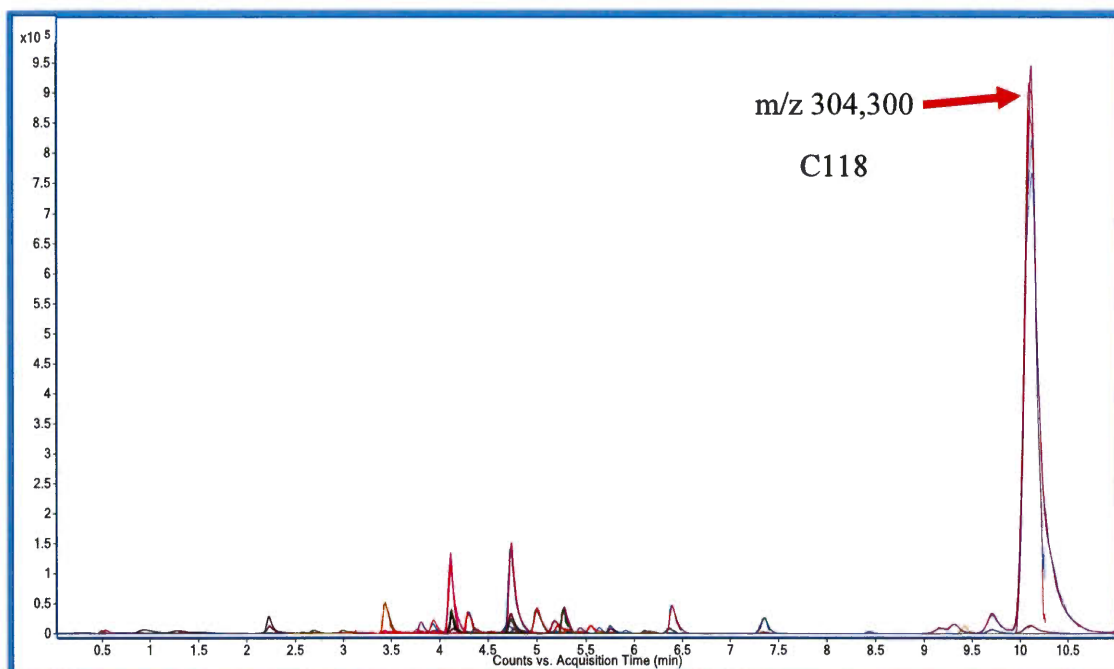


Figure 5.27 - Chromatogramme pour le profil chimique du spécimen authentique NI-G3_01 (groupe 2). Temps de rétention (min) des composés vs intensité des pics (counts).

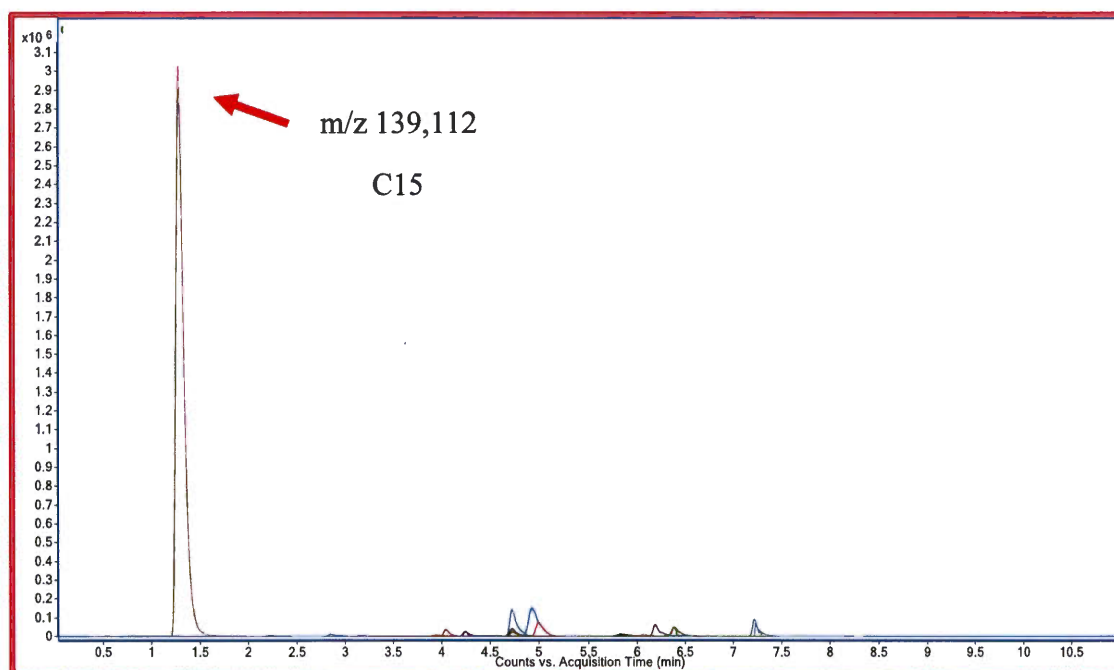


Figure 5.28 - Chromatogramme pour le profil chimique du faux spécimen NI-F18_01 (groupe 3). Temps de rétention (min) des composés vs intensité des pics (counts).

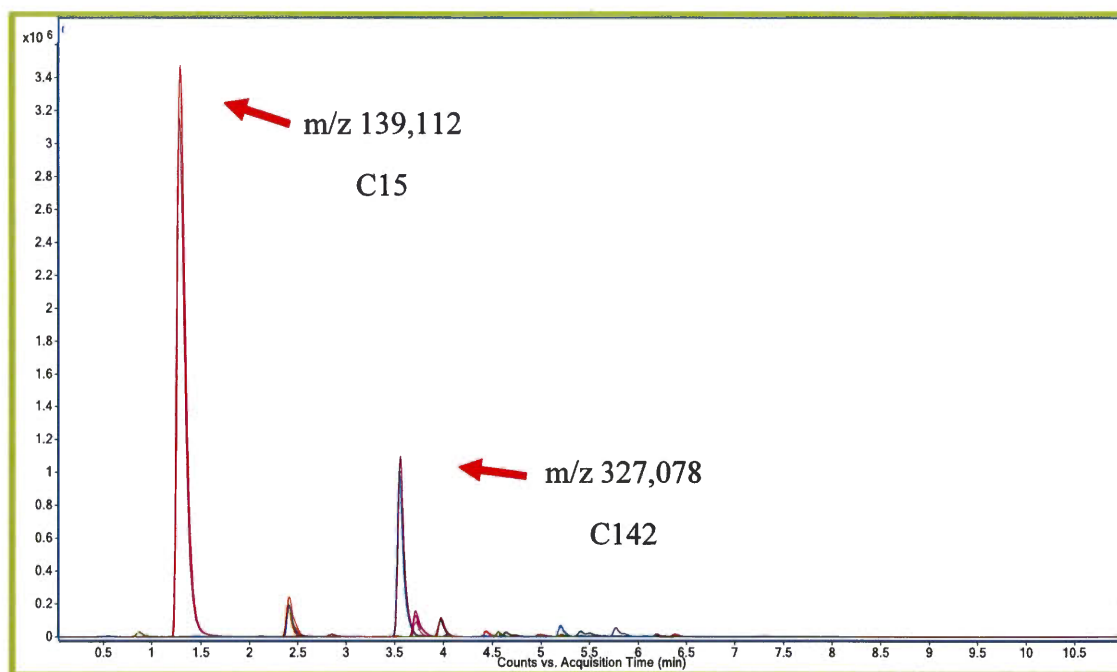


Figure 5.29 - Chromatogramme pour le profil chimique du faux spécimen NI-F24_01 (groupe 4). Temps de rétention (min) des composés vs intensité des pics (counts).

5.5.3 Intervariabilité des spécimens du Bangladesh

L'analyse des profils pour les permis de conduire du Bangladesh n'offre pas tout à fait les mêmes résultats. L'intervariabilité de ces cartes semble plus faible que dans le cas des permis du Nigéria. En effet, la méthode n'a pas permis d'obtenir une séparation des profils chimiques des documents authentiques versus ceux de tous les documents contrefaits. La PCA offre aussi un modèle qui explique en moins grande partie la variance du jeu de données, avec des composantes principales PC1 et PC2 à 65 % seulement (Figure 5.23).

Des hypothèses peuvent être émises sur la base de ces observations : soit la méthode analytique n'est pas en mesure d'extraire et détecter des composants assez discriminants pour ce type de carte ou, encore, le matériel utilisé dans leur fabrication possède des caractéristiques chimiques similaires (plastiques produits avec des ingrédients

similaires). Les profils obtenus seraient donc en général plus semblables, ce qui pourrait expliquer que la PCA arrive moins efficacement à discriminer les spécimens les uns des autres.

Le fait que le regroupement hiérarchique ne distingue pas les profils chimiques des vrais documents versus ceux des faux représente aussi une observation importante. Ceci peut indiquer que le matériel utilisé dans la production des vrais permis du Bangladesh est moins sécurisé ou plus facilement accessible à tous.

Le regroupement hiérarchique a distingué trois groupes principaux de documents. Encore une fois, la faible quantité de groupes détectés invite à supposer une faible variété dans le matériel employé pour produire ces documents. Les chromatogrammes typiques pour chaque groupe sont représentés ci-dessous (figures 5.30 à 5.32), avec certains des composés discriminants indiqués.

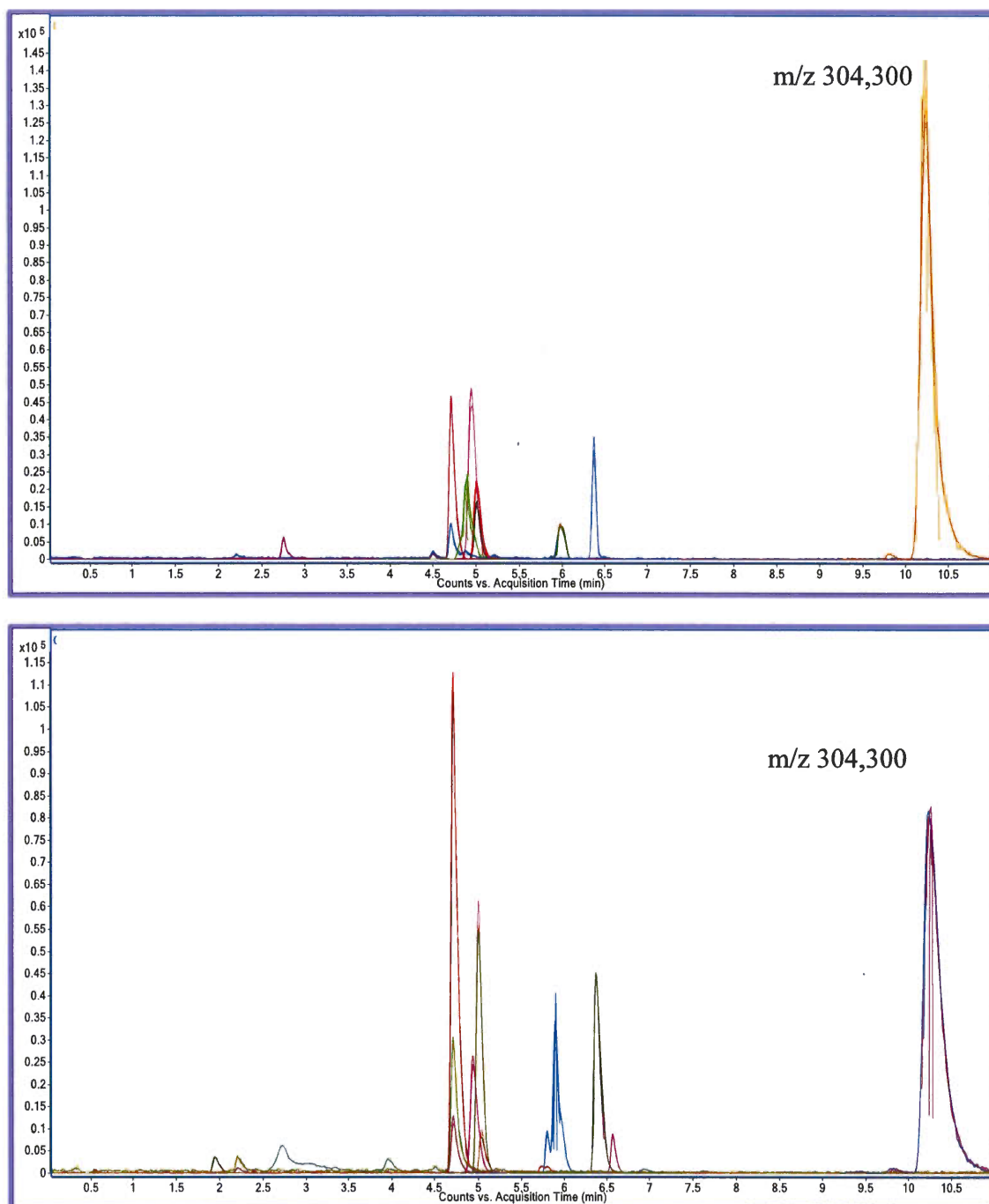


Figure 5.30 - Chromatogrammes pour le profil chimique du faux spécimen BA-F12_01 (haut) et du vrai spécimen BA-G1_01 (groupe 1). Temps de rétention (min) des composés vs intensité des pics (counts).

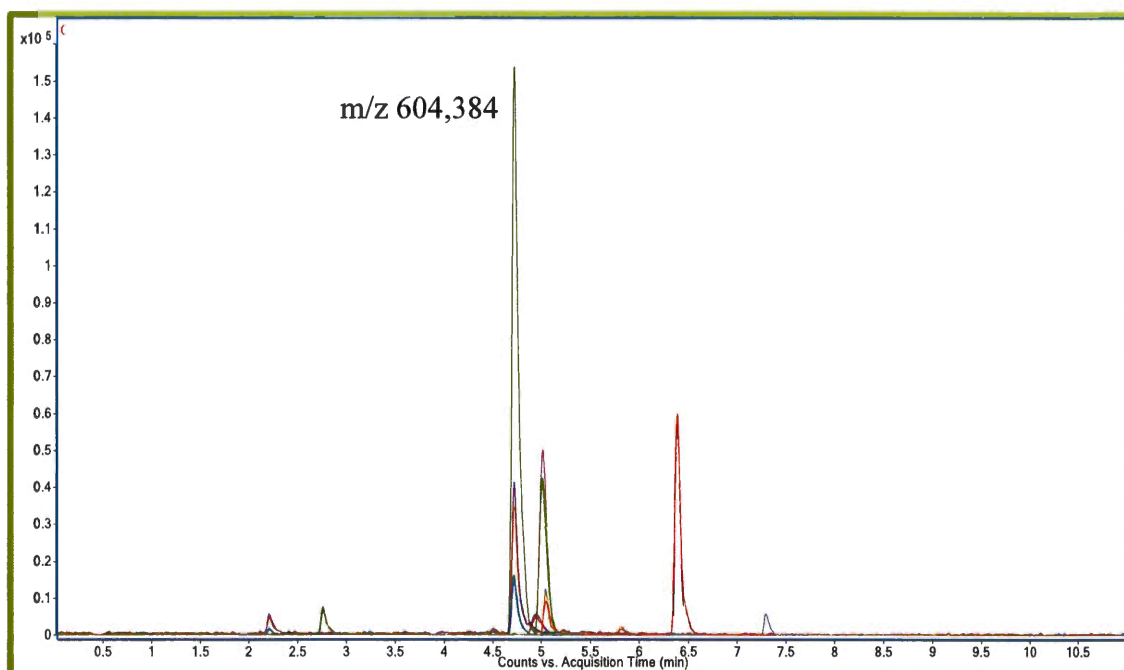


Figure 5.31 - Chromatogramme pour le profil chimique du faux spécimen BA-F5_01 (groupe 2). Temps de rétention (min) des composés vs intensité des pics (counts).

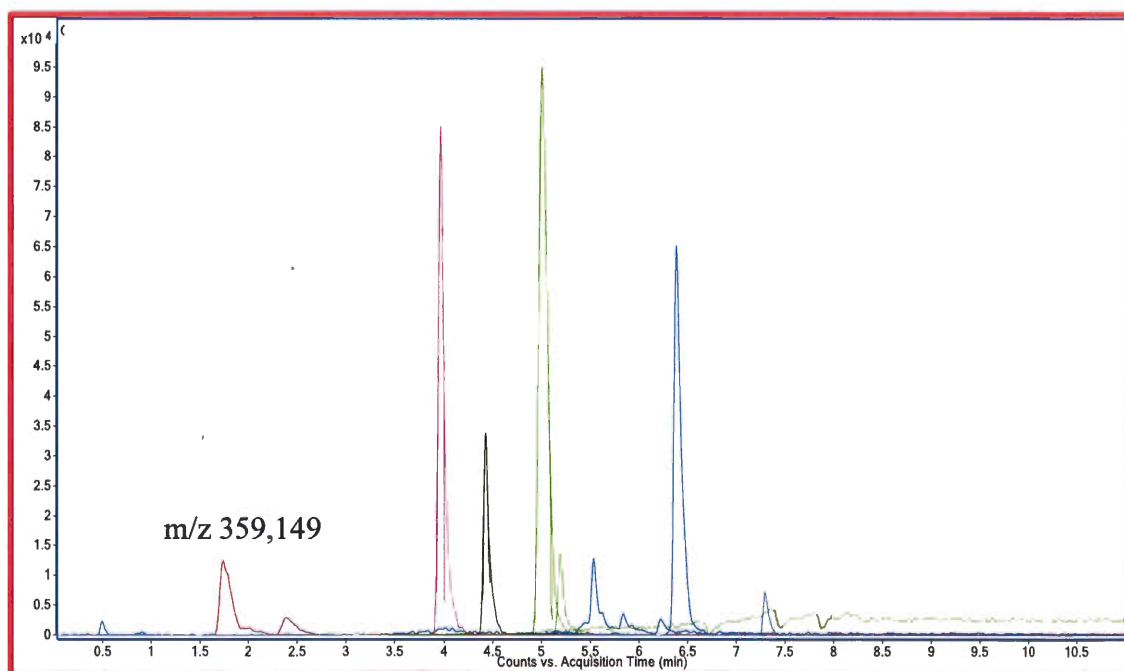


Figure 5.32 - Chromatogramme pour le profil chimique du faux spécimen BA-F2_01 (groupe 3). Temps de rétention (min) des composés vs intensité des pics (counts).

5.6 Les résultats du profilage visuel

Bien que ce projet repose sur l'établissement d'un protocole chimique pour analyser les substrats polymériques de documents d'identité, un profilage visuel a aussi été effectué sur les permis de conduire du Nigéria. Il peut être intéressant de confronter les résultats obtenus pour ce jeu de données au niveau du profilage chimique et visuel pour répondre à certaines questions : est-ce que les documents liés sur la base du profilage chimique seront toujours liés par leur profil visuel ? Est-ce que de nouveaux liens peuvent être observés ? Les résultats pourront aussi ouvrir une discussion sur la complémentarité des deux techniques (section 6.4).

Tel que mentionné à la section 4.1, les caractéristiques visuelles des permis de conduire ont été relevées et enregistrées dans une matrice de fichier Excel. Cette matrice contient des valeurs non numériques (ex. : description du mode d'impression). L'utilisation des PCA et regroupement hiérarchique n'est alors pas possible dans ce contexte. Les profils visuels des documents ont donc été comparés de manière qualitative, en observant ceux qui avaient le plus de caractéristiques communes (80 % et plus). Ce moyen de comparaison est plutôt arbitraire et n'est pas parfait. Une meilleure méthode pour comparer les profils aurait été l'utilisation de techniques comme l'analyse factorielle des correspondances multiples (l'équivalent de la PCA pour des valeurs qualitatives) ou travailler sur des distances mesurées via les concordances et non concordances (Baechler, 2015). Afin de se concentrer sur l'analyse des données chimiques, ces techniques ont été mises de côté dans ce projet.

Les observations sommaires des profils visuels apportent tout de même des détails intéressants. Il est possible de voir, par exemple, qu'un faux document (NI-F16; 95% des caractéristiques communes aux authentiques) a été produit avec une méthode semblable à celle des vrais permis. Dans ce cas précis, les caractéristiques visuelles sont si similaires à celles des vrais documents qu'il aurait été possible de penser que le spécimen NI-F16 puisse en fait être un document falsifié et non contrefait. Cependant, les résultats de profilage chimique démontrent que ce document ne semble pas avoir été

produit à base du même substrat (les documents ne sont pas liés par le profilage chimique). La grande qualité de ce faux document peut laisser croire à l'implication d'une structure organisée ou d'un faussaire ayant accès à des technologies avancées ou à un savoir-faire important. Cependant, si cette hypothèse s'avérait exacte, il est intéressant de constater que la qualité du substrat dans la production des documents authentiques est, dans le cas présent, difficile à reproduire ou à accéder, même pour de potentiels faussaires ayant accès à des ressources importantes.

Il est aussi possible d'observer des permis qui présentent des profils visuels similaires et qui sont groupés aussi sur la base de leurs profils chimiques (ex : NI-F11 et NI-F25; 83% des caractéristiques communes). D'autres documents, quant à eux, ne partagent pas le même profil visuel, mais font partie du même groupe pour le profilage chimique (ex. : NI-F7 et NI-F18; partagent uniquement 30% des mêmes caractéristiques visuelles). Ces observations sont intéressantes, car elles permettent d'émettre certaines hypothèses. Dans le premier cas, il se peut que les cartes aient été produites par la même source, avec les mêmes matériaux et mode opératoire. Dans le second, il est possible que deux faussaires/organisations différents, avec des méthodes de fabrication distinctes, s'approvisionnent à la même source de plastique. Ou encore, qu'une même organisation ait modifié quelque peu leur méthode de production, créant ainsi une certaine variabilité dans les profils visuels observés. Dans le cas présent, aucune donnée d'enquête n'a été accessible pour tenter de corroborer ou infirmer ces hypothèses.

La comparaison de profils visuels et chimiques a aussi fait l'objet d'une publication pendant le développement de ce projet, qui est jointe à la fin de ce mémoire pour consultation (Mireault *et al.*, 2017). Cet article vulgarise le principe de profilage chimique pour un public non scientifique et présente une étude de cas.

5.7 Sommaire des résultats

En somme, les résultats présentés dans ce chapitre démontrent que le système HPLC-QToF est resté stable au niveau des masses et temps de rétention des composés standards pendant toute la période d'injection. Ceci offre un bon degré de confiance quant à l'exactitude des masses des composés détectés. L'aire sous les pics chromatographiques des analytes a cependant présenté une variation importante, facteur qui limite l'interprétation quantitative des résultats.

Les profils chimiques obtenus pour les trois jeux de données ont permis d'évaluer la variabilité des matrices étudiées. Le choix de la section de carte à traiter pour les permis québécois en PC semble avoir un impact au niveau du profil chimique détecté. Les profils chimiques obtenus à partir de différentes sections d'une même carte pour les spécimens nigériens et bangladais ont démontré que l'intravariabilité semble relativement faible pour toutes les cartes étudiées. Les cartes du Bangladesh semblent offrir des extractions plus reproductibles en général (les deux profils d'une même carte groupés par un embranchement direct et court sur le graphique de regroupement hiérarchique) que les permis du Nigéria.

L'intervariabilité pour les permis en polycarbonate est faible puisque les analyses ne permettent pas de distinguer les permis québécois provenant de différents lots de production. Les résultats de PCA démontrent qu'en général, les deux premières composantes expliquent bien la majeure partie de la variance du jeu de données. Il n'y a que pour les cartes du Bangladesh que le modèle semble moins adéquat, signifiant peut-être que l'intervariabilité de ces cartes est plus faible. Le regroupement hiérarchique a permis la classification des cartes du Nigéria en 4 groupes, où les permis authentiques sont séparés des faux permis. Les cartes du Bangladesh sont classées en trois groupes, sans distinction entre les profils des vrais et des faux. Sur la base de ces résultats et du profilage visuel effectué sur les cartes du Nigéria, plusieurs hypothèses quant à la production des spécimens étudiés et du matériel utilisé peuvent déjà être émises et seront aussi discutées au chapitre suivant.

CHAPITRE VI

DISCUSSION

En 2015, Baechler *et al.* (2015b) proposent une série de critères à considérer lors du développement de méthodes de profilage. Ces critères seront utilisés afin de discuter des apports et limitations de la méthode de profilage chimique développée dans ce projet. Sur la base des observations tirées de certains de ces critères, de potentielles améliorations peuvent aussi être proposées et évaluées. Le tableau 6.1 résume les critères pouvant guider la sélection des caractéristiques pertinentes à profiler, et ce, peu importe la méthode de profilage.

Sur la base des prémisses émises dans ce travail, les additifs employés dans la fabrication des cartes plastiques devraient présenter une faible intravariabilité (un producteur de plastique respecte de rigoureux critères de qualité) et une certaine intervariabilité (chaque producteur de plastique possède sa propre recette de fabrication). Le critère de représentativité ne pose théoriquement aucun problème puisque l'analyse des additifs permet d'étudier la recette de fabrication des cartes plastiques. Même si leur nature et quantité peuvent varier d'un producteur à l'autre, des additifs devraient toujours être présents dans toutes les cartes plastiques (disponibilité et exhaustivité). Certains additifs de même famille ou nature devraient aussi être utilisés généralement dans la production des cartes, et le fait d'étudier leur concentration offre une bonne comparabilité des caractéristiques des profils chimiques.

En pratique, les résultats du chapitre 5 ont démontré que pour des plastiques de même origine (permis québécois authentiques en polycarbonate), l'intravariabilité qualitative semble faible lorsqu'une même zone est analysée, alors que la nature des composés varie d'une section à l'autre. Si cette intravariabilité semble plus faible pour les permis nigériens et bangladais (deux profils d'une même carte regroupés dans la même classe), il a aussi été démontré qu'une grande variabilité quantitative pouvait être attribuable aux variations instrumentales. Certaines limitations au niveau du développement de la méthode, de l'identification des composés ou de la composition des profils sont discutées dans les sections suivantes de ce chapitre. Toutes ces observations peuvent avoir une influence sur les résultats obtenus et des pistes d'améliorations sont alors proposées et évaluées, tout en considérant les critères relatifs aux caractéristiques des profils et à la méthode (tableau 6.1).

CRITÈRES INTRINSÈQUES (Relatifs aux caractéristiques mêmes et leur origine)	CRITÈRES EXTRINSÈQUES (Relatifs aux méthodes d'observations/mesures)
Faible intravariabilité : peu ou pas de variation entre traces de même origine	Non-destructivité : ne doit pas altérer l'intégrité des traces
Grande intervariabilité : variation significative entre traces de différentes origines	Sensibilité : capacité à renvoyer un résultat positif lorsque la caractéristique est présente
Complémentarité : les caractéristiques doivent être le plus indépendantes possible.	Spécificité : capacité à renvoyer un résultat négatif lorsque la caractéristique est absente
Représentativité : reflète les caractéristiques et les traits de la source(s) / activité(s) à l'origine de la trace (matériaux, équipement et méthode utilisés)	Reproductibilité et fiabilité : cohérence des résultats lorsque l'opération d'extraction / acquisition est exécutée par différents opérateurs ou équipements, à différents moments ou lieux
Comparabilité : les caractéristiques d'une trace donnée doivent être comparables aux caractéristiques des autres pour évaluer leur similitude / dissemblance	Faible besoin de ressources en termes de coûts, de temps, d'équipement, de connaissances et de formation puisque l'opération d'extraction/acquisition sera répétée pour chaque nouvelle trace
Disponibilité et exhaustivité : la caractéristique est constamment et complètement observable/mesurable dans la population d'intérêt (toutes les traces considérées)	Accessibilité : équipement et connaissances disponibles pour les parties susceptibles d'exploiter la tâche de profilage - réciproquement, les traces accessibles aux parties qui possèdent l'équipement et les connaissances requis pour exploiter la tâche de profilage
	Adaptabilité : capacité à suivre l'évolution et les mutations de la caractéristique observée / mesurée

Tableau 6.1 – Critères de décision pour la sélection des caractéristiques à profiler.

6.1 Le développement de la méthode : regard critique et pistes de solution

Le choix des techniques employées pour obtenir les profils chimiques des cartes plastiques s'est fait en cherchant un compromis entre l'efficacité et l'économie de temps et de ressources. De ce fait, et par la complexité même des substrats à l'étude, les techniques choisies possèdent toutes des limitations qui sont importantes à adresser. Ces observations soulèvent par le fait même des pistes de solution intéressantes à envisager pour remédier aux différents problèmes identifiés. Tout d'abord, plusieurs facteurs pouvant influencer la variabilité qualitative et quantitative des composés analysés sont présentés (sous-sections 6.1.1 à 6.1.4). L'identification des composés et les méthodes chimiométriques sont ensuite discutées puisqu'elles représentent des aspects importants au niveau de la représentativité et la fiabilité des liens détectés. Finalement, un retour sur les critères du tableau 6.1 est effectué afin de discuter de manière générale du développement de la méthode de profilage.

6.1.1 *Extraction des composés*

Au niveau de la technique d'extraction des additifs, il a déjà été mentionné que la combinaison DCM/ACN ne peut pas être optimale pour tout type de polymère. En effet, il a été observé pendant les extractions que la technique parvient à disperser complètement le polycarbonate, alors que ce n'est pas le cas pour les mélanges de PE/PVC/PVAc. Il est donc possible que l'extraction soit moins reproductible pour certains mélanges de polymères. Le tout peut mener à des variations quant à la présence ou quantité d'additifs détectés au final, influençant possiblement l'intra et l'intervariabilité des composés dans les différents profils. Dans le chapitre précédent, un test préliminaire d'extraction au soxhlet pour des permis nigériens a été présenté. Bien que cette extraction semble permettre d'obtenir un plus grand nombre de composés par profil, cette technique est très coûteuse en temps et ressources, ce qui vient influencer négativement le développement d'une méthode peu coûteuse en temps et ressources. Il pourrait être préférable de penser à ajuster la combinaison de solvants pour l'extraction, au lieu de changer de technique. Ainsi, il serait envisageable d'utiliser un solvant différent pour chaque polymère (ou combinaison de polymères) afin de permettre une

dispersion optimale des chaînes polymériques pour s'assurer d'obtenir une bonne reproductibilité des extractions. Même si cette option exigerait l'utilisation d'un plus grand nombre de solvants différents, l'économie en temps d'extraction et en volume de solvants employé serait grandement profitable à l'application de la méthode.

Le solvant de précipitation semble aussi avoir une influence sur les profils chimiques obtenus, comme présenté dans le chapitre précédent pour les cartes en PC. Effectivement, la solubilité des additifs dépend aussi de la nature des solvants utilisés. Ces observations viennent questionner le critère de représentativité. Quelle(s) combinaison(s) de solvants permet d'extraire les additifs qui offrent un profil réellement représentatif de la méthode de fabrication du producteur de plastique? Il pourrait être intéressant de faire plusieurs extractions en série sur un même échantillon, en variant le solvant de précipitation. Ainsi, il pourrait être possible d'extraire plus de composés qui seraient peut-être pertinents pour caractériser les profils. Ceci demanderait par contre de trouver un solvant de reconstitution des extraits qui offre un milieu adéquat pour des composés de polarités variées, ou du moins, des phases mobiles pour le HPLC miscibles avec les solvants d'extraction. Il faut aussi considérer que des extractions en série signifient aussi un temps d'extraction plus long. Un équilibre devrait être privilégié entre le temps d'extraction et les résultats possibles à obtenir de l'utilisation de plusieurs solvants. Il a aussi été démontré que l'ACN n'est peut-être pas le solvant de précipitation idéal, puisque de petits oligomères sont toujours présents dans les extraits et ont précipité au contact de la phase mobile aqueuse. Ceci souligne le fait que la technique d'extraction se doit d'être optimisée pour préserver l'équipement et la stabilité du système analytique, puisque des échantillons sales peuvent bloquer les précolonnes ou endommager les colonnes de HPLC.

6.1.2 Paramètres de chromatographie et d'ionisation

Au-delà du choix du solvant, le pH des phases mobiles en HPLC a aussi un impact important. Dans ce projet, l'ajout de 0,5 mM d'acétate d'ammonium a permis d'obtenir une phase aqueuse à un pH de 6,3. La formation d'ions en électroébulisaison (ESI) est grandement dépendante du pH de la phase mobile et du pKa des analytes, car cette technique nécessite la présence d'ions en solution. Dès lors, il se peut que le pH n'ait pas été optimal pour ioniser certains composés. Sans information préalable sur la nature des additifs à analyser, il est impossible de choisir le pH optimal et des essais à pH variés devraient être effectués. Encore une fois, ce paramètre peut influencer la présence et la quantité des composés détectés, créant des variations artificielles dans les profils obtenus. La nature des phases mobiles a aussi une influence sur l'analyse. Normalement, il est préférable d'utiliser la même phase mobile organique que le solvant dans lequel se trouvent nos composés. Dans le cas présent, ceci n'est pas respecté, avec les extraits dans l'ACN et une phase mobile organique de MeOH. La raison est simple : l'ACN n'est pas le solvant idéal à utiliser avec une source d'ionisation multimode. En effet, l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) en mode positif nécessite la présence d'un solvant protique qui est capable de transférer un proton pour ioniser les analytes présents. L'ACN n'a pas de proton labile très acide, comme pour le proton de l'alcool du MeOH, ce qui en fait un mauvais solvant pour cette technique d'ionisation (Naegele, 2011).

Cet aspect pourrait être travaillé s'il était possible de privilégier une seule source d'ionisation (ESI, par exemple). Les contraintes d'emploi de l'appareil ont forcé l'utilisation de la source d'ionisation en mode mix, soit en alternance entre l'APCI et l'ESI pendant une même injection. Ceci fait en sorte qu'il n'est pas possible de savoir par quelle technique les composés détectés ont été ionisés. Cette information aurait été pertinente pour l'optimisation éventuelle de la méthode. Bien que la source multimode soit utile pour l'utilisation de techniques d'ionisation complémentaires, cette source est en somme moins sensible qu'une source ESI ou APCI unique. La comparaison des deux modes aurait aussi permis d'évaluer si l'utilisation des deux sources est réellement

nécessaire pour détecter les molécules d'intérêt, permettant ensuite de peut-être privilégier une source avec un mode d'ionisation unique et une meilleure sensibilité. Ceci aurait par contre exigé le double du temps d'injection (326 heures), ce qui n'a pas été réalisable par contrainte de temps. De plus, il faut savoir que l'acquisition des données en mode mix sur l'instrument produit des fichiers qui ne sont pas compatibles avec les logiciels d'exploration de données d'*Agilent*. Le traitement des données dans le logiciel d'acquisition est alors très fastidieux. Il est donc préférable d'acquérir les données dans les modes d'ionisation séparément à l'avenir.

6.1.3 *Le choix des composés profilés*

Les critères choisis pour l'extraction des données brutes à l'aide du logiciel *Mass Hunter™* (*Agilent Technologies™*) ont aussi une influence sur les profils chimiques obtenus. Ces critères ont été établis de manière sévère afin d'obtenir les composés extraits et détectés le plus abondamment. Il est par contre plausible que puisque la chaîne analytique n'est pas optimisée, certains composés importants ou discriminants n'aient pas été extraits ou conservés lors de l'analyse des données brutes de l'appareil. Ce peut être le cas d'un composé possédant une bonne intensité, mais avec une forme de pic chromatographique dédoublée (problème d'ionisation, par exemple). Ou encore, si la variation d'aire d'un composé est trop grande d'un échantillon à l'autre, il se peut qu'il soit conservé dans le profil de certaines cartes et non détecté dans le profil d'une autre (aire sous le critère de sélection). Ceci soulève la possibilité que l'absence d'un composé dans un profil ne représente pas automatiquement son absence dans la carte ou dans la section traitée. Il pourrait donc être convenable d'analyser à nouveau les données brutes, afin d'extraire des composés avec des critères moins sévères et ainsi affirmer ou infirmer la présence de ces derniers.

6.1.4 Préservation des extraits

La conduite de ce projet exploratoire ne s'est pas déroulée dans un environnement optimal pour l'intégrité des traces. Les cartes ont été traitées à différents moments pendant une période de cinq mois. Cependant, l'injection de tous les échantillons a eu lieu pendant la même période. Ceci signifie que les extraits ont été entreposés quelques semaines, voire quelques mois avant leur analyse. Cette situation n'est pas idéale sans test préalable de stabilité des échantillons. Certains composés se sont peut-être oxydés ou dégradés, causant ainsi des variations dans leur détection. Il n'aurait pas été possible d'évaluer quel composé est instable au départ de ce projet vu leur nature inconnue. La stratégie aurait donc été d'analyser les extraits après un même temps d'attente pour chacun (quelques jours ou une semaine après l'extraction). Il est suggéré pour le développement de ce type de projet d'avoir un accès régulier à l'instrumentation (ici HPLC-QToF) et ce, dès le début du développement de la méthode. Il est aussi possible que les précautions employées pour la conservation des extraits n'aient pas été suffisantes. Ils ont été conservés le plus souvent possible à l'abri de la lumière. Il se peut que ceci n'ait pas été suffisant et qu'une conservation à basse température et en absence d'oxygène ait été nécessaire. Ces détails seraient tout aussi importants à considérer et observer lors de la mise en marche d'une telle méthode pour s'assurer de l'intégrité des traces extraites.

6.1.5 Identification des composés

L'objectif de cette démarche exploratoire reste le profilage chimique de documents de sécurité polymériques, qui demande d'autant moins l'identification formelle des composés visés (la « signature spectrale » suffit) et que la diffusion de telles identifications pourrait mettre en péril la fabrication sécuritaire même de ces supports d'identité. Pour autant, force est aussi de constater que, dans l'optique de développement d'une méthode analytique, il peut être important d'identifier les composés-clés, soit les marqueurs qui caractérisent le profil chimique propre à une carte. La stratégie choisie dans ce projet est basée sur la constitution de profil chimique à partir des additifs du plastique. Par contre, rien d'indique que la méthode analytique mise en place n'est

spécifique qu'à ces additifs. D'autres composés chimiques peuvent donc être extraits et analysés. L'identification formelle des marqueurs pourrait permettre de confirmer leur nature, soit qu'ils représentent bien des additifs du plastique et non un autre composé chimique associé aux encres, par exemple. Il est possible de penser que les encres présenteraient une plus grande intravariabilité quantitative et/ou qualitative dans les profils chimiques puisqu'elles ne sont pas distribuées de manière égale sur les cartes. La détection de tels composés pourrait ajouter des variations artificielles rendant l'interprétation des profils chimiques difficile.

Une telle identification n'a pas été effectuée dans le cadre de ce projet et ce, dû à une utilisation limitée au détecteur temps de vol du spectromètre de masse. Tel que mentionné à la section 4.2.4, le logiciel *Mass Hunter™* (*Agilent Technologies™*) permet d'extraire les composés détectés par l'instrument à l'aide de différents algorithmes, notamment par la recherche en base de données (FBF). Cet algorithme se base sur des critères de concordance avec principalement la masse exacte et le rapport isotopique du composé. Une grande concordance offre donc un bon degré de confiance pour la formule chimique associée avec l'analyte. Cependant, l'analyse des données brutes a permis de découvrir la possibilité d'identification multiple en base de données. En effet, si la masse exacte fournie par le spectromètre de masse à temps de vol permet de différencier des analytes de masses nominales similaires, il ne renseigne en rien sur la structure des molécules. Ainsi, si l'on prend un m/z détecté de 220,1829, la base de données peut retourner une concordance avec différents additifs, tel qu'illustré à la figure suivante.

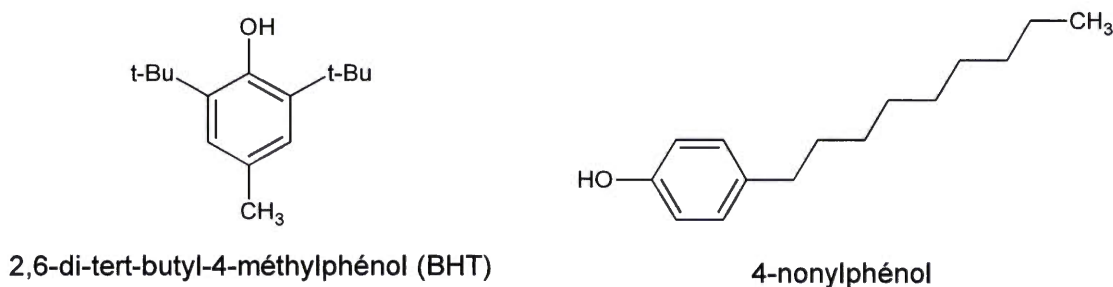


Figure 6.1 - Deux additifs de même formule brute ($C_{15}H_{24}O$), mais de structures différentes.

De plus, l'identification des composés dans ce contexte dépend aussi grandement de leur présence à l'intérieur de la base de données. L'absence du composé en base peut mener à l'incapacité de l'identifier ou encore, à une mauvaise identification avec un composé de même formule chimique. La base utilisée dans le projet contient plus de 1000 composés et peut sembler complète. Ce n'est malgré tout pas une liste exhaustive de tous les additifs utilisés dans la fabrication des plastiques. De plus, lors de l'analyse d'additifs, il faut être en mesure de considérer les produits de dégradation ou d'oxydation possibles des additifs ciblés afin de s'assurer d'une détection adéquate. Sans connaissance a priori sur la nature des additifs présents dans les matrices à l'étude, cette tâche est difficile à accomplir. Dès lors, c'est dans un souci de confidentialité, mais aussi afin d'éviter de fausses identifications, que le nom des composés constituant les profils chimiques des cartes plastiques traitées dans ce projet n'est pas mentionné. Les composés sont plutôt identifiés par une masse exacte reliée à un temps de rétention spécifique.

Pour autant, il peut être proposé d'utiliser à son plein potentiel le spectromètre de masse QToF pour pallier cette lacune. Les masses ciblées par l'analyse avec le ToF pourraient être analysées à nouveau en faisant intervenir la section quadripôle de l'analyseur. Il est possible d'utiliser cette section comme une cellule de collision, où les composés d'intérêt sont fragmentés avant d'arriver au détecteur. Un spectre de masse de fragmentation est ensuite obtenu. L'analyse des patrons de fragmentation donne donc des renseignements sur la structure des molécules à l'étude. Ceci permettrait de confirmer l'identité d'une molécule où la recherche en base de données a sorti plusieurs concordances ou de tenter d'identifier un analyte non présent dans la base de données. La recherche en source ouverte peut aussi apporter des informations intéressantes. À titre d'exemple, deux des six composés retenus sur les cartes en polycarbonate du permis québécois ont pu être facilement identifiés par la simple consultation de sources ouvertes (Bart, 2005; BASF, 2010), confirmant leur utilisation comme additifs communs dans ce polymère. L'analyse avec le quadripôle pourrait corroborer le tout en confirmant leur structure. Enfin, l'identification éventuelle de composés cibles pourrait confirmer la

présence des additifs dans le profil chimique tout en facilitant l'utilisation de standards internes qui pourraient au moins compenser pour les variations internes de l'appareil utilisé et ainsi diminuer les problèmes quantitatifs.

Le travail accompli dans cette maîtrise ne permet pas d'affirmer que les profils chimiques obtenus sont strictement constitués d'additifs propres aux matrices polymériques. Comme une identification formelle des composés n'était pas recherchée, il se peut donc que des composés chimiques liés aux encres ou à des éléments de sécurité fassent aussi partie des profils. Les profils chimiques obtenus sont donc bel et bien propres à chacune des cartes, mais représentent plutôt une signature chimique reproductible localisée des spécimens étudiés.

6.1.6 Les outils chimiométriques

L'utilisation de la PCA et du regroupement hiérarchique a été grandement utile afin de donner une certaine signification aux profils chimiques détectés pour les différents jeux de données. Tout en reconnaissant l'absence de fiabilité des analyses quantitatives, les premiers résultats chimiométriques appliquées dans une démarche qualitative interpellent quelque peu, invitant à fouiller leur potentielle signification. Pour les jeux de données où l'intervariabilité des composés (différents composés dans différents profils) était soupçonnée être plus importante que l'intravariabilité (variation de la quantité d'un même composé dans différents profils), l'emploi de ces outils pourrait s'avérer tout de même pertinent. C'est notamment le cas pour les jeux de données du Nigéria et du Bangladesh, où il était possible d'émettre l'hypothèse que différents matériels aient pu être utilisés dans la production des fausses cartes, notamment si des faussaires ou organisations distincts sont impliqués. La présence de différents faussaires est probable, et appuyée par les résultats du profilage visuel des cartes du Nigéria, où différentes méthodes de fabrication ont été observées.

Cependant, dans le cas où l'intervariabilité des profils pour un jeu de données est faible, il se peut que l'effet de l'instabilité des aires soit plus important. C'est peut-être le cas pour les permis de conduire du Bangladesh. Il a été démontré que la PCA explique de manière moins optimale la variance de ce jeu de données. Ceci peut signifier que les composés des profils chimiques sont plus similaires d'un spécimen à l'autre. Ainsi, si la différenciation des profils chimiques se base principalement sur l'intensité des composés détectés, il est possible que les regroupements créés soient artificiels. L'ajustement de la méthode analytique, pour réduire les variations propres à l'instrumentation, pourrait permettre de pallier ce problème.

Puisque l'un des problèmes majeurs identifiés est la variation des aires des composés détectés, il peut être tentant de remplacer les matrices des profils chimiques. Au lieu de considérer l'aire sous le pic des composés, il est possible de remplacer ces aires par une matrice binaire (0, 1) pour indiquer simplement la présence ou l'absence d'un composé dans le profil. Des tests effectués ont démontré qu'en général, ce type de matrice offrait des résultats de PCA qui expliquaient moins bien la variance des jeux de données. Les résultats de regroupement hiérarchique et PCA sont disponibles en annexes 2 et 3 pour les permis du Nigéria et du Bangladesh. Sous ce type de matrice, les permis nigériens authentiques sont toujours séparés des faux permis, alors que les authentiques du Bangladesh ne sont pas séparés de tous les faux. Cependant, il est possible d'observer des différences pour les liens détectés entre les faux documents. Certains faux documents, groupés ensemble lorsque les données d'aires sous le pic sont utilisées, ne le sont plus à l'aide de la matrice présence/absence des composés. Ceci démontre bien le fait que les données contenues dans les matrices utilisées pour les méthodes chimiométriques ont une grande influence sur les résultats obtenus. Ceci n'implique pas nécessairement que les résultats du traitement des matrices binaires sont plus représentatifs. En effet, lorsqu'on utilise une telle matrice, il y a un risque de perte d'informations pertinentes : dans le cas où différents producteurs de plastique utilisent un additif commun, mais en quantité différente par exemple. Cependant, sur la base de ces résultats, il semble primordial de travailler à améliorer la fiabilité des données chimiques pour augmenter le degré de confiance dans les liens détectés.

Il pourrait aussi être intéressant de tester différents algorithmes de regroupement hiérarchique (autre que la méthode de Ward) pour voir si des différences majeures sont apportées au classement des profils. L'optimisation de cette méthode chimiométrique pourrait s'effectuer sur des supports plastiques vierges d'origine connue.

6.1.7 Résumé de l'évaluation de la méthode de profilage

Dans la section 6.1, il a donc été possible de poser un regard critique sur le développement de la méthode de profilage dans le contexte de ce projet exploratoire. L'intra et intervariabilité (Tableau 6.1) des composés des profils sont des critères importants à considérer pour s'assurer de l'efficacité de la méthode de profilage. Ces critères peuvent être influencés par divers aspects, allant de la méthode d'extraction, au choix des solvants, des phases mobiles, des techniques d'ionisation, des variables pour la conservation des composés détectés ou des variations instrumentales. Si assurer une bonne quantification des composés permettait d'avoir une meilleure vision de la variation des composés, s'assurer d'une détection correcte (bien détecter les composés lorsqu'ils sont vraiment présents) pourrait permettre de mieux répondre aux critères de comparabilité et de disponibilité/exhaustivité. L'identification de certains composés cibles pourrait aussi permettre de s'assurer une bonne représentativité, soit de se concentrer sur les additifs des plastiques, objets sur lesquels reposent les prémisses de ce projet.

Au fur et à mesure que les limitations ont été soulevées, des sources de solution ont été proposées pour améliorer la méthode. En considérant ces pistes, il faut aussi prendre en compte les critères extrinsèques du tableau 6.1. Il est de mise d'opter pour des optimisations qui n'exigeront pas trop de ressources ou de temps, car la méthode pourrait potentiellement être appliquée à de nombreux spécimens. Les conditions privilégiées doivent aussi respecter l'intégrité des traces extraites (ex : éviter les dégradations des composés pendant/après l'extraction). Au niveau de l'accessibilité, il est certain que ce type de profilage exige une certaine formation et des outils/instruments

spécifiques. Dans le cadre de ce projet, l'accessibilité à l'instrumentation spécialisée (HPLC-QToF) a posé beaucoup de contraintes. Si ceci rend cette méthode moins accessible à tous, il est nécessaire d'envisager des collaborations avec des centres universitaires ou de recherches qui pourraient se spécialiser en la matière.

En somme, ce projet a déjà permis de poser des bases sur lesquelles travailler afin d'être en mesure de mieux répondre aux critères proposés par Baechler *et al.* (2015b) dans le choix des caractéristiques à profiler. Ces critères permettent aussi d'évaluer l'impact des choix posés lors de l'élaboration de la méthode de profilage. D'autres critères à considérer, comme la sensibilité, spécificité, reproductibilité et adaptabilité, pourraient être évalués lors de l'optimisation de la méthode. Pour pousser le développement de la méthode, il pourrait être pertinent de travailler avec des documents de sources connues ou du matériel de référence, tel que proposé à la section suivante.

6.2 Complément au développement de la méthode : le matériel de référence

Il est vrai qu'il pourrait être long et fastidieux d'identifier tous les composés détectés pour chaque jeu de données afin d'évaluer si les analytes sont des additifs propres aux plastiques ou non. Une option à envisager serait alors d'analyser les matrices polymériques vierges, donc avant impression des cartes, pour avoir une meilleure idée des additifs du plastique présents. Un tel matériel de référence nécessite l'accès aux cartes vierges et aux couches de plastique transparent de laminage de surface aussi. Dans le cas de spécimens comme pour les faux permis du Nigéria et du Bangladesh, cette situation est difficile à imaginer, car elle demanderait d'avoir accès au matériel de chaque faussaire. Par contre, si l'on imagine que les faussaires s'approvisionnent à une source de cartes plastiques facilement accessible, il serait possible d'étudier des cartes vierges provenant de différents fournisseurs pour avoir un portrait global.

Il est facile de nos jours de se procurer des cartes plastiques vierges, notamment sur le web, où les fournisseurs au Canada offrent leur produit en paquet allant de 50 jusqu'à 10

000 cartes¹¹. Pendant le projet, quelques compagnies canadiennes œuvrant dans le domaine de l'imprimerie ont été contactées afin d'obtenir des échantillons de cartes blanches vierges. La majorité de ces cartes, publicisées comme étant constituées de PVC, offrent des spectres IR similaires au mélange de PVC/PVAc. Un exemple de spectre infrarouge obtenu est disponible en annexe 4. Ces spectres sont similaires à la majorité des spectres IR pour les permis du Nigéria et du Bangladesh (Figure 5.9).

Uniquement deux des supports reçus ont pu être traités et analysés. Bien que les analyses devraient être étendues à un plus grand nombre de supports, il est certain que les composés détectés sont relatifs au plastique de ceux-ci, puisqu'aucun autre élément n'est présent (encre, sécurité, etc.). Une analyse fine des données chimiques brutes obtenues a permis de détecter des composés qui ont été retrouvés dans les profils des permis du Bangladesh et du Nigéria, mais non dans les profils des cartes en polycarbonate. Les profils chimiques obtenus pour les deux supports vierges présentent quelques composés communs, mais aussi plusieurs composés qui varient en nature et abondance, soulignant la pertinence de l'approche quantitative chimiométrique proposée dans ce travail. En considérant que ces supports proviennent de deux distributeurs différents, ceci pourrait soutenir l'hypothèse que deux fabricants distincts de cartes plastiques utilisent leur propre recette de fabrication, même s'ils travaillent avec le même polymère. Cependant, aucune information sur le producteur des supports plastiques n'a pu être obtenue pour confirmer la provenance de ces cartes. Somme toute, l'étude à plus grande échelle de différentes cartes plastiques vierges pourrait permettre d'obtenir une librairie des composés détectés par la méthode analytique dans les cartes plastiques. Cette librairie pourrait non seulement renseigner sur la nature des additifs dans les différents types de plastique, mais aussi hypothétiquement faciliter la détection de voie de distribution de faux documents en reliant des faux saisis à des sources d'approvisionnement.

¹¹ documax.ca, perfectplasticcards.com, plastekcards.com, avonsecurityproducts.com, smcmedia.ca

6.3 Incertitudes inhérentes aux pièces étudiées et pistes de réflexion

Dans ce projet, une incertitude soulevée et discutée précédemment est liée à la variation possible des composés en termes de présence et quantité dans les extraits analysés. Plusieurs pistes au niveau analytique, instrumental et de l'identification des composés ont été proposées, ce qui pourrait permettre de réduire l'influence de variations purement analytiques et possiblement affiner les profils chimiques obtenus. Cependant, il est important ici de considérer la nature même des pièces qui font l'objet de ce travail.

S'il est vrai que la méthode analytique pourrait être optimisée à l'aide de standards et matériels de référence contrôlés, l'analyse de divers documents d'identité sera toujours teintée d'une certaine incertitude. En effet, ces documents représentent des spécimens d'une source de production inconnue. Ce ne sont pas des échantillons choisis et contrôlés. De ce fait, il n'est pas possible de savoir comment ces spécimens ont été traités ou entreposés. Est-ce que beaucoup de temps s'est écoulé entre la production du substrat plastique vierge et la création de la fausse carte ? Comment le faussaire entrepose-t-il ses substrats ? Sont-ils exposés à la chaleur ? À la lumière ? Pendant combien de temps la fausse carte a-t-elle été en circulation avant sa détection et saisie ? Est-ce que le frottement de la carte dans le portefeuille peut dégrader les couches protectrices de la carte ? La carte a-t-elle été en contact avec certaines substances (eau d'une machine à laver, produits chimiques quelconques, etc.) ? Même les permis de conduire québécois authentiques, où nous pouvons avoir l'impression d'un certain contrôle puisque la provenance et la qualité de fabrication sont connues, constituent des spécimens. La conservation des pièces une fois produites et le temps écoulé entre leur production et les analyses nous sont tout aussi inconnus.

Tous ces éléments ont certainement une influence sur la composition (chimique et/ou physique) des pièces à l'étude, ce qui peut avoir un impact sur la nature et quantité des composés à extraire. Même avec une méthode analytique infaillible qui peut détecter tous les additifs de tous les plastiques inimaginables, une certaine variabilité sera sans

doute observable, et ce, même pour des documents de même source. Selon Margot (2014) :

La plupart des scientifiques se focalisent sur les mesures de qualité de leurs méthodes ou techniques d'analyse, qui sont pourtant souvent très bien maîtrisées, alors que la grande source d'incertitude réside dans la qualité de la trace elle-même. C'est d'ailleurs pourquoi il est très rare que des informations quantitatives très précises soient nécessaires pour apporter l'information utile.

En ce sens, le profilage ne demande pas nécessairement d'être parfaitement exact et précis, mais suffisamment discriminant/associatif pour initier des hypothèses de structurations de la criminalité qui auraient échappé aux structures d'application de la loi et qui seront confirmées ou infirmées par les enquêteurs (renseignement forensique).

Pourtant, ce n'est pas parce que ces spécimens sont empreints d'une certaine incertitude que leur analyse n'apporte aucune information pertinente. Déjà, même si des conclusions définitives ne sont pas apportées dans ce projet, les résultats obtenus initient des pistes de réflexion très intéressantes. L'application des PCA et regroupement hiérarchique a permis de classer ensemble les spécimens qui possèdent des profils chimiques similaires, d'après la méthodologie développée. Selon les prémisses de ce projet, des documents regroupés sur la base de leur profil chimique devraient avoir été produits selon le même processus. Pour les permis nigériens, les résultats ont séparé les documents authentiques de trois groupes de faux permis. La séparation des vrais et faux permis du Nigéria vient confirmer l'observation du test de délamination qui a démontré une structure polymérique différente dans la constitution des permis authentiques. À l'opposé des permis authentiques du Nigéria, ceux du Bangladesh n'ont pu être différenciés des faux permis de même type par leur profil chimique. Ces résultats peuvent nous permettre d'émettre certaines hypothèses sur la sécurisation des documents authentiques produits. Dans le cas des permis du Nigéria, il semble que le substrat utilisé soit mieux sécurisé puisqu'il n'a pas été utilisé dans la production des faux documents étudiés dans ce projet. Il est possible que les permis authentiques du Bangladesh soient produits avec un substrat moins sécurisé et plus facilement accessible aux faussaires. Ce

type d'hypothèses sur les documents authentiques peut servir à sensibiliser les autorités émettrices de documents de sécurité quant aux failles de leur document à protéger.

De plus, les résultats illustrent que les fausses cartes du Bangladesh et du Nigéria ont été classées en trois groupes, où la majorité des spécimens sont classés dans un groupe principal (Figure 5.22 et Figure 5.24). Ceci peut indiquer que les faussaires s'approvisionnent à des sources restreintes de matériel pour la production de leurs cartes. Si d'autres informations pouvaient appuyer cette hypothèse, des stratégies de prévention pourraient être établies. Par exemple, tenter de cibler le ou les distributeurs principaux des sources de substrats plastiques, les sensibiliser au phénomène pour détecter des commandes suspectes, etc. Ce type de résultat serait aussi intéressant à suivre à travers une certaine période de temps. Ceci pourrait permettre de voir si les faussaires tendent à changer fréquemment de source principale d'approvisionnement. De telles informations peuvent aider à comprendre la préparation et les choix effectués derrière la production des faux documents : est-ce que les faussaires privilégient ces sources de matériel parce qu'elles sont facilement accessibles (commandes sur le web, distributeur près du centre de production des fausses pièces), parce qu'elles sont compétitives (vente de cartes à bas prix, quantités intéressantes), etc.

6.4 Repositionnement dans le contexte opérationnel de profilage visuel et chimique

L'un des buts principaux du projet était d'évaluer le réalisme et l'apport des profils chimiques des documents en plastique dans un contexte opérationnel. Si les sections précédentes de la discussion proposent des voies de recherche à développer pour valider cette option, il est important de remettre dans son contexte la méthode proposée.

Le profilage chimique s'intègre dans une démarche plus large d'élaboration du renseignement de sécurité à partir de données scientifiques, à mettre en relation avec les techniques déjà existantes (exemple : le profilage visuel) au profit des agences

d'application de la loi. L'objet n'est pas de détecter des faux (c'est déjà fait), mais de mieux comprendre les moyens mis en œuvre par les faussaires pour inférer des liens entre saisies qui auraient pu échapper aux enquêteurs. La réponse étatique est alors différente entre la gestion d'un cas individuel et la mise en évidence d'une structure criminelle organisée, aussi bien au niveau de l'allocation de ressources que de la potentielle priorisation du cas.

Aussi, il peut être opportun de questionner :

1. Le profilage chimique, tel que proposé et mis en œuvre ici, apporte-t-il une plus-value au profilage visuel ?
2. Le profilage chimique, tel que proposé et mis en œuvre ici, pourrait-il apporter une plus-value dans la compréhension de la criminalité organisée ?

1. Les résultats sommaires du profilage visuel effectué sur les permis du Nigéria apportent déjà des pistes intéressantes à explorer. Certains permis ont été groupés sur la base de leurs profils chimiques et visuels. S'il est vrai qu'ici, aucun nouveau lien n'est détecté entre ces documents, ceci vient tout de même supporter l'idée que les documents ont été produits avec le même *modus operandi* (même méthode ET matériel).

Cependant, d'autres documents, qui ne semblaient pas liés sur la base du profilage visuel, ont été liés par leur profil chimique. Ceci pourrait informer sur le fait que plusieurs faussaires s'approvisionnent à la même source de matériel. De plus, la création d'un faible nombre de groupes sur la base des profils chimiques, permet d'émettre l'hypothèse que les faussaires ne choisissent pas, ou n'ont pas accès à, une grande diversité de sources pour le choix de leur matériel. Enfin, le faux spécimen (NI-F16) qui présente un profil visuel très similaire à celui des vrais permis aurait très bien pu être classé comme une falsification d'un document original sur la simple base du profilage visuel. Le profilage chimique a confirmé que ce spécimen est bel et bien une contrefaçon, en illustrant l'utilisation de matériel différent. Le profilage chimique vient donc apporter des hypothèses intéressantes quant à la nature du matériel utilisé dans la production des

faux documents, ce qui vient compléter les observations obtenues par le profilage visuel sur la méthode de fabrication.

2. Le profilage chimique possède aussi le potentiel d'améliorer les connaissances liées à la criminalité organisée. Tel que proposé dans la section 2.1, il est possible que le profilage chimique puisse lier des faux documents de diverses natures, si le matériel utilisé est le même. Notamment, avec les substrats plastiques aisément disponibles sur le web, il est probable que certains soient employés dans la production de permis de conduire de plusieurs provinces ou pays, de cartes d'assurance-maladie, etc. Lier des documents de différentes natures peut permettre d'étudier les voies d'approvisionnement en matériel pour les productions des faux, mais aussi permet d'émettre des hypothèses de structures organisées compétentes dans la production de faux documents de toutes sortes. Il pourrait être envisageable de détecter des filières prolifiques et diversifiées dans le domaine de la fraude documentaire. Ce type de renseignement peut permettre d'appuyer les décideurs dans la priorisation de leurs ressources d'enquête.

L'outil de profilage chimique semble donc pertinent pour compléter le profilage visuel et améliorer les connaissances sur la criminalité organisée. Les hypothèses soulevées précédemment sont difficiles à appuyer seulement sur la base du profilage chimique et mettent donc en évidence la nécessité de prendre en considération des données de différentes natures pour bien mettre en contexte les profils obtenus (profilage visuel, données d'enquête). Ainsi, les données d'enquête auraient pu indiquer si certaines cartes ont été saisies en même temps, dans la même affaire, sur des gens de la même famille, etc. Ceci implique donc qu'une étroite collaboration avec les organisations qui s'occupent des documents saisis doit être mise en place pour permettre une interprétation plus riche des résultats.

Finalement, en considérant les facteurs liés à la nature destructive du profilage chimique et aux exigences au niveau des ressources, matériels et expertise, une approche balancée allant du général au particulier peut être à considérer dans l'implantation éventuelle de

cette méthode pour les documents d'identité. Tel que proposé par Baechler *et al.* (2015b), un premier niveau peut être établi en profilant systématiquement les caractéristiques simples à extraire et à gérer. Ceci semble facilement réalisable à l'aide du profilage visuel, qui représente une méthode simple, rapide et peu coûteuse à mettre en place. Ce premier niveau de profilage peut permettre de détecter rapidement des liens entre différents cas et identifier des problèmes majeurs ou des cas spécifiques qui demanderaient un niveau de profilage supplémentaire. Ainsi, le profilage chimique pourrait être appliqué à des cas particuliers, afin d'apporter de l'information supplémentaire ou confirmer des liens basés sur des informations circonstanciées, par exemple. Cette approche de profilage à différents niveaux permettrait donc un bon compromis entre la gestion des ressources nécessaires pour le profilage et l'information désirée. Au lieu d'appliquer la méthodologie chimique plus exigeante de manière systématique à chaque document, ceci permettrait de faire des choix éclairés pour diriger les ressources et préserver l'intégrité des spécimens lorsque le profilage chimique ne serait pas au final nécessaire.

6.5 Résumé de la discussion

Dans ce chapitre, un regard critique a été posé sur le développement de la méthode analytique. Dans ce contexte exploratoire, plusieurs pistes ont pu être soulevées pour pousser le développement de la méthode de profilage chimique. Si cette méthode peut certainement bénéficier d'améliorations pour s'assurer de l'intégrité des traces chimiques et de la fiabilité du traitement chimiométrique des données brutes, l'optimisation doit se faire dans l'optique de trouver le meilleur équilibre par rapport aux critères établis au tableau 6.1, en gardant à l'esprit l'incertitude inhérente aux spécimens qui feront l'objet d'une telle méthode. La suite du développement devrait s'effectuer sur du matériel de référence, pour améliorer les connaissances au niveau des composés chimiques présents dans les cartes plastiques, ainsi que sur divers faux spécimens de sources connues, afin de mieux apprécier leurs incertitudes et mieux définir les limites de la méthode de profilage chimique. Déjà, ce projet a permis de discuter du type

d'informations potentielles que cette méthode pourrait fournir (comparaison du matériel des documents authentiques versus contrefaits, nombres de sources d'approvisionnement possibles) et de la place qu'elle pourrait occuper dans un contexte opérationnel par sa complémentarité au profilage visuel.

CONCLUSION

Dans ce projet de maîtrise, il a été possible de mettre au point une méthode analytique complète afin d'obtenir le profil chimique du substrat polymérique de différents types de permis de conduire. La méthode a été développée en quatre étapes, passant par l'identification de la classe de polymère par FTIR-ATR, l'extraction des additifs par dispersion/précipitation des polymères, l'analyse HPLC-QToF des composés extraits et le traitement chimiométrique des données chimiques. Le projet se voulait exploratoire, afin d'évaluer si le profilage chimique des faux documents d'identité était possible et intéressant du point de vue du renseignement criminalistique. L'élaboration de ce travail s'est opéré dans l'optique de répondre au mieux à cet objectif principal, tout en recherchant un équilibre au niveau du temps et des ressources nécessaires, dans l'éventualité d'une implantation d'une telle méthode dans un contexte opérationnel.

Théoriquement, le profilage chimique possède un grand potentiel de complémentarité à la méthode de profilage visuel déjà existante, mais en pratique ce projet a démontré que son développement est somme toute complexe. Si la chaîne analytique proposée permet bel et bien d'obtenir les profils chimiques des spécimens étudiés, le développement de la méthode ne s'est pas toujours opéré sous des conditions optimales et de nombreuses sources d'incertitudes ont été soulignées. De plus, la stratégie de départ basée sur l'analyse des additifs du plastique pour constituer le profil chimique de la carte n'a pu être respectée rigoureusement. À la place, les profils chimiques obtenus attestent plutôt de la composition chimique globale des cartes, puisque la présence de composés relatifs aux encres ou aux éléments de sécurité ne peut être écartée. Cet état de fait n'est cela dit pas nécessairement négatif puisque le profil représente ainsi la composition chimique du

document dans sa globalité, tout en conservant la dimension des additifs et leurs avantages en profilage.

Dans le cadre de ce projet exploratoire, le développement de la méthode d'analyse chimique s'est opéré dans un contexte où rien de semblable sur l'analyse des cartes plastiques ne préexistait. Certaines limitations pour attester de la fiabilité des résultats obtenus ont alors été identifiées : la nature inconnue des additifs présents dans les différentes cartes, la présence de composés exogènes (encres, éléments de sécurité) aux polymères, la complexité des matrices étudiées, les variations inhérentes à l'instrumentation qui n'ont pu être compensées et l'incapacité d'identifier formellement les composés cibles des profils chimiques pour ajuster la chaîne analytique. Si ces limitations amènent des réserves dans les conclusions pouvant être tirées lors de l'analyse des résultats, celles-ci représentent surtout de bonnes bases sur lesquelles travailler afin de répondre aux problèmes identifiés. L'accès privilégié qui nous a été donné à du matériel authentique et du matériel contrefait issu de saisie policière nous a permis de proposer et d'évaluer dans des conditions certes imparfaites, mais tout de même pertinentes.

Au final, les résultats ont tout de même permis de démontrer que la méthode d'extraction semble reproductible (sur une zone particulière) pour les permis de conduire authentiques québécois faits en polycarbonate, avec des profils chimiques tous constitués en général des mêmes six composés. L'analyse des cartes du Nigéria et du Bangladesh ont aussi démontré que la méthode est reproductible, en offrant des profils similaires pour différentes zones d'une même carte. L'interprétation des résultats pour les spécimens du Nigéria et du Bangladesh a permis d'émettre diverses hypothèses quant à l'utilisation de matériel dans la production de ces cartes. Cependant, sans information a priori sur ces cartes, il est difficile de conclure définitivement sur ces hypothèses.

Si le profilage chimique suggère une belle complémentarité au profilage visuel déjà existant, les avantages liés à une technique simple comme le profilage visuel invitent à

réfléchir sur l'utilisation de ces méthodes. Il pourrait paraître logique dans un contexte opérationnel de privilégier le profilage visuel comme méthode de routine. Cette méthode simple permet une extraction des profils plus facile et rapide, pouvant permettre de détecter rapidement des liens entre les cas. Le profilage chimique, qui est une méthode demandant plus de ressources et de temps, pourrait compléter l'analyse de documents particuliers lorsque certains problèmes spécifiques sont identifiés. La confirmation de certains liens pourrait aussi être envisagée, si l'on soupçonne par exemple un réseau organisé se spécialisant dans la production de faux documents de différentes natures.

Ce projet a donc permis d'établir une première étape dans l'exploration du profilage chimique basé sur l'extraction des composés chimiques de documents d'identité en plastique. Pour pallier les problèmes rencontrés, il serait intéressant de poursuivre le développement de la méthode à l'aide de matériel de référence (carte plastique vierge, film transparent), afin de mieux focaliser sur les additifs des plastiques et de s'assurer de la reproductibilité de la méthode. S'il est sans contredit possible de développer un outil chimique de profilage des faux documents d'identité, il faut garder à l'esprit la nature des spécimens qui sont l'objet du profilage chimique et le but derrière le développement d'une méthode dans un contexte de renseignement. Tel que mentionné par Morelato *et al.* (2014) : « Fondamentalement, les analyses menées dans une perspective de renseignement sont différentes de celles menées dans un processus probant puisque ce qui est recherché est la proximité entre deux objets plutôt que leur discrimination. »¹² Au-delà de la performance et de l'exactitude des outils analytiques, la méthode doit donc être tout d'abord en mesure de reconnaître et mettre en évidence des liens réels entre documents, tout en évitant le plus possible la création de liens inexistantes. Ceci permet donc à la méthode développée d'être en mesure de proposer des pistes réalistes venant en appui aux enquêtes.

¹² Traduction libre de : *Fundamentally, the analyses conducted in an intelligence perspective are different to those conducted in the probative (traditional) process since what is sought is the proximity between two objects rather than the discrimination between objects.* (Morelato *et al.*, 2014)

ANNEXE 1
SPECTRE INFRAROUGE D'UN EXTRAIT PROVENANT D'UNE CARTE EN
POLYCARBONATE ET PRÉCIPITÉ DANS LA PHASE MOBILE AQUEUSE

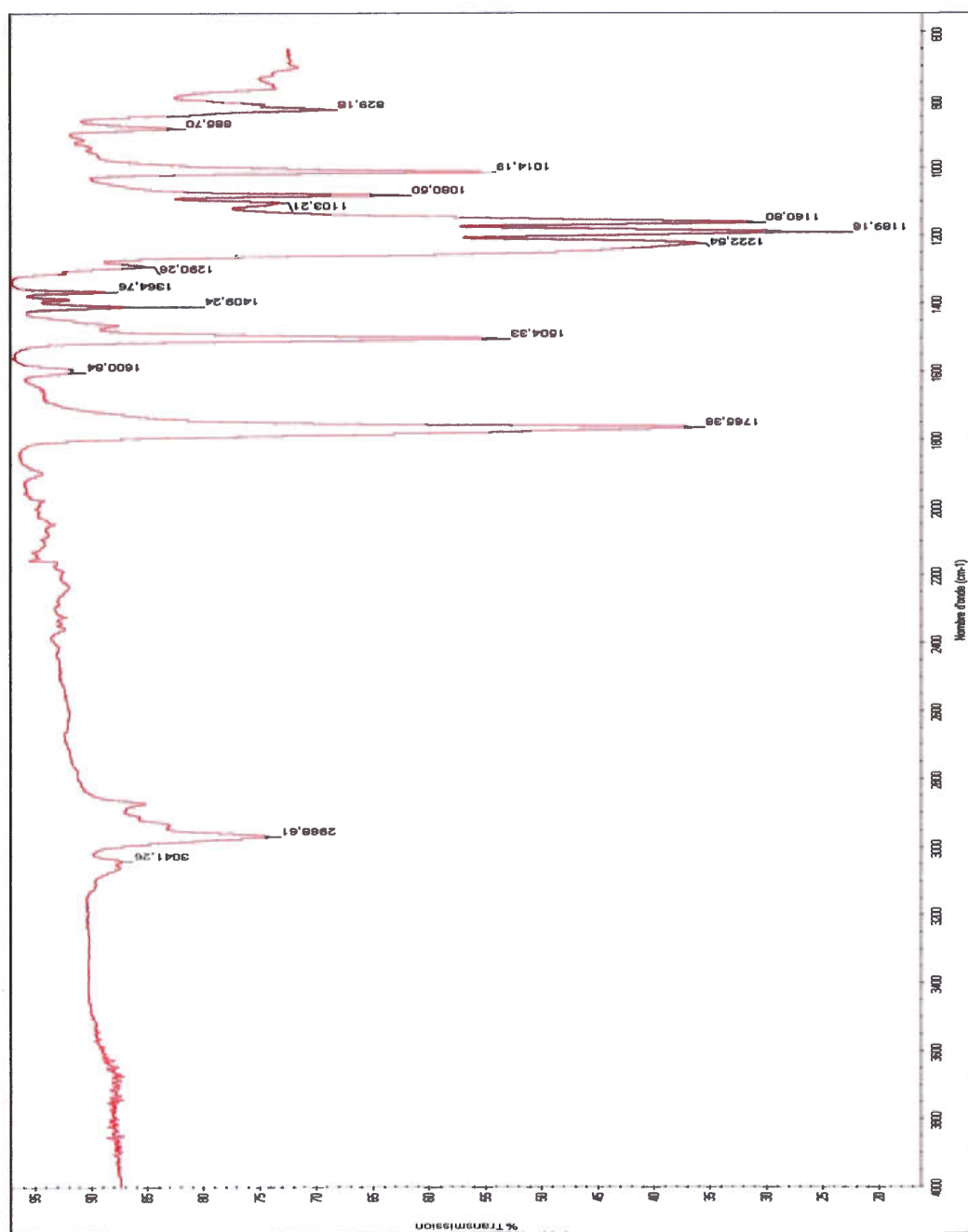
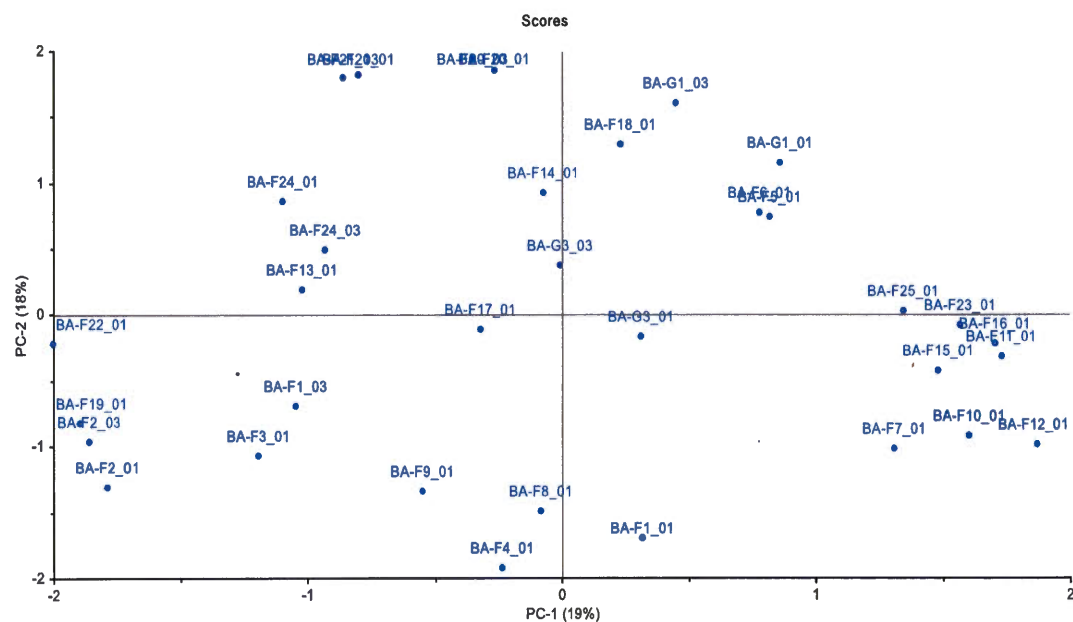
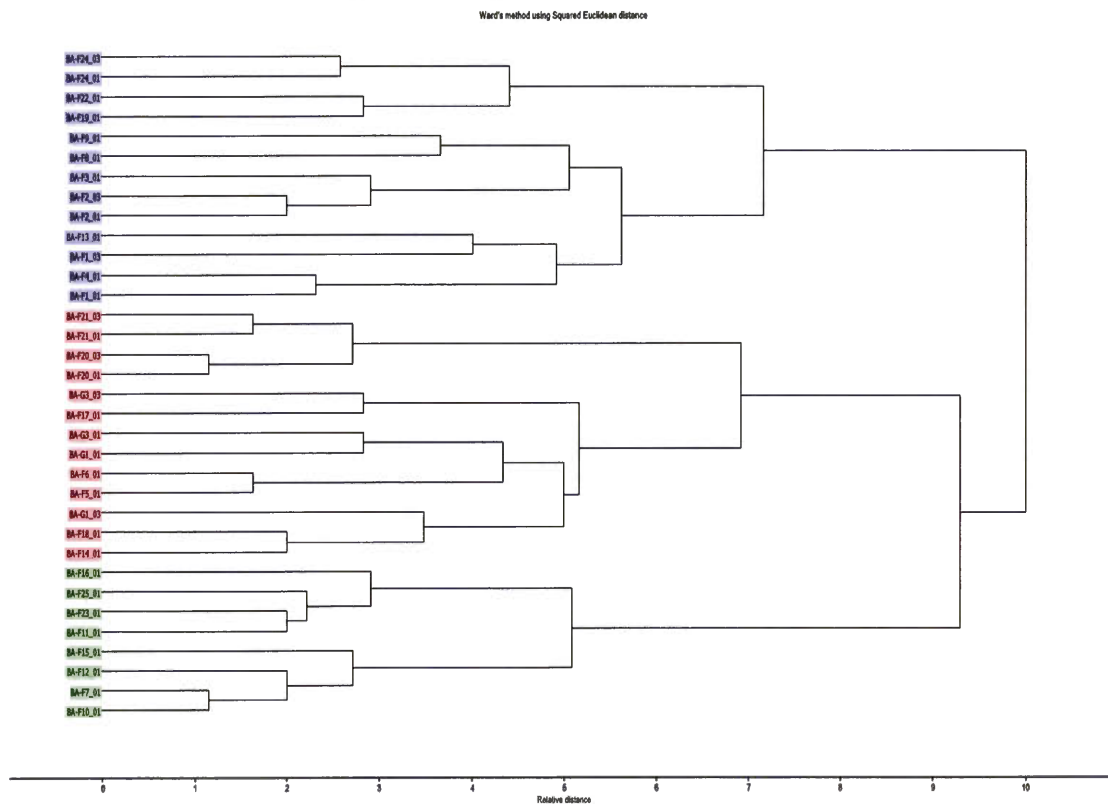


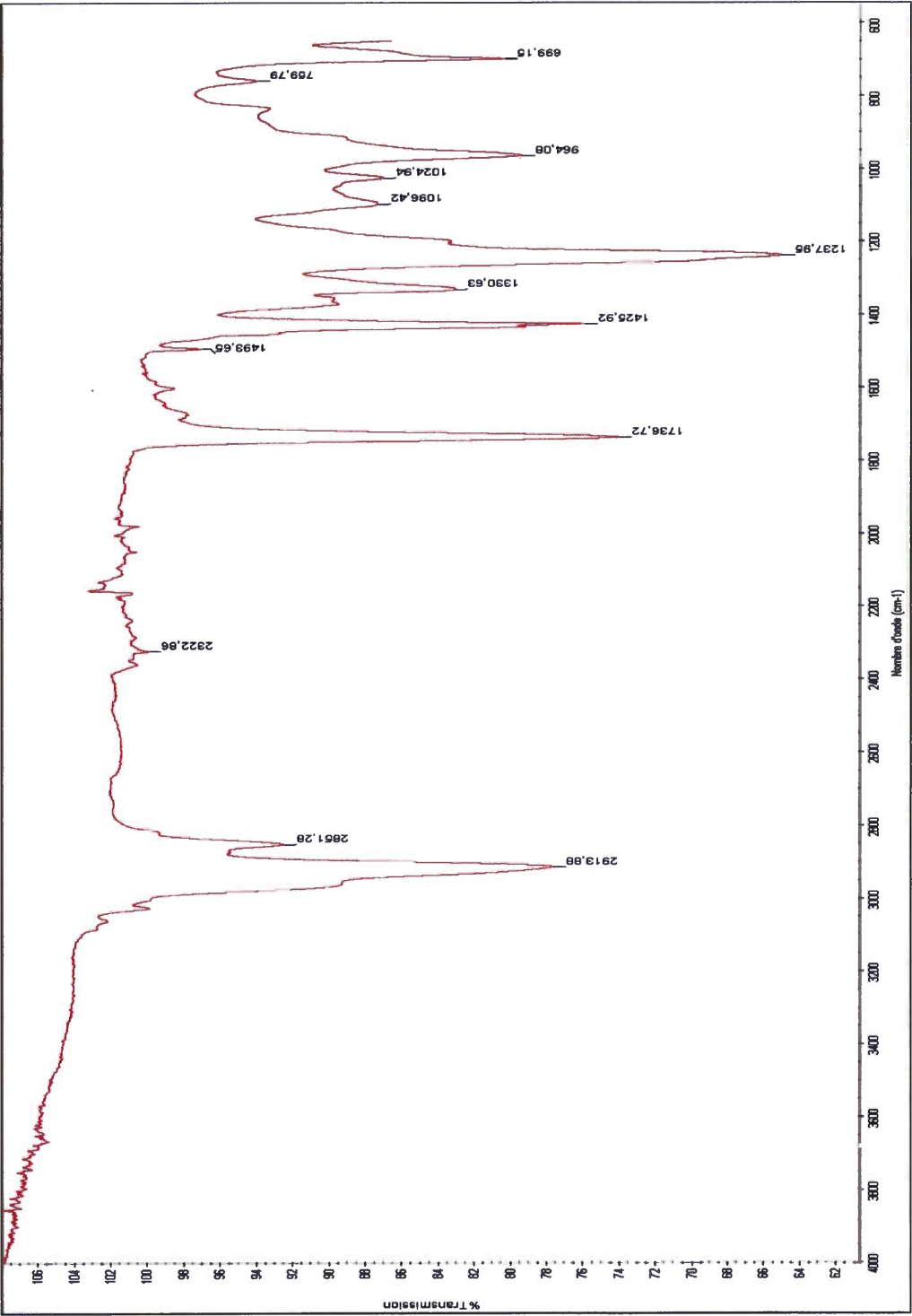
Figure 2 displays the hierarchical clustering and PCA of 25 samples. The top panel is a dendrogram showing the hierarchical clustering of samples based on relative distance (0 to 10). The bottom panel is a PCA plot showing the first two principal components (PC-1 and PC-2) of the samples. The x-axis represents PC-1 (30%) and the y-axis represents PC-2 (13%). The samples are labeled with their respective IDs, such as NI-G2_03, NI-G3, NI-G3_03, NI-F1, NI-F2, NI-F3, NI-F4, NI-F5, NI-F6, NI-F7, NI-F8, NI-F9, NI-F10, NI-F11, NI-F12, NI-F13, NI-F14, NI-F15, NI-F16, NI-F17, NI-F18, NI-F19, NI-F20, NI-F21, NI-F22, NI-F23, NI-F24, NI-F25, NI-F26, NI-F27, NI-F28, NI-F29, NI-F30, NI-F31, NI-F32, NI-F33, NI-F34, NI-F35, NI-F36, NI-F37, NI-F38, NI-F39, NI-F40, NI-F41, NI-F42, NI-F43, NI-F44, NI-F45, NI-F46, NI-F47, NI-F48, NI-F49, NI-F50, NI-F51, NI-F52, NI-F53, NI-F54, NI-F55, NI-F56, NI-F57, NI-F58, NI-F59, NI-F60, NI-F61, NI-F62, NI-F63, NI-F64, NI-F65, NI-F66, NI-F67, NI-F68, NI-F69, NI-F70, NI-F71, NI-F72, NI-F73, NI-F74, NI-F75, NI-F76, NI-F77, NI-F78, NI-F79, NI-F80, NI-F81, NI-F82, NI-F83, NI-F84, NI-F85, NI-F86, NI-F87, NI-F88, NI-F89, NI-F90, NI-F91, NI-F92, NI-F93, NI-F94, NI-F95, NI-F96, NI-F97, NI-F98, NI-F99, NI-F100.

ANNEXE 3 GROUPEMENT HIÉRARCHIQUE ET PCA POUR LE PROFILAGE DES PERMIS DU BANGLADESH SOUS MATRICE BINAIRE (ABSENCE/PRÉSENCE DES COMPOSÉS)



ANNEXE 4

SPECTRE INFRAROUGE TYPIQUE DES CARTES PLASTIQUES VIERGES
COMMANDÉES SUR LE WEB



What if counterfeit IDs could talk?

Chemical profiling of identity documents

by Caroline Mireault *et al*

As forgers of identity documents leave necessary remnants or traces of their craft and of the materials they use during the manufacturing process, it seems appropriate to develop a strategy to extract relevant information not only about their *modus operandi*, but also about their connections, organisation and criminal structure. Nowadays, forensic document profiling embraces this very potential, using essentially visual and physical examinations of documents. This practice, though efficient, could be enhanced by a chemical approach that may provide complementary information, as this article explains.

The analysis of false identity documents has great – but yet mostly unexploited – potential. Beyond unveiling the commission of a crime, be it document or identity fraud, the document itself provides a variety of traces or remnants that can be relevant to forensic intelligence and reveal information about crime networks and forgers' manufacturing methods.

To date, an innovative but limited body of research demonstrates the great potential of profiling false identity documents to support investigative, preventive and crime intelligence efforts.^[1-7] The methods proposed rely on examining and codifying visual and physical features of the documents, such as replicated security features, printing techniques, and spelling mistakes. These features combine into a profile that can be compared to profiles of other documents, eventually highlighting similarities between cases.

With the increasing use of plastics in documents, chemical profiling appears to be an interesting tool to enhance the existing profiling method. A research group was set up to explore the possibilities, with the aim to extract a chemical profile from polymer substrates used in false identity documents, and to evaluate the relevance of such an approach in addition to previous profiling methods.

Forensic profiling

Instead of focusing on a case-by-case approach, forensic intelligence analyses and interprets traces to support information processes and decision-making.^[7, 8] This kind of information provides knowledge about the techniques used to replicate security features, which features are easier or harder to replicate, and what to focus on when authenticating IDs. It also allows to detect links between different investigations, discern distribution routes, and monitor changes and trends.

The profiling of false IDs is based on the hypothesis that forgers will differentiate themselves from others through

their own *modus operandi* and available material.^[1]

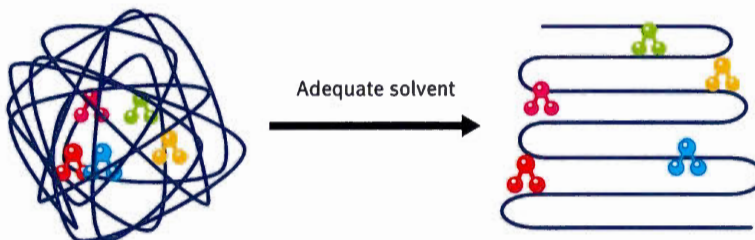
Indeed, they use different techniques and resources, depending on their capabilities and knowledge. As all choices they make leave traces on the final products, counterfeit IDs can basically be seen as the silent witnesses of the forger's manufacturing method.

Chemical profiling

Plastics are ever more used in identity document manufacturing and are readily available. Hundreds of companies offer blank polymer cards on the Internet in quantities of 50 to 10,000 cards.^[1] Besides that, the composition of polymers is very variable due to the additives that are used to modify plastic properties, and distinct manufacturers use diverse additives in different proportions. Hence, it is likely that the analysis of counterfeit IDs from two forgers who buy their blank plastic cards from different sources will yield different chemical profiles. For these reasons, the polymeric matrix seems to be a relevant target to study. Chemical profiles can be generated by extracting and analysing polymer additives through robust analytical techniques.

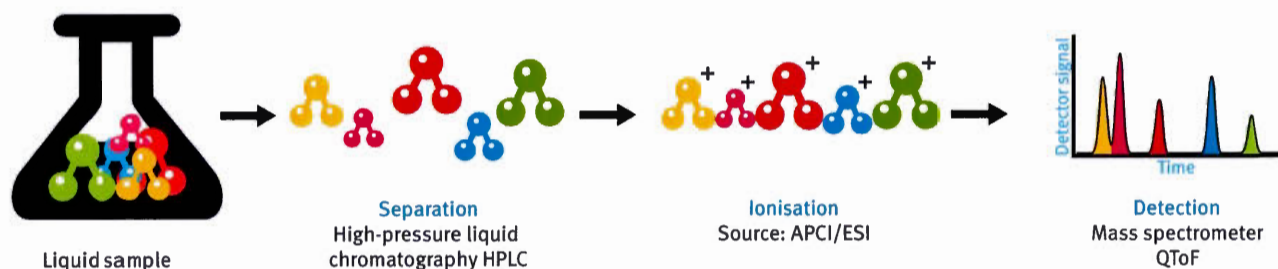
Chemical principles

The principle to extract a chemical profile is quite simple. Plastic can be seen as a compact network of intermingled noodles, through which additives are trapped. When using an adequate solvent, the network relaxes and the noodles disperse, allowing the additives to pass freely into the solvent (see Figure 1). The



Caroline Mireault
graduated with honors in 2015 from the first cohort of the new bachelor's degree in Chemistry with a forensic profile at the Université du Québec à Trois-Rivières. She is currently pursuing her master's degree in chemistry with a project on the analysis of polymers in security documents. She aims to better understand different kinds of forensic traces to develop tools to provide forensic intelligence.

Figure 1:
General principle of the extraction of the additives by dispersing polymeric chains in an adequate solvent.



additives are then separated and analysed using chromatographic and spectrometric methods called HPLC-QToF (see Figure 2). A database of more than a thousand additives is used to identify the extracted additives (property of Agilent Technologies). Expected results are shown in Figures 3 and 4.

This particular project was done through blind analysis, and the plastic manufacturing recipes were kept secret. Prior to analysis it was unknown which additives could be encountered.

Case study

A data set of about sixty genuine and false driving licences from Nigeria and Bangladesh was made available by our partners. In order to better conceptualise the profiling of false identity documents, the next example will be illustrated with the results obtained from a few of these specimens.

Prior to any chemical analysis, each specimen was documented through a series of non-destructive steps: photography, microscopy and spectroscopy techniques are used to address physical and visual characteristics. In this case, for the Nigerian driving licence group, a small number of specimens could already be linked together based on the visual features observed. For instance, Figures 5 to 7 show some characteristics of two documents that yield the same visual profile, based on more than thirty features such as printing techniques, spelling mistakes and techniques to replicate security features.

Following optical observations, the documents were chemically processed to obtain comparable chemical profiles. Figure 8 presents the chemical profiles of two counterfeit specimens (#11 and #25), and of a genuine Nigerian/Bangladeshi document. Only the main additives (i.e. the most abundant) are presented and used to compose the chemical profile. Each colour represents a different compound. As shown by the chromatograms, the counterfeit specimens reveal similar profiles, as opposed to the genuine one.

The nature of the additives detected in those profiles is not mentioned, as it wasn't the aim of the case study to reveal the manufacturing recipes of different plastic companies. Rather than identifying the entire chemical composition of the plastic substrate, the aim was to identify a reproducible, stable in-time profiling strategy based on the most abundant additives.

Figure 2:
General principle of the HPLC-QToF analysis method.

Figure 3:
Chromatogram showing separated additives from a standard solution.

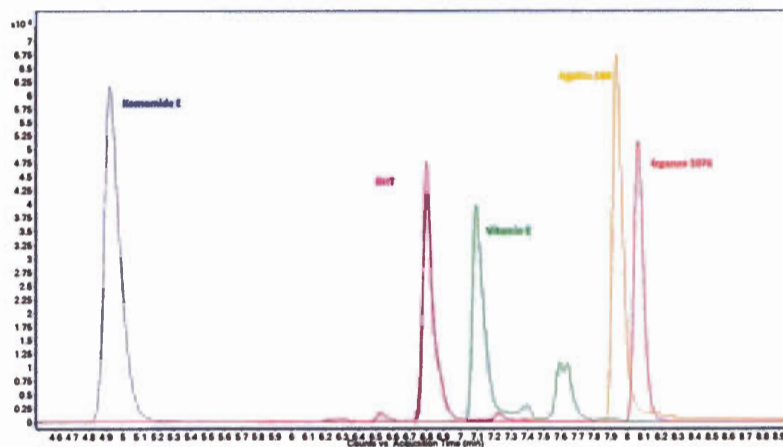


Figure 4:
Mass spectrum of the additive Irgafos 168 from the standard solution. Match obtained from the database search.

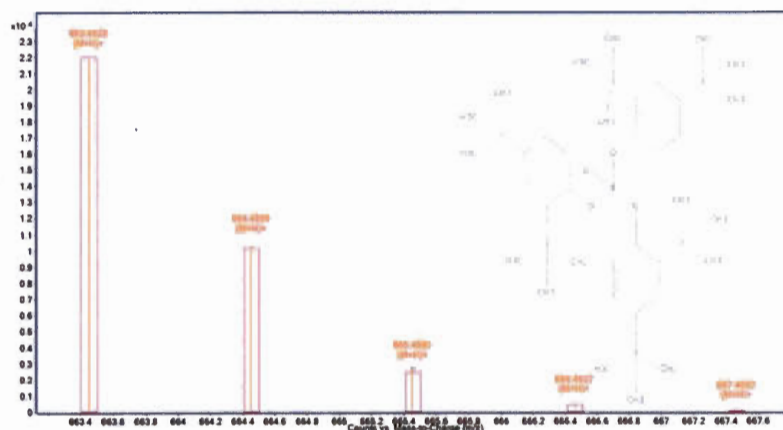
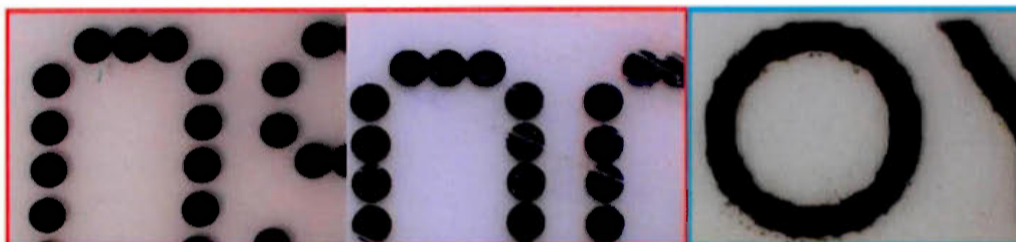


Figure 5:

Comparison of code document laser marking techniques (under stereomicroscope, 50x). Specimens 11 (left) and 25 (centre) share the same technique (dotted) while the genuine one (right) shows a continuous marking.

**Figure 6:**

Comparison of printing patterns (under stereomicroscope, 50x). Specimens 11 (left) and 25 (centre) share the same technique (the dotted, oblique lines are printed), while the genuine document (right) shows a different technique (embossing).

Results

The results of this case study show first of all that forgers are using a plastic substrate that is different from the genuine documents. Moreover, specimens 11 and 25 seem linked when considering their similar chemical profiling, indicating that the two documents have been produced by the same *modus operandi* and with the same substrate. More information (investigative or circumstantial data) would be necessary to infer a common source (forger of manufacture).

Furthermore, the visual profiles show that forgers are not able to replicate the visual characteristics of the genuine document. For example, counterfeiters try to simulate a security feature such as the background embossing of the Nigerian driving licence by printing it on the surface of the plastic substrate, obviously without success to a trained eye (see Figure 6). This particular feature has not been successfully reproduced on any of the specimens in our dataset, providing support to the efficiency of the security features in the Nigerian driving licence.

Ongoing analyses of the dataset will reveal whether the documents linked by visual profiling always yield a

similar chemical profile. Differences could highlight trends in the use of specific kinds of plastic cards, such as a change in supplier. Chemical profiles of counterfeit documents will also be compared to profiles of blank plastic cards

bought through various websites.

Conclusion

Previous work demonstrated that profiling false identity documents using visual features can yield relevant crime intelligence and support investigations.^[1] With the increasing use of plastics in identity and travel documents, chemical profiling appears to be an interesting tool to enhance the existing visual profiling method. Chemical profiling has the advantage of not being limited to comparing documents of the very same kind. It could be used to compare a wide range of documents, such as passports and health insurance cards, as well as plastic currencies and credit cards, eventually highlighting the activity of criminal networks connected to human trafficking, terrorism, or any other criminal activities.



References

- 1 Baechler, S. (2015). *Des faux documents d'identité au renseignement forensique : développement d'une approche systématique et transversale du traitement de la donnée forensique à des fins de renseignement criminel*. PhD thesis, University of Lausanne.

Figure 7:

Comparison of infrared light reaction (850 nm, zoom of 3.8x). The signature and barcode of specimens 11 (left) and 25 (centre) show a different reaction under IR light than the genuine one (right), which shows the use of a different kind of ink.



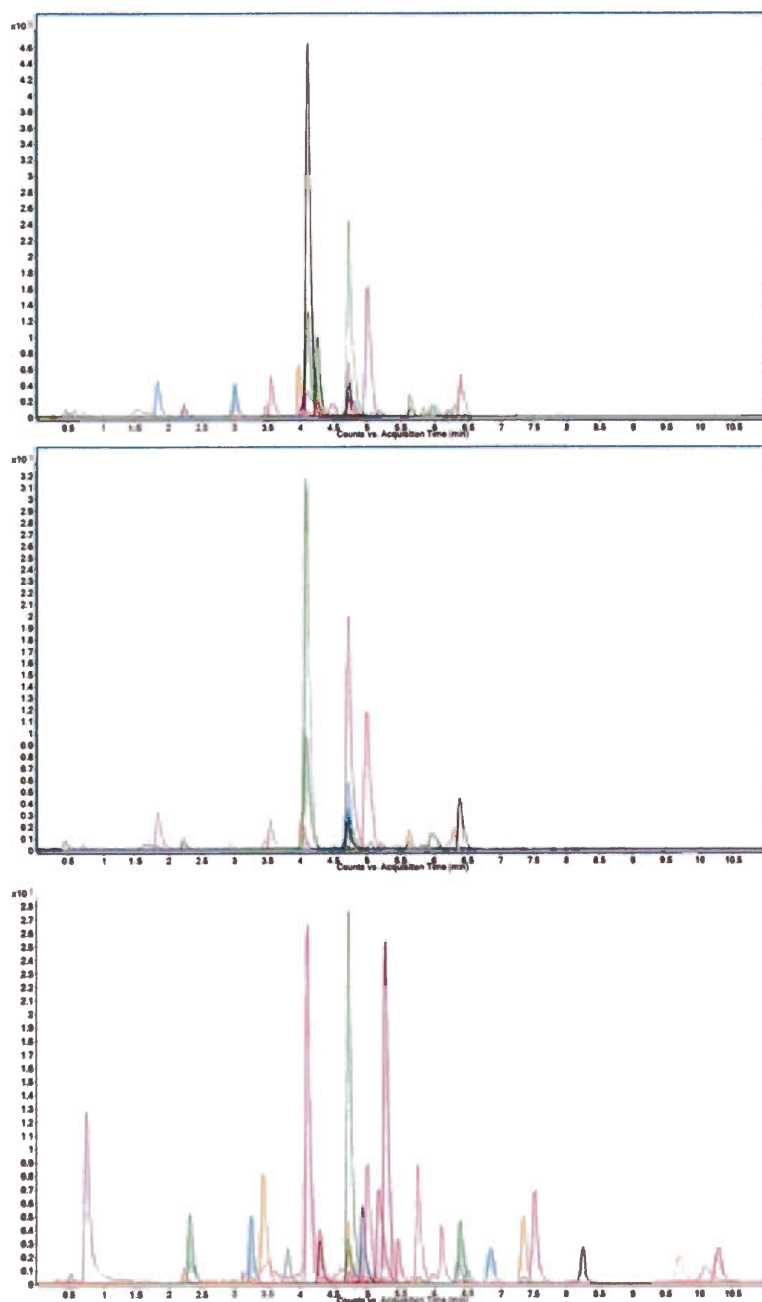


Figure 8:
Chromatograms of the main additives of different specimens. Top: specimen 11; middle: specimen 25; bottom: genuine document.

- 2 Baechler S. and Margot P. (2016). Understanding crime and fostering security using forensic science: The example of turning false identity documents into forensic intelligence. *Security Journal*, Vol. 29, No. 4, pp. 618-639.
- 3 Baechler, S., Morelato, M., Ribaux, O., Beavis, A., Tahtouh, M., Kirkbride, P., Esseiva, P., Margot, P. and Roux, C. (2015). Forensic intelligence framework. Part II: Study of the main generic building blocks and challenges through the examples

of illicit drugs and false identity documents monitoring. *Forensic Science International*, Vol. 250, pp. 44-52.

- 4 Baechler, S., Ribaux, O. and Margot, P. (2012). Toward a novel forensic intelligence model: Systematic profiling of false identity documents. *Forensic Science Policy & Management: An International Journal*, Vol. 3, No. 2, pp. 70-84.
- 5 Baechler, S., Terrasse, V., Pujol, J.-P., Fritz, T. and Ribaux, O. (2013). The systematic profiling of false identity documents: Method validation and performance evaluation using seizures known to originate from common and different sources. *Forensic Science International*, Vol. 232, No. 1-3, pp. 180-190.
- 6 Morelato, M., Baechler, S., Ribaux, O., Beavis, A., Tahtouh, M., Kirkbride, P., Roux, C. and Margot, P. (2014). Forensic intelligence framework. Part I: Induction of a transversal model by comparing illicit drugs and false identity documents monitoring. *Forensic Science International*, Vol. 236, pp. 181-190.
- 7 Milne, R. (2012). *Forensic intelligence*. Boca Raton: CRC Press.
- 8 Ribaux, O. (2014). *Police scientifique: le renseignement par la trace*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), Lausanne.

The authors

Caroline Mireault	1	Jean-François Roy	4
Simon Baechler	1,2,3	Benoît Daoust	1
Roland Côté	1	Frank Crispino	1,5

- 1 Laboratoire de Recherche en Criminalistique - Université du Québec à Trois-Rivières (Qc) Canada
- 2 Ecole des Sciences Criminelles, Université de Lausanne, Switzerland
- 3 Police neuchâteloise, Switzerland
- 4 Agilent Technologies, Montreal (Qc) Canada
- 5 Centre International de Criminologie Comparée - Centre interuniversitaire, Trois-Rivières (Qc) Canada

Some of the authors are members of the Forensic Science Research Group (Laboratoire de recherche en criminalistique) from the Université du Québec à Trois-Rivières in Québec, Canada. The research axes of this group relate as much to the study of the material trace as to the issues related to its interpretation. This particular project has been conducted by the team as a master degree project and has been developed in collaboration with Jean-François Roy from Agilent Technologies (Montreal). This project represents the first step towards evaluating chemical profiling of identity documents as an intelligence tool.

Acknowledgements:

The authors would like to thank M. Gord Bryant, Face and Document Forensic Analysis Team Supervisor (Special Investigations Unit, Service Alberta) for his help and support, as well as the granting agencies that have financially supported the implementation of this project: The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT).

RÉFÉRENCES

- AccuStandard. (2013). Plastic Additive Standards Guide. Repéré 28 juin 2017, à http://www.accustandard.com/assets/PLASTIC_ADD_GUIDE_2013.pdf
- Adams, M. J. (2004). *Chemometrics in Analytical Spectroscopy* (2e édition). Cambridge : Royal Society of Chemistry, 97-160.
- Agence des services frontaliers du Canada. (2016). *A-2016-02494 - nombre et le pourcentage de migrants et de réfugiés entrant ou tentant d'entrer au Canada avec des pièces d'identité contrefaites ou volées, y compris les passeports, ventilés par pays de délivrance des documents et comprenant un classement.*
- Agence QMI. (2016). De prolifiques fraudeurs neutralisés. *TVA Nouvelles.ca*. Repéré 23 juin 2017, à <http://www.tvanouvelles.ca/2016/12/13/de-prolifiques-fraudeurs-neutralises>
- Aggarwal, C. C. et Reddy, C. K. (2013). *Data clustering : Algorithms and Applications*. CRC Press.
- Agilent Technologies. (2004). *Comprendre votre Agilent Chemstation : Référence du manuel.*
- AtomeR. (s.d.). Paramètres de Hildebrand de solvants courants - Solubilité - Miscibilité. Repéré 5 août 2017, à <http://www.atomer.fr/1/1Hildebrand.html>
- Baechler, S. (2015). *Des faux documents d'identité au renseignement forensique : développement d'une approche systématique et transversale du traitement de la donnée forensique à des fins de renseignement criminel*. (Thèse de doctorat). Université de Lausanne. Récupéré de https://serval.unil.ch/resource/serval:BIB_149C1AFE9092.P001/REF
- Baechler, S. (2017). From False Identity and Travel Documents to Forensic Intelligence. *69th AAFS annual scientific meeting*. New Orleans.

- Baechler, S., Boivin, R. et Margot, P. (2015a). Analyse systématique des faux documents d'identité à des fins de renseignement criminel : vers la construction de connaissances sur la criminalité par l'étude de la trace matérielle. *Revue internationale de criminologie et de police technique scientifique*, 3(68), 315-337.
- Baechler, S., Fivaz, E., Ribaux, O. et Margot, P. (2011). Le profilage forensique des fausses pièces d'identité: une méthode de renseignement prometteuse pour lutter contre la fraude documentaire. *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique*, 64(4), 467-480.
- Baechler, S., Morelato, M., Ribaux, O., Beavis, A., Tahtouh, M., Kirkbride, P., Esseiva, P., Margot, P. et Roux, C. (2015b). Forensic intelligence framework. Part II: Study of the main generic building blocks and challenges through the examples of illicit drugs and false identity documents monitoring. *Forensic Science International*, 250, 44-52.
- Baechler, S., Ribaux, O. et Margot, P. (2012). Toward a Novel Forensic Intelligence Model: Systematic Profiling of False Identity Documents. *Forensic Science Policy & Management: An International Journal*, 3(2), 70-84.
- Baechler, S., Terrasse, V., Pujol, J. P., Fritz, T., Ribaux, O. et Margot, P. (2013). The systematic profiling of false identity documents: Method validation and performance evaluation using seizures known to originate from common and different sources. *Forensic Science International*, 232(1-3), 180-190.
- Bart, J. C. J. (2005). *Additives in polymers : industrial analysis and applications*. John Wiley & Sons, 2-20;30-47.
- BASF. (2010). Technical Information - Tinuvin 234. Repéré 3 août 2017, à <http://shanghaiguanan.com/pic/2014916113139997.pdf>
- Bellido, L. (2015). *Etude du marché de faux documents d'identité sur internet*. (Mémoire de maîtrise non publié). Université de Lausanne.
- Bignardi, C., Cavazza, A., Corradini, C. et Salvadeo, P. (2014). Targeted and untargeted data-dependent experiments for characterization of polycarbonate food-contact plastics by ultra high performance chromatography coupled to quadrupole orbitrap tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, 1372C, 133-144.
- Block, C., Wynants, L., Kelchtermans, M., De Boer, R. et Compernelle, F. (2006). Identification of polymer additives by liquid chromatography-mass spectrometry. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 3163-3173.
- Bolgar, M., Hubball, J., Groeger, J. et Meronek, S. (2016). *Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives* (2e édition). CRC Press - Taylor & Francis Group, 1-24.

- Brandão, J. M. de O. B., Almeida, N. S. M., Dixini, P. V. M., Baier, C. H. A., Dias, H. P., Bassane, J. F. P., França, H. S., Silva, S. R. C., Aquije, G. M. F. V. et Romão, W. (2016). Documentoscopy by atomic force microscopy (AFM) coupled with Raman microspectroscopy: applications in banknote and driver license analyses. *Anal. Methods*, 8(4), 771-784.
- Braz, A., López-López, M. et García-Ruiz, C. (2013). Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents. *Forensic Science International*, 232(1-3), 206-212.
- Brereton, R. G. (2007). *Applied Chemometrics for Scientists. Applied Chemometrics for Scientists*. Wiley, 9-25;145-177.
- Brereton, R. G. (2009). *Chemometrics for Pattern Recognition*. Wiley, 15-25;47-74
- Buchberger, W. et Stiftinger, M. (2012). Analysis of Polymer Additives and Impurities by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry and Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry. *Advances in Polymer Science*, (May 2012), 39-68.
- Calgary Herald. (2012). This Day in History – June 12, 1929 – Alberta’s first driver’s licence issued on linen! Repéré 18 août 2017, à <http://calgaryherald.com/news/local-news/this-day-in-history-june-12-1929-albertas-first-drivers-licence-issued-on-linen>
- Carraher, C. E. J. (2013). *Carraher’s Polymer Chemistry, Ninth Edition*. CRC Press, 1-15; 26-30;57-69;291;467-480;525-535.
- Carrott, M. J., Jones, D. C. et Davidson, G. (1998). Identification and analysis of polymer additives using packed-column supercritical fluid chromatography with APCI mass spectrometric detection. *The Analyst*, 123(9), 1827-1833.
- Causin, V., Casamassima, R., Marruncheddu, G., Lenzoni, G., Peluso, G. et Ripani, L. (2012). The discrimination potential of diffuse-reflectance ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometry for the forensic analysis of paper. *Forensic Science International*, 216(1-3), 163-167.
- Causin, V., Marega, C., Marigo, A., Casamassima, R., Peluso, G. et Ripani, L. (2010). Forensic differentiation of paper by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. *Forensic Science International*, 197(1-3), 70-74.
- Centre antifraude du Canada. (2015). Rapport statistique annuel 2014. Repéré 6 août 2017, à <http://www.antifraudcentre-centreantifraude.ca/reports-rapports/2014/ann-ann-fra.htm>
- Clark, C. (2017). This is the oldest British passport in the world - Business Insider. *Business Insider*. Repéré 27 juin 2017, à <http://www.businessinsider.com/this-is-the-oldest-passport-in-the-world-2017-6>

- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. et Wothers, P. (2003). *Chimie organique* (1ère éd.; édité par D. Boeck), 63-72.
- Crompton, R. (2007). *Determination of Additives in Polymers and Rubbers* (vol. 44). Rapra Technology, 1-48;69-83;165-190.
- Dasarathy, B. V. (2013). An overview of information fusion in the domain of watermarking and document security. *Information Fusion*, 14(2), 123-126.
- Dass, C. (2006). *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. Wiley, 1-11;46-54;75-86.
- de Almeida, M. R., Correa, D. N., Rocha, W. F. C., Scafi, F. J. O. et Poppi, R. J. (2013). Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation. *Microchemical Journal*, 109, 170-177.
- de Hoffmann, E. et Stroobant, V. (2007). *Mass spectrometry: Principles and applications* (3^e éd.). Wiley, 1-10;43-55;88-90;126-139.
- Decaestecker, C. et Saerens, M. (s.d.). Clustering. Repéré 9 août 2017, à <https://cours.etsmtl.ca/sys866/Cours/documents/Clustering.pdf>
- Dopico Garcia, M. S., López V., J. M., Bouza, R., Abad, M. J., González Soto, E. et González Rodríguez, M. V. (2004). Extraction and quantification of antioxidants from low-density polyethylene by microwave energy and liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 521(2), 179-188.
- Dorey, S., Stedim, S., Pahl, I., Uettwiller, I., Janvier, S. et Jurkiewicz, E. (2015). Limitation and detection of bis(2,4-di-tert- butylphenyl)phosphate (bDtBPP) from bioprocess container materials. Dans *Engineering Conferences International ECI Digital Archives*.
- Ebacher, L.-D. (2015, 7 décembre). L'identité des plus démunis refilée aux criminels les plus recherchés. *Le Droit*.
- elementsdatabase.com. (2015). The Chemistry of Credit Cards. Repéré 15 août 2017, à http://www.elementsdatabase.com/the_chemistry_of_credit_cards.php
- Europol. (2013). *EU Serious and Organised Crime Threat Assessment (SOCTA)*.
- Europol. (2017). *Serious and organised crime threat assessment. Crime in the age of technology*.
- Farajzadeh, M. A., Goushjuui, L., Ranji, A. et Feyz, E. (2007). Spectrophotometric determination of Irgafos 168 in polymers after different sample preparation procedures. *Microchimica Acta*, 159(3), 263-268.

- Fichtner, S. et Giese, U. (2004). Identification of « Extractables » on Polymer Materials: Application of LC-MS-Technology. *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 57(3), 116-121.
- Fink, J. K. (2010). *A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers*. Scrivener, 1-15;25-34;49-52;71-111.
- Fischer, S. M. et Perkins, P. D. (2005). *Simultaneous Electrospray and Atmospheric Pressure Chemical Ionization: The Science Behind the Agilent Multimode Ion Source*. Agilent Technologies, 1-20.
- Fontanille, M. et Gnanou, Y. (2014). *Chimie et physico-chimie des polymères* (3e éd.). Dunod, 1-61;81-122.
- French Passport 1602. (2015). *Passport-collector.com*. Repéré 6 août 2017, à <https://www.passport-collector.com/french-passport-1602/>
- Fritz, T., Nekkache, S. et Bois, R. S. (2013). *Paper Analysis. Encyclopedia of Forensic Sciences* (2^e éd.). Elsevier Ltd, 380-385.
- Frontex. (2017). Risk Analysis for 2017. Repéré 6 août 2017, à http://frontex.europa.eu/assets/Publications/Risk_Analysis/Annual_Risk_Analysis_2017.pdf
- ftir-polymers.com. (2007). FTIR Polymers Spectra. Repéré 15 août 2017, à <http://www.ftir-polymers.com/soon.htm>
- Gagliardone, M. (2016). Le superflic Neuchâtelois. Suisse : Nouvo. Repéré 15 avril 2017, à <https://www.youtube.com/watch?v=rVtSQTQ7ud4>
- Garber, M. J., Gill, M., Hua, Y. et Jenke, D. (2011). Development and Characterization of an LC–MS Method for Quantitating Aqueous Extractables, including Bisphenol A, 1-Formylpiperidine, and Bis-(pentamethylene)-urea, from Plastic Materials. *Journal of Chromatographic Science*, 49.
- Garrish, C. J. (s.d.). British Columbia Driver's Licences. Repéré 28 juin 2017, à <http://www.bcpl8s.ca/Drivers-Licences.html>
- Gemalto. (2014). Enhanced Polycarbonate Making the most of Polycarbonate for ID documents. Repéré 14 avril 2016, à <http://www.gemalto.com/govt/security-features/polycarbonate-color>
- Gemalto. (2015). Quebec driver's license: a new highly secure document. Repéré 4 juin 2017, à <http://www.gemalto.com/govt/customer-cases/quebec-dl>

- Gillet, G. (2008). *Prévision De La Conformité Des Matériaux D'Emballage Par Intégration De Méthodes De Deformation Et De Modélisation Du Coefficient De Partage*. (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Lorraine. Récupéré de http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2008_GILLET_G.pdf
- Gouvernement du Canada. (2014). Regard historique des passeports. Repéré 15 juin 2017, à <http://www.cic.gc.ca/francais/jeux/coin-des-enseignants/historique-passports.asp>
- Gouvernement du Canada. (2017). Documents à l'appui de votre identité : demande de passeport pour adulte. Repéré 2 septembre 2017, à <http://www.cic.gc.ca/francais/passeport/demande/documents-identite.asp>
- Govaert, G. (2003). *Analyse des données*. Hermès/Lavoisier, 1-45;263-292
- Groeblner, V. (2007). *Who are you? : identification, deception, and surveillance in early modern Europe*. New York : Zone Book, 393.
- Guéniat, O. et Esseiva, P. (2005). *Le profilage de l'héroïne et de la cocaïne : une méthodologie moderne de lutte contre le trafic illicite*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 394.
- Herrera, M., Matuschek, G. et Kettrup, A. (2003). Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(1), 35-42.
- Himmelsbach, M., Buchberger, W. et Reingruber, E. (2009). Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI). *Polymer Degradation and Stability*, 94(8), 1213-1219.
- Home Office. (2012). False ID guidance. Repéré 3 août 2017, à https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/183495/False_ID_guidance.pdf
- Home Office. (2016). Guidance on examining identity documents. Repéré 6 août 2017, à https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/536918/Guidance_on_examining_identity_documents_v._June_2016.pdf
- International Organization for Standardization. (2014). ISO/IEC DIS 18745-1:2014. Repéré 6 août 2017, à <https://www.iso.org/standard/67800.html>
- International Organization for Standardization. (2016). ISO/IEC 18745-2:2016. Repéré 6 août 2017, à <https://www.iso.org/standard/63257.html>
- International Organization for Standardization. (2017). ISO/IEC 18013-3:2017. Repéré 6 août 2017, à <https://www.iso.org/standard/72366.html>

- Interpol. (2013). *17th Interpol International Forensic Science Managers Symposium -- Questioned Documents Review 2010-2013*.
- Interpol. (2016). *18 th INTERPOL International Forensic Science Managers Symposium*. Lyon.
- Janucki, J. et Owsik, J. (2003). A holographic method for document protection against counterfeit. *Optics Communications*, 228(1-3), 63-69.
- Jenke, D., Castner, J., Egert, T., Feinberg, T., Hendricker, A., Houston, C., Hunt, D. G., Lynch, M., Shaw, A., Nicholas, K., Norwood, D. L., Paskiet, D., Ruberto, M., Smith, E. J. et Holcomb, F. (2013). Extractables Characterization for Five Materials of Construction Representative of Packaging Systems Used for Parenteral and Ophthalmic Drug Products. *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology* , 67 (5), 448-511.
- Jiwa, S. (2009). 400 cops raid 39 locations to disable major passport forgery ring. *Digital Journal*. Repéré 28 septembre 2016, à <http://www.digitaljournal.com/article/282720#tab=comments&sc=0>
- Kiernan, J. S. (2015). When Were Credit Cards Invented? A Complete History. *WalletHub*. Repéré 6 août 2017, à <https://wallethub.com/edu/history-of-credit-cards/25894/>
- Król, M., Kula, A. et Kościelniak, P. (2013). Application of MECC-DAD and CZE-MS to examination of color stamp inks for forensic purposes. *Forensic Science International*, 233(1-3), 140-148.
- Lebrun, R. (2013). La spectrométrie de masse : Une technique d'étude structurale des protéines. Plate-forme Protéomique de l'Institut de Microbiologie de la Méditerranée . Repéré 20 juillet 2017, https://sciences.univ-amu.fr/files/cours12_20fevrier2013_r_lebrun.pdf.
- Lee, M. S. (2012). *Mass spectrometry handbook*. Wiley, 1079-1134.
- Léveillé, J.-T. (2015, 9 juillet). Chute radicale des saisies de faux passeports canadiens. *La Presse*.
- Liu, C.-P., Lin, J.-Y., Liu, Y.-F. et Chang, S.-J. (2014). Facile chemical method of etching polyimide films for failure analysis (FA) applications and its etching mechanism studies. *Microelectronics Reliability*, 54(5).
- MacDonald, J. et Tompkins, T. (2017). The history of credit cards. *CreditCards.com*. Repéré 20 juillet 2017, à <http://www.creditcards.com/credit-card-news/history-of-credit-cards.php>

- Margot, P. (2014). Traçologie: la trace, vecteur fondamental de la police scientifique. *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique*, 67(1), 72-97.
- Meunier, H. (2009, 25 novembre). Un réseau de faussaires démantelé. *La Presse*.
- Mighani, H. et Kia, N. (2015). Synthesis and characterization of new soluble polyamides from Acenapthohydrazinomercaptotriazole diamine. *Polímeros*, 25(4), 356-364.
- Ministry of Transportation. (2016). History of Monistry of Transportation. *Government of Ontario*. Repéré 18 août 2017, à <http://www.mto.gov.on.ca/english/about/mto-100/>
- Mireault, C. (2016). *La vente en ligne de faux documents d'identité. Une recherche exploratoire: travail dirigé*. Université de Montréal. Récupéré de <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/16373>
- Mireault, C., Baechler, S., Côté, R., Roy, J.-F., Daoust, B. et Crispino, F. (2017). What if counterfeit IDs could talk ? Chemical profiling of identity documents. *Keesing Journal of Documents and Identity*, (53), 9-13.
- Morelato, M., Baechler, S., Ribaux, O., Beavis, A., Tahtouh, M., Kirkbride, P., Roux, C., Margot, P. (2014). Forensic intelligence framework-Part I: Induction of a transversal model by comparing illicit drugs and false identity documents monitoring. *Forensic Science International*, 236, 181-190.
- Muehlethaler, C. (2015). *L'exploitation des peintures en spray en criminalistique: Mise en place d'une procédure de gestion et de comparaison des spectres infrarouges à l'aide des statistiques multivariées*. (Thèse de doctorat). Université de Lausanne. Récupéré de <http://www.unil.ch/esc/home/menuinst/recherche/theses.html>.
- Murphy, J. (2001). *Additives for plastics handbook* (2e édition). Elsevier Science Ltd.
- Nadeau, J.-F. (2017, 17 mars). De faux permis de conduire offerts en ligne. *Le Devoir*.
- Naegele, E. (2011). Making your LC Method Compatible with Mass Spectrometry. *Agilent Technologies*.
- Naudin, C. (2005). *Alias : Du terrorisme international aux fraudes massives, le nouvel empire des crimes d'identité*. La Table ronde.
- Otto, M. (2016). *Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry* (3e éd.). Wiley.
- polymerdatabase.com. (2015). Properties of Polyacrylates. *Polymer Properties Database*. Repéré 15 août 2017, à <http://polymerdatabase.com/polymer classes/Polyacrylate type.html>

- Pouech, C., Lafay, F., Wiest, L., Baudot, R., Léonard, D. et Cren-Olivé, C. (2014). Monitoring the extraction of additives and additive degradation products from polymer packaging into solutions by multi-residue method including solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(5), 1493-1507.
- Prime, E. L. et Solomon, D. H. (2010). Australia's Plastic Banknotes: Fighting Counterfeit Currency. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(22), 3726-3736.
- Pritchard, G. (1998). *Plastics Additives: An A-Z reference*. Springer-Science+Business Media BV.
- Raza, A. et Saha, B. (2013). Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks. *Science and Justice*, 53(3), 332-338.
- Romão, W., Vaz, B. G., Lalli, P. M., Bueno, M. I. M. S., Correa, D. N., Telles, V. L. C. N., de Castro, E. V. R., Eberlin, M. N. (2012). Analyzing Brazilian Vehicle Documents for Authenticity by Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 57(2), 539-543.
- Ross, G. A. (2013). LC/MS Libraries and Personal Compound Databases for TOF and QTOF. Dans *Agilent Training Workshops*. Agilent Technologies.
- Rouessac, F. et Rouessac, A. (2007). *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques* (2e édition). John Wiley & Sons Ltd, 3-27;63-89;207-225;379-384;398-401.
- SAAQ. (2017). HISTORIQUE : LA SAAQ EN QUELQUES DATES. Repéré 14 octobre 2015, à <https://saaq.gouv.qc.ca/saaq/petite-histoire-saaq/>
- Saldivar-Guerra, E. et Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons.
- Schmidt, E. M., Franco, M. F., Cuelbas, C. J., Zacca, J. J., de Carvalho Rocha, W. F., Borges, R., de Souza, W., Eberlin, M. N., Correa, D. N. (2015). Characterization of anti-theft devices directly from the surface of banknotes via easy ambient sonic spray ionization mass spectrometry. *Science & Justice*, 55(5), 285-290.
- Schott, N. R., Rosato, M. G. et Rosato, D. V. (2010). *Plastics Technology Handbook : Introduction, Properties, Fabrication, Processes*. Momentum Press.
- Schueller, Randy. (2017). Credit Card. How Products are Made. Repéré 17 juillet 2017, à <http://www.madehow.com/Volume-4/Credit-Card.html>

- Sécurité publique Canada. (2015). Forum sur la criminalité transfrontalière Canada–États-Unis. Repéré 6 août 2017, à <https://www.securitepublique.gc.ca/cnt/brdr-strtrgs/crss-brdr-crm-frm-fr.aspx>
- Sécurité publique Canada. (2016). Recherche sur le crime organisé. Repéré 6 août 2017, à <https://www.securitepublique.gc.ca/cnt/cntrng-crm/rgnzd-crm/rgnzd-crm-rsrch-fr.aspx>
- Shroff, P. H., Biswas, A. et Bhattacharya, S. (2008). Ruban d'étanchéité de sécurité inviolable et procede de fabrication de celui-ci.
- Skoog, D. A., West, D. M. et Holler, F. J. (1997). *Chimie analytique* (7e édition; édité par D. Boeck), 592-597;701-724.
- Statista. (2017). Global plastic production. Repéré 7 juillet 2017, à <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- Statistique Canada. (2017). Programme de déclaration uniforme de la criminalité (DUC). Repéré 6 août 2017, à http://www23.statcan.gc.ca/imdb/p2SV_f.pl?Function=getSurvey&SDDS=3302
- Subramanian, M. N. (2013). *Plastics Additives and Testing*. Scrivener Wiley. Scrivener.
- Sugawara, S. (2014). Identification of scanner models by comparison of scanned hologram images. *Forensic Science International*, 241, 69-83.
- Sugawara, S., Nakanishi, S., Itoh, M. et Yatagai, T. (2010). Detection of falsification of security documents using white light interferometer. *Optics and Lasers in Engineering*, 48(4), 448-452.
- Takalo, J., Timonen, J., Sampo, J., Rantala, M., Siltanen, S. et Lassas, M. (2014). Using the fibre structure of paper to determine authenticity of the documents: Analysis of transmitted light images of stamps and banknotes. *Forensic Science International*, 244, 252-258.
- Textile Innovation Knowledge Platform. (s.d.). Biodegradable. Repéré 8 août 2017, à <http://www.tikp.co.uk/knowledge/material-functionality/biodegradable/>
- Touzin, C. (2010a). Des faux documents destinés à l'Algérie | Caroline Touzin | Justice et affaires criminelles. *La Presse*.
- Touzin, C. (2010b, 15 juillet). À chacun sa spécialité. *La Presse*.
- Touzin, C. (2010c, 9 décembre). Des faux documents destinés à l'Algérie. *La Presse*.
- Trubshoe, T. et McGinn, J. (2013). *Forgery/Counterfeits*. *Encyclopedia of Forensic Sciences* (2^e éd.). Elsevier Ltd, 360-366.

- TVA Nouvelles. (2013). Fausses cartes d'identité à vendre. Repéré 8 février 2017, à <http://www.tvanouvelles.ca/2013/10/03/fausses-cartes-didentite-a-vendre>
- TVA Nouvelles. (2016). Deux hommes accusés pour fraude en matière d'immigration. Repéré 6 août 2017, à <http://www.tvanouvelles.ca/2016/05/10/deux-hommes-accuses-pour-fraude-en-matiere-dimmigration>
- UK Cabinet Office. (2002). Identity fraud: a study. Repéré 3 août 2017, à <http://www.statewatch.org/news/2004/may/id-fraud-report.pdf>
- UK Cabinet Office. (2016). National Fraud Initiative. Repéré 3 août 2017, à https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/565216/nfi_national_report_2016.pdf
- United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). (2010). Guide for the development of forensic document examination capacity.
- United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). (2011a). Handbook on Identity-related Crime. Vienna : United Nations Office. Repéré 15 mai 2017, à https://www.unodc.org/documents/treaties/UNCAC/Publications/Handbook_on_ID_Crime/10-57802_ebook.pdf
- United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). (2011b). Staff skill requirements and equipment recommendations for forensic science laboratories. Repéré 15 mai 2017, à <https://www.unodc.org/unodc/en/scientists/staff-skill-requirements-and-basic-equipment-for-narcotics-laboratories.html>
- United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). (2011c). UNODC releases guide to strengthen examination of documents at borders. Repéré 29 septembre 2015, à <http://www.unodc.org/unodc/en/frontpage/2011/January/unodc-releases-guide-to-strengthen-border-examination-of-documents.html>
- Wang, C. (2015). The Ionization Technology of LC-MS, Advantages of APPI on Detection of PPCPs and Hormones. *Austin Chromatography*, 2(2), 1032.
- Waters. (s.d.). Common Ionization. Repéré 15 juillet 2017, à http://www.waters.com/waters/fr_CA/Common-Ionization/nav.htm?cid=10073251&locale=fr_CA
- Woodman, M. (2003). Screening and Qualitative Identification of Antioxidant Polymer Additives by HPLC with UV / VIS and APCI-MS Detection. *Agilent Chemical Analysis Solutions*, 1-20.
- Yang, Y., Hu, C., Zhong, H., Chen, X., Chen, R. et Yam, K. L. (2016). Effects of Ultraviolet (UV) on Degradation of Irgafos 168 and Migration of Its Degradation Products from Polypropylene Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(41), 7866-7873.

Zasso, M. (2013). *Méthodes d'analyse d'images et chimique pour la comparaison de faux documents d'identité. Ecole des Sciences Criminelles, Institut de Police Scientifique*. Université de Lausanne.

Zięba-Palus, J. et Trzcińska, B. M. (2011). Establishing of Chemical Composition of Printing Ink. *Journal of Forensic Sciences*, 56(3), 819-821.