



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : 2013

Les traces de pneumatiques en sciences forensiques De l'analyse chimique à l'évaluation de la force probante

Line Gueissaz

Line Gueissaz, 2013, Les traces de pneumatiques en sciences forensiques : De l'analyse chimique à l'évaluation de la force probante

Originally published at : Thesis, University of Lausanne

Posted at the University of Lausanne Open Archive.
<http://serval.unil.ch>

Droits d'auteur

L'Université de Lausanne attire expressément l'attention des utilisateurs sur le fait que tous les documents publiés dans l'Archive SERVAL sont protégés par le droit d'auteur, conformément à la loi fédérale sur le droit d'auteur et les droits voisins (LDA). A ce titre, il est indispensable d'obtenir le consentement préalable de l'auteur **et/ou de l'éditeur** avant toute utilisation d'une oeuvre ou d'une partie d'une oeuvre ne relevant pas d'une utilisation à des fins personnelles au sens de la LDA (art. 19, al. 1 lettre a). A défaut, tout contrevenant s'expose aux sanctions prévues par cette loi. Nous déclinons toute responsabilité en la matière.

Copyright

The University of Lausanne expressly draws the attention of users to the fact that all documents published in the SERVAL Archive are protected by copyright in accordance with federal law on copyright and similar rights (LDA). Accordingly it is indispensable to obtain prior consent from the author and/or publisher before any use of a work or part of a work for purposes other than personal use within the meaning of LDA (art. 19, para. 1 letter a). Failure to do so will expose offenders to the sanctions laid down by this law. We accept no liability in this respect.

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

FACULTÉ DE DROIT ET DES SCIENCES CRIMINELLES
ÉCOLE DES SCIENCES CRIMINELLES
INSTITUT DE POLICE SCIENTIFIQUE

Les traces de pneumatiques en sciences forensiques

De l'analyse chimique à l'évaluation de la force probante

Thèse de doctorat

Line Gueissaz

Licenciée en sciences forensiques
de l'Université de Lausanne

Lausanne, 2013

IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de
Mme Line Gueissaz, candidate au doctorat en science forensique, intitulée

« Les traces de pneumatiques en sciences forensiques : De l'analyse chimique
à l'évaluation de la force probante »

Le Président du Jury



Professeur Pierre Margot

Lausanne, le 23 août 2013

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

FACULTÉ DE DROIT ET DES SCIENCES CRIMINELLES
ÉCOLE DES SCIENCES CRIMINELLES
INSTITUT DE POLICE SCIENTIFIQUE

Les traces de pneumatiques en sciences forensiques

De l'analyse chimique à l'évaluation de la force probante

Thèse de doctorat

Line Gueissaz

Licenciée en sciences forensiques
de l'Université de Lausanne

Lausanne, 2013

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Police Scientifique de l'Ecole des Sciences Criminelles de l'Université de Lausanne sous la direction de Madame la Professeure Geneviève Massonnet.

Le jury de thèse était composé de Monsieur le Professeur Pierre Margot, directeur de l'Ecole des Sciences Criminelles, président du jury, de Madame la Professeure Geneviève Massonnet, Professeure à l'Institut de Police Scientifique, directrice de thèse, de Monsieur le Professeur Pierre Esseiva, Professeur à l'Institut de Police Scientifique, de Monsieur le Professeur Claude Roux, Professeur à la « University of Technology » à Sidney et de Monsieur le Dr. Laurent Badoil, responsable de laboratoire chez Michelin France.

Les remerciements qui vont suivre peuvent paraître longs mais témoignent de la chance que j'ai eue d'avoir été autant entourée, durant toutes ces années, de personnes magnifiques aux connaissances et compétences extraordinaires. Je tiens à remercier chaleureusement et à exprimer ma vive gratitude à toutes ces personnes qui ont contribué de près ou de loin, professionnellement et/ou dans un contexte privé, à la bonne réalisation de cette recherche.

Les membres de mon jury de thèse pour leurs remarques pertinentes et les échanges constructifs que nous avons eus, notamment durant la soutenance de ce travail. Je remercie particulièrement la Professeure Geneviève Massonnet, directrice de thèse, pour la collaboration fructueuse et le plaisir que j'ai eu à travailler et échanger avec elle ainsi qu'avec les membres du groupe microtraces (actuels et anciens) durant toutes ces années.

Le Touring Club Suisse pour sa précieuse collaboration pour la réalisation des tests de freinage, particulièrement Anton Keller, Marcel Bachmann, Robert Emmenegger et Stefan Lehmann pour leur aide et intérêt dans cette recherche ainsi que leur hospitalité au centre du TCS d'Emmen.

Renato Voumard, collaborateur au « Service Technique des Accidents » de la Police Cantonale Bernoise, pour m'avoir partagé sa pratique et son expérience des accidents de la circulation. Nos échanges ont été d'un intérêt certain pour cette recherche.

Tous les volontaires qui ont pris part à ce travail en acceptant de découper des petits morceaux de leurs pneumatiques alors que ceux-ci étaient encore fonctionnels... Le Service Forensique de la Police Neuchâteloise, qui a largement participé à cette récolte d'échantillons, particulièrement Philippe Schucany, Sami Hafsi et Raphaël Jallard.

Le Dr. Jean-Philippe Depriester et le Dr. Bruno Espanet de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN), qui m'ont chaleureusement accueillie à Rosny-sous-Bois (France) pour me partager leur pratique de l'analyse chimique des traces de pneumatiques.

Mes collègues de l'Ecole des Sciences Criminelles, les collaborateurs et les assistants-doctorants, avec lesquels j'ai beaucoup de plaisir à collaborer, boire le café ou simplement les croiser dans les longs couloirs de l'Institut de Police Scientifique. Je tiens à remercier

particulièrement le Prof. Pierre Esseiva et le Prof. Olivier Delémont, qui ont toujours pris le temps de partager leurs connaissances de la GC/MS et du traitement de données avec moi.

Anne Marville, secrétaire de l'Institut de Police Scientifique, qui s'est toujours démenée pour m'aider à résoudre les petits problèmes administratifs, ou autres, que j'ai pu rencontrer. Pour son soutien moral et nos escapades de midi qui m'ont toujours permis de me changer les idées.

Raymond Marquis, relecteur et correcteur de ce manuscrit, qui m'a consacré non seulement tellement de temps mais également d'énergie. Ses remarques et conseils ont toujours été d'une pertinence et d'une clairvoyance qui m'ont beaucoup appris. Nos discussions et échanges ont également toujours débouché sur des solutions face aux problèmes rencontrés. Je le remercie également vivement pour son soutien indéfectible tout au long de cette recherche.

Stéfane Comment, pour son aide lors des différentes réparations et maintenances de l'appareillage utilisé pour cette recherche ainsi que d'avoir partagé avec moi ses connaissances analytiques qui m'ont servi d'abécédaire.

Erika Antal, qui m'a donné un sérieux coup de main pour la partie statistique et qui a passé de nombreuses heures sur le programme R avec moi.

Camille Schoenenweid, qui est venue m'aider à donner un coup de balais sur la piste du Touring Club Suisse et qui a également préparé les tests à l'aveugle de cette recherche.

Magali Serex, qui a corrigé, à la virgule près, ma bibliographie.

J'aimerais remercier du fond de mon cœur, Milena, pour son soutien inconditionnel durant toutes ces années, tant au niveau moral que logistique et pratique, pour ses encouragements et conseils, son écoute attentive, pour avoir toujours été là lorsque j'avais besoin d'elle et enfin pour avoir eu foi en moi et mon travail.

J'aimerais également remercier mes parents, qui m'ont témoigné de tout leur amour, m'ont soutenue durant toutes mes années d'étude, m'ont prêté une oreille attentive et assidue, ont toujours cru en moi et ont toujours été là pour moi.

Finalement, mes frères, mon beau-frère, mes belles-sœurs, mes beaux-parents, mon parrain et ma marraine et tous mes amis qui ont également toujours été là aux différents moments où j'en avais besoin.

TABLE DES MATIÈRES

<u>RÉSUMÉ</u>	<u>1</u>
<u>SUMMARY</u>	<u>3</u>
<u>PARTIE THÉORIQUE</u>	<u>5</u>
<u>1 LE PNEUMATIQUE</u>	<u>5</u>
1.1 INTRODUCTION	5
1.2 DE LA DÉCOUVERTE DU CAOUTCHOUC À LA COMMERCIALISATION DES PREMIERS PNEUMATIQUES POUR AUTOMOBILE	5
1.3 DÉVELOPPEMENTS ET INNOVATIONS MAJEURS DU PNEUMATIQUE DU XX ^{ÈME} SIÈCLE À NOS JOURS	9
1.4 FONCTIONS	13
1.5 CONSTRUCTION	14
1.6 MARQUAGE	17
1.7 FABRICATION	18
1.8 L'ÉTIQUETAGE DES PNEUMATIQUES	21
<u>2 LES TRACES DE PNEUMATIQUES</u>	<u>23</u>
2.1 DOMAINES D'APPLICATION	23
2.2 STATISTIQUES VAUDOISES DES ACCIDENTS DE LA CIRCULATION	24
2.3 RECONSTRUCTION DE SCÈNES D'ACCIDENT DE LA CIRCULATION	29
2.4 TYPES DE TRACES DE PNEUMATIQUES PRODUITES PAR ABRASION	33
2.4.1 LES TRACES DE FREINAGE	33
2.4.2 LES TRACES DE DÉRIVE	35
2.4.3 LES TRACES DE DÉRAPAGE	35
2.4.4 LES TRACES DE PRESSION	36
2.4.5 LES TRACES DE FLEXION	36
2.5 POTENTIEL INFORMATIF DES TRACES DE PNEUMATIQUES	36
2.5.1 EXEMPLE DE LA POLICE CANTONALE DE BERNE	39
<u>3 PROBLÉMATIQUE, BUTS ET PLAN DE LA RECHERCHE</u>	<u>41</u>
3.1 INTRODUCTION	41
3.2 EXPLOITATION DES CARACTÉRISTIQUES DES TRACES DE PNEUMATIQUES	41
3.3 L'ANALYSE CHIMIQUE DES PNEUMATIQUES EN SCIENCES FORENSIQUES	44
3.4 BUTS DE LA RECHERCHE	48
3.4.1 CHOIX DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE	48
3.4.2 CONNAISSANCE DE LA TECHNIQUE SÉLECTIONNÉE	49
3.4.3 DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE	49
3.4.4 ANALYSE DE MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE	49
3.4.5 ÉVALUATION DE L'INTRAVARIABILITÉ DE LA BANDE DE ROULEMENT	50
3.4.6 ÉVALUATION DE L'INTERVARIABILITÉ DES PNEUMATIQUES	50
3.4.7 ÉTUDE DES TRACES DE PNEUMATIQUES	50
3.4.8 APPLICATION DE LA MÉTHODOLOGIE À UN ÉCHANTILLONNAGE ÉTENDU DE PNEUMATIQUES	50

3.4.9	CRÉATION D'UN MODÈLE DE DÉCISION ET ÉVALUATION DE L'INDICE SELON UNE APPROCHE LOGIQUE	51
-------	---	----

4 LA BANDE DE ROULEMENT : COMPOSITION ET ANALYSE **53**

4.1	COMPOSITION DE LA BANDE DE ROULEMENT	53
4.1.1	LA CHIMIE DES POLYMÈRES	54
4.1.2	LES POLYMÈRES ENTRANT DANS LA FABRICATION DE LA BANDE DE ROULEMENT	61
4.1.3	LES MATIÈRES DE CHARGE	69
4.1.4	LES COMPOSÉS DES SYSTÈMES DE PROTECTION	72
4.1.5	LES COMPOSÉS DU SYSTÈME DE VULCANISATION	73
4.1.6	LES MATÉRIAUX À BUT SPÉCIFIQUE	74
4.2	ANALYSE DE LA BANDE DE ROULEMENT	75
4.2.1	INTRODUCTION	75
4.2.2	LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES INSTRUMENTALES	77
4.2.2.1	La spectroscopie infrarouge	77
4.2.2.2	La spectroscopie Raman	79
4.2.2.3	La spectrométrie de fluorescence X	80
4.2.2.4	La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN)	83
4.2.2.5	Les analyses thermiques	84
4.2.2.6	La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse	86
4.2.3	SYNTHÈSE ET CONCLUSION	89

5 LA PYROLYSE **91**

5.1	INTRODUCTION	91
5.2	PRINCIPES ET MÉCANISMES DE DÉGRADATION	92
5.2.1	LA SCISSION ALÉATOIRE (RANDOM SCISSION)	92
5.2.2	LA SCISSION LATÉRALE (SIDE GROUP SCISSION)	94
5.2.3	LE RETOUR AU MONOMÈRE (MONOMER REVERSION)	95
5.2.4	LA FORCE RELATIVE DES LIAISONS	95
5.3	L'INSTRUMENTATION	96
5.3.1	PYROLYSEUR À FOUR ISOTHERME	96
5.3.2	PYROLYSEUR À FILAMENTS	98

PARTIE EXPÉRIMENTALE **103**

6 DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE **103**

6.1	INTRODUCTION	103
6.2	DÉFINITION DE LA POPULATION D'INTÉRÊT	103
6.3	INSTRUMENTATION	104
6.4	CONDITIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE ET DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE	104
6.4.1	DESCRIPTION GÉNÉRALE DE LA TECHNIQUE	104
6.4.2	CHOIX DES CONDITIONS DE LA MÉTHODE ANALYTIQUE (TYRE v.0)	107
6.4.3	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS À ANALYSER	110
6.4.4	ANALYSE DES RÉSULTATS DE LA MÉTHODE TYRE v.0	111
6.4.5	CHANGEMENT DES CONDITIONS DE LA MÉTHODE TYRE v.0	114
6.4.6	ANALYSE DES RÉSULTATS DE LA MÉTHODE TYRE v.1 ET DISCUSSION	115
6.5	OPTIMISATION DES CONDITIONS DE LA PYROLYSE	118
6.5.1	LES PLANS D'EXPÉRIENCES	118
6.5.2	DESCRIPTION DE L'APPROCHE EXPÉRIMENTALE	122

6.5.3	DÉFINITION DU BUT ET DU FACTEUR RÉPONSE	123
6.5.4	DÉFINITION DES FACTEURS	123
6.5.5	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS À ANALYSER	125
6.5.6	ECHANTILLON N°001	126
6.5.6.1	Ech001 - Première série d'expériences : Planification	126
6.5.6.2	Ech001 - Première série d'expériences : Résultats	130
6.5.6.3	Ech001 - Première série d'expériences : Conclusion	133
6.5.6.4	Ech001 - Deuxième série d'expériences : Planification	133
6.5.6.5	Ech001 - Deuxième série d'expériences : Résultats	134
6.5.6.6	Ech001 - Comparaison des résultats	142
6.5.7	ECHANTILLON N°027	144
6.5.7.1	Ech027 - Première série d'expériences : Planification	144
6.5.7.2	Ech027 - Première série d'expériences : Résultats	145
6.5.7.3	Ech027 - Première série d'expériences : Discussion des résultats	145
6.5.7.4	Ech027 - Identifier l'origine du problème	145
6.5.7.5	Ech027 - Deuxième série d'expériences : Planification	146
6.5.7.6	Ech027 - Deuxième série d'expériences : Résultats	147
6.5.7.7	Ech027 - Comparaison des résultats	151
6.5.8	ECHANTILLONS N°001 ET N°027 - DISCUSSION INTERMÉDIAIRE	152
6.5.9	ECHANTILLONS N°001 ET N°027: TROISIÈME SÉRIE D'EXPÉRIMENTATIONS	154
6.5.9.1	Planification	154
6.5.9.2	Résultats	154
6.5.10	DISCUSSION ET CONCLUSION DES DEUX PREMIERS CYCLES D'EXPÉRIENCES	157
6.5.11	MODÉLISATION DE LA SURFACE RÉPONSE	158
6.5.11.1	Choix d'un nouveau facteur réponse	158
6.5.11.2	Planification	159
6.5.11.3	Quantification du facteur réponse	160
6.5.11.4	Résultats et calculs des effets	160
6.5.11.5	Construction et choix du modèle	163
6.5.12	OPTIMISATION DE LA MÉTHODE	165
6.5.12.1	Central Composite Design (CCD)	165
6.5.12.2	Vérification de la qualité du Modèle 04	169
6.5.12.3	Etude de la sensibilité du modèle	173
6.5.12.4	Surface réponse pour le Modèle 04	176
6.5.12.5	Résumé et discussion des résultats du CCD	177
6.6	SYNTHÈSE ET CONCLUSION	179
6.6.1	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET SPECTROMÉTRIE DE MASSE	179
6.6.2	PYROLYSE	179

7 ANALYSES DE MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE **183**

7.1	INTRODUCTION	183
7.2	MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE	184
7.3	MÉTHODOLOGIE	184
7.3.1	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET ACQUISITION DES PYROGRAMMES	184
7.3.2	IDENTIFICATION DES PYROLYSATS DES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE	185
7.3.3	ÉVALUATION DE LA RÉPÉTABILITÉ DES RÉSULTATS	185
7.4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	187
7.4.1	LE <i>CIS</i> -POLYBUTADIÈNE	187
7.4.1.1	Identification des pyrolysats	187
7.4.1.2	Evaluation de la répétabilité des résultats	190
7.4.2	LE COPOLYMÈRE DU STYRÈNE ET DU BUTADIÈNE	194
7.4.2.1	Le poly(styrène-co-butadiène): identification des pyrolysats	195
7.4.2.2	Le poly(styrène-co-butadiène) : évaluation de la répétabilité des résultats	198

7.4.2.3	Styrène/butadiène copolymère : identification des pyrolysats	202
7.4.2.4	Styrène/butadiène copolymère : évaluation de la répétabilité des résultats	203
7.4.3	LE POLYISOPRÈNE	206
7.4.3.1	<i>cis</i> -polyisoprène : identification des pyrolysats	206
7.4.3.2	<i>cis</i> -polyisoprène : évaluation de la répétabilité	208
7.4.3.3	<i>trans</i> -polyisoprène : identification des pyrolysats	209
7.4.3.4	<i>trans</i> -polyisoprène : évaluation de la répétabilité	209
7.5	SYNTHÈSE ET CONCLUSION	213

8 EVALUATION DE L'INTRAVARIABILITÉ DE LA BANDE DE ROULEMENT **217**

8.1	INTRODUCTION	217
8.2	ECHANTILLONNAGE	217
8.2.1	LARGEUR DE LA BANDE DE ROULEMENT	217
8.2.2	CIRCONFÉRENCE DE LA BANDE DE ROULEMENT	219
8.3	MÉTHODOLOGIE	219
8.3.1	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET ACQUISITION DES PYROGRAMMES	219
8.3.1	EVALUATION DE L'INTRAVARIABILITÉ	220
8.3.1.1	Evaluation qualitative	220
8.3.1.2	Evaluation semi-quantitative	220
8.4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	221
8.4.1	LARGEUR DE LA BANDE DE ROULEMENT	221
8.4.1.1	Evaluation qualitative	222
8.4.1.2	Evaluation semi-quantitative	227
8.4.2	CIRCONFÉRENCE DE LA BANDE DE ROULEMENT	236
8.4.2.1	Evaluation qualitative	236
8.4.2.2	Evaluation semi-quantitative	238
8.5	SYNTHÈSE ET CONCLUSION	241

9 EVALUATION DE L'INTERVARIABILITÉ DES PNEUMATIQUES **245**

9.1	INTRODUCTION	245
9.2	MÉTHODOLOGIE	245
9.2.1	DONNÉES UTILISÉES	245
9.2.2	STATISTIQUES DESCRIPTIVES	245
9.2.3	ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	246
9.2.4	CLASSIFICATION NON-SUPERVISÉE HIÉRARCHIQUE	247
9.3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	253
9.3.1	STATISTIQUES DESCRIPTIVES	253
9.3.2	ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	255
9.3.3	CLASSIFICATION NON-SUPERVISÉE HIÉRARCHIQUE	263
9.3.3.1	Modèles considérant les huitante-six composés	263
9.3.3.2	Modèles avec sélection de variables	270
9.4	SYNTHÈSE ET CONCLUSION	277

10 LES TRACES DE PNEUMATIQUES **281**

10.1	INTRODUCTION	281
10.2	TEST DES MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT DES TRACES	281
10.2.1	MATÉRIEL ET MÉTHODOLOGIE	281
10.2.2	RÉSULTATS ET DISCUSSION	282
10.3	PRODUCTION ET PRÉLÈVEMENT DES TRACES DE PNEUMATIQUES	285

10.3.1	MATÉRIEL ET MÉTHODOLOGIE	285
10.3.2	RÉSULTATS ET DISCUSSION	291
10.4	EVALUATION DE LA VARIABILITÉ AU SEIN DE CHAQUE TRACE	296
10.4.1	MÉTHODOLOGIE	296
10.4.1.1	Préparation des échantillons et acquisition des pyrogrammes	296
10.4.1.2	Evaluation qualitative	296
10.4.1.3	Evaluation semi-quantitative	297
10.4.2	RÉSULTATS ET DISCUSSION	297
10.4.2.1	Evaluation qualitative	297
10.4.2.2	Evaluation semi-quantitative	299
10.5	EVALUATION DE LA VARIABILITÉ ENTRE LES TRACES	302
10.5.1	MÉTHODOLOGIE	302
10.5.1.1	Statistiques descriptives	302
10.5.1.2	Analyse en composantes principales	302
10.5.1.3	Classification non-supervisée hiérarchique	302
10.5.2	RÉSULTATS ET DISCUSSION	304
10.5.2.1	Statistiques descriptives	304
10.5.2.2	Analyse en composantes principales	305
10.5.2.3	Classification non-supervisée hiérarchique	309
10.6	COMPARAISON DES TRACES ET DES PNEUMATIQUES	311
10.6.1	MÉTHODOLOGIE	311
10.6.1.1	Evaluation qualitative	311
10.6.1.2	Classification non-supervisée hiérarchique	311
10.6.1.3	Classification supervisée : analyse discriminante linéaire (ADL)	312
10.6.1.4	Tests à l'aveugle	314
10.6.2	RÉSULTATS ET DISCUSSION	315
10.6.2.1	Evaluation qualitative	315
10.6.2.2	Classification non-supervisée hiérarchique	317
10.6.2.3	Classification supervisée : analyse discriminante linéaire	320
10.6.2.4	Tests à l'aveugle	321
10.7	SYNTHÈSE ET CONCLUSION	322

11 APPLICATION DE LA MÉTHODOLOGIE À UN ÉCHANTILLONNAGE ÉTENDU DE PNEUMATIQUES **325**

11.1	INTRODUCTION	325
11.2	ECHANTILLONNAGE	325
11.3	MÉTHODOLOGIE	328
11.3.1	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET ACQUISITION DES DONNÉES	328
11.3.2	ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	328
11.3.3	CLASSIFICATION SUPERVISÉE : ANALYSE DISCRIMINANTE	329
11.4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	330
11.4.1	ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	330
11.4.1.1	ACP supplémentaires	340
11.4.1.2	Synthèse des résultats de l'ACP	341
11.4.2	CLASSIFICATION SUPERVISÉE : ANALYSE DISCRIMINANTE	342
11.5	SYNTHÈSE ET CONCLUSION	347

12 MODÈLE DE DÉCISION ET ÉVALUATION DE L'INDICE SELON UNE APPROCHE LOGIQUE **349**

12.1	INTRODUCTION	349
12.2	MÉTHODOLOGIE	349

12.2.1	CONSTRUCTION DU MODÈLE DE DÉCISION	349
12.2.2	EVALUATION DE L'INDICE SUIVANT UNE APPROCHE DITE DU LIKELIHOOD RATIO (LR)	352
12.2.3	TESTS À L'AVEUGLE : SIMULATIONS DE SCÉNARIOS	355
12.2.3.1	Introduction et description du scénario	355
12.2.3.2	Préparation des échantillons, acquisition des données et application du modèle de décision	356
12.2.3.3	Evaluation du résultat de la comparaison selon une approche logique	356
12.3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	357
12.3.1	CONSTRUCTION DU MODÈLE DE DÉCISION	357
12.3.2	TESTS À L'AVEUGLE : SIMULATION DE SCÉNARIOS	366
12.4	SYNTHÈSE ET CONCLUSION	372
13	<u>SYNTHÈSE GÉNÉRALE</u>	<u>375</u>
13.1	INTRODUCTION	375
13.2	DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE	375
13.3	ANALYSE DE MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE	376
13.4	EVALUATION DE L'INTRAVARIABILITÉ DE LA BANDE DE ROULEMENT	377
13.5	EVALUATION DE L'INTERVARIABILITÉ DES PNEUMATIQUES	378
13.6	LES TRACES DE PNEUMATIQUES	379
13.7	APPLICATION DE LA MÉTHODOLOGIE À UN ÉCHANTILLONNAGE ÉTENDU DE PNEUMATIQUES	382
13.8	MODÈLE DE DÉCISION ET ÉVALUATION DE L'INDICE SELON UNE APPROCHE LOGIQUE	385
13.9	PERSPECTIVES	389
14	<u>CONCLUSION</u>	<u>391</u>
	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>393</u>

RÉSUMÉ

Ce travail s'est proposé de développer une méthodologie pour l'exploitation des caractéristiques chimiques des traces de pneumatiques dans le but d'aider à répondre à la question suivante : « *Est-ce que le pneumatique incriminé est ou n'est pas à l'origine de la trace relevée sur les lieux ?* ». Cette méthodologie s'est intéressée du prélèvement de la trace de pneumatique sur la chaussée à l'exploitation statistique de ses caractéristiques chimiques.

L'acquisition de connaissances sur la composition et la fabrication de la bande de roulement des pneumatiques ainsi que la revue de techniques instrumentales utilisées pour l'analyse de matériaux polymériques ont permis de choisir, comme technique analytique pour la présente recherche, la pyrolyse couplée à un chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur de spectrométrie de masse (Py-GC/MS). Une méthode analytique a été développée et optimisée afin d'obtenir la plus faible variabilité entre les répliques d'un même échantillon.

L'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement a été entreprise dans sa largeur et sa circonférence à l'aide de plusieurs prélèvements effectués sur douze pneumatiques de marques et/ou modèles différents. La variabilité au sein de chacune des bandes de roulement (intravariabilité) ainsi qu'entre les bandes de roulement considérées (intervariabilité) a pu être quantifiée. Les différentes méthodes statistiques appliquées ont montré que l'intravariabilité est plus faible que l'intervariabilité, ce qui a permis de différencier ces pneumatiques.

Dix traces de pneumatiques ont été produites à l'aide de pneumatiques de marques et/ou modèles différents en effectuant des tests de freinage. Ces traces ont pu être adéquatement prélevées à l'aide de feuilles de gélatine. Des particules de chaque trace ont été analysées selon la même méthodologie que pour les pneumatiques à leur origine. Le profil chimique général d'une trace de pneumatique ou d'un pneumatique a été caractérisé à l'aide de huitante-six composés. Sur la base de la comparaison statistique des profils chimiques obtenus, il a pu être montré qu'une trace de pneumatique n'est pas différenciable du pneumatique à son origine mais est, généralement, différenciable des pneumatiques qui ne sont pas à son origine.

Par la suite, un échantillonnage comprenant soixante pneumatiques a été analysé afin d'évaluer le potentiel de discrimination de la méthodologie développée. Les méthodes statistiques appliquées ont mis en évidence que des pneumatiques de marques et modèles différents sont, majoritairement, différenciables entre eux. La méthodologie développée présente ainsi un bon potentiel de discrimination. Toutefois, des pneumatiques de la même

marque et du même modèle qui présentent des caractéristiques PTD (i.e. pays de fabrication, taille et numéro DOT) identiques ne sont pas différenciables.

Un modèle d'évaluation, basé sur une approche dite du likelihood ratio, a été adopté pour apporter une signification au résultat des comparaisons entre les profils chimiques des traces et des pneumatiques. La méthodologie mise en place a finalement été testée à l'aveugle à l'aide de la simulation de trois scénarios. Chaque scénario impliquait une trace de pneumatique inconnue et deux pneumatiques suspectés d'être à l'origine de cette trace. Les résultats corrects obtenus pour les trois scénarios ont permis de valider la méthodologie développée.

Les différentes étapes de ce travail ont permis d'acquérir les informations nécessaires au test et à la validation de l'hypothèse fondamentale selon laquelle ***il est possible d'aider à déterminer si un pneumatique incriminé est ou n'est pas à l'origine d'une trace, par le biais d'une comparaison statistique de leur profil chimique.*** Cette aide a été formalisée par une mesure de la force probante de l'indice, qui est représenté par le profil chimique de la trace de pneumatique.

SUMMARY

This work is focused on the development of a methodology for the use of chemical characteristics of tire traces to help answer the following question: "**Is the offending tire at the origin of the trace found on the crime scene?**". This methodology goes from the trace sampling on the road to statistical analysis of its chemical characteristics.

Knowledge about the composition and manufacture of tread tires as well as a review of instrumental techniques used for the analysis of polymeric materials were studied to select, as an analytical technique for this research, pyrolysis coupled to a gas chromatograph with a mass spectrometry detector (Py-GC/MS). An analytical method was developed and optimized to obtain the lowest variability between replicates of the same sample.

Within-variability of the tread was evaluated regarding width and circumference with several samples taken from twelve tires of different brands and/or models. The variability within each of the treads (within-variability) and between the treads (between-variability) could be quantified. Different statistical methods have shown that within-variability is lower than between-variability, which helped differentiate these tires.

Ten tire traces were produced with tires of different brands and/or models by braking tests. These traces have been adequately sampled using sheets of gelatine. Particles of each trace were analysed using the same methodology as for the tires at their origin. The general chemical profile of a trace or of a tire has been characterized by eighty-six compounds. Based on a statistical comparison of the chemical profiles obtained, it has been shown that a tire trace is not differentiable from the tire at its origin but is generally differentiable from tires that are not at its origin.

Thereafter, a sample containing sixty tires was analysed to assess the discrimination potential of the developed methodology. The statistical results showed that most of the tires of different brands and models are differentiable. However, tires of the same brand and model with identical characteristics, such as country of manufacture, size and DOT number, are not differentiable.

A model, based on a likelihood ratio approach, was chosen to evaluate the results of the comparisons between the chemical profiles of the traces and tires. The methodology developed was finally blindly tested using three simulated scenarios. Each scenario involved a trace of an unknown tire as well as two tires possibly at its origin. The correct results for the three scenarios were used to validate the developed methodology.

The different steps of this work were useful to collect the required information to test and validate the underlying assumption that it is possible to help determine if an offending tire is or is not at the origin of a trace, by means of a statistical comparison of their chemical profile. This aid was formalized by a measure of the probative value of the evidence, which is represented by the chemical profile of the trace of the tire.

PARTIE THÉORIQUE

1 Le pneumatique

1.1 Introduction

Le pneumatique est une partie essentielle et indispensable à la majorité des moyens de transport, tels que les voitures de tourisme, les camions, les vélos ou encore les avions. Le pneumatique est ainsi devenu un objet courant et familier dans notre société hautement mobile. Bien que facilement reconnaissable par sa forme et sa couleur, peu d'utilisateurs sont conscients que derrière cette apparence ordinaire se cache un produit de haute technologie (Petitet et Barquins, 2008). Burrowes et Rodgers (2004) déclarent même que « le pneumatique n'est pas seulement le plus complexe des produits composites de la production de masse mais également le composant le plus complexe d'un véhicule¹ ». Le pneumatique assure à lui seul le lien entre le véhicule et le support où celui-ci évolue. Cet état de fait implique une construction sophistiquée afin que le pneumatique réponde aux nombreuses performances et exigences qui lui sont demandées.

1.2 De la découverte du caoutchouc à la commercialisation des premiers pneumatiques pour automobile

L'histoire du pneumatique est directement liée à celle du caoutchouc qui remonte à plusieurs milliers d'années. Il est reconnu que les civilisations précolombiennes comme les Olmèques en Méso-Amérique, qui vivaient il y a quelque 3000 ans, connaissaient déjà le caoutchouc (Petitet et Barquins, 2008). Cinq siècles avant J.-C., le caoutchouc était utilisé par les Egyptiens et les Grecs dans la peinture (Heinz et Backfisch, 1992). L'Europe ne connut véritablement le caoutchouc qu'après la découverte des Amériques en 1492 lorsque Christophe Colomb ramena du Nouveau Monde du latex coagulé dans des flacons. Mais ce n'est qu'en 1535 que le caoutchouc fit l'objet d'une description écrite, et ce dans une revue espagnole. La façon dont le caoutchouc est utilisé par les indigènes d'Amérique du Sud y est présentée, en particulier la fabrication de balles à jouer, appréciées pour leur caractère rebondissant, et le rôle du caoutchouc dans leurs pratiques rituelles et usages sacrés.

¹ Traduction libre de « The pneumatic tire is not only the most complex composite product in mass production but also the most complex component on a vehicle » Burrowes et Rodgers (2004).

En 1736, le savant français Charles Marie de La Condamine redécouvrit le latex et en fit la première description scientifique à l'Académie royale des sciences de Paris. Il décrivit le processus de récolte du latex qui s'écoule de l'arbre *Hevea* suite à une incision dans son tronc. Le latex, liquide visqueux blanc, se durcit et noircit avec le temps. Le nom du caoutchouc serait tiré de la traduction de La Condamine du dialecte amazonien: « cao » (bois) et « o-chu » (qui pleure).

En 1768, François Fresneau, un ingénieur français, apprit à connaître « l'arbre à caoutchouc » et devint le premier Européen à exploiter le caoutchouc en construisant des tubes étanches à l'eau. La même année, deux chimistes français, Macquer et Hérissant, trouvèrent le moyen de dissoudre le caoutchouc dans de l'éther et de le ramollir dans l'huile de térébenthine. En 1770, l'Anglais Joseph Priesley découvrit que le caoutchouc effaçait les traits de crayon. Il nomma ces morceaux de gomme « India rubber », en raison de leur provenance des Indes et du mot « rubber », tiré du verbe « to rub », qui signifie effacer en anglais. Par la suite, l'expression sera simplifiée par « rubber », terme anglais qui perdure dès lors pour désigner le caoutchouc.

A cette époque, le caoutchouc connut un grand essor en Europe. Beaucoup s'y intéressèrent et de grandes quantités de latex et de gomme (caoutchouc coagulé) furent acheminées. Les utilisations étaient variées et comprenaient notamment l'imperméabilisation des tissus (inventée par l'industriel écossais Charles Henry Mackintosh en 1823) et la fabrication de cathéters et de câbles télégraphiques étanches.

En 1826, la composition élémentaire du caoutchouc brute fut déterminée par Michael Faraday, physicien et chimiste anglais. Il proposa la formule $C_{10}H_{16}$. Les proportions étaient correctes mais en 1879 le chimiste français Gustave Bouchardat présenta la formule du monomère élémentaire, l'isoprène C_5H_8 . Il parvint à le synthétiser afin de fournir la formule chimique du caoutchouc naturel, le *cis*-polyisoprène $(C_5H_8)_n$.

Toutefois, l'exploitation et l'utilisation du caoutchouc n'auraient pas été aussi importantes et intéressantes sans la découverte du processus de vulcanisation. En effet, les objets en caoutchouc devenaient collants et même poisseux quand ils étaient exposés au soleil alors qu'ils devenaient rigides et cassants au contact du froid. Cela provoqua la déroute de l'industrie du caoutchouc au début du XIX^{ème} siècle ; de nombreuses usines firent faillite. Dans les années 1830, une solution à ce problème avait cependant été trouvée par l'Américain Hayward. Celui-ci avait montré qu'en saupoudrant le caoutchouc avec de la fleur de soufre,

l'adhésivité naturelle de celui-ci diminuait. Hayward affina sa technique neuf ans plus tard en exposant le caoutchouc soufré à la chaleur du soleil. Cela avait pour effet de prolonger son élasticité. En Europe, le même procédé de saupoudrage est réalisé par Ludesdorf en Allemagne et Van Geuns en Hollande. Toutefois ils ne pensèrent pas à chauffer le caoutchouc soufré. C'est finalement en 1839 que l'Américain Charles Goodyear découvrit la vulcanisation en chauffant fortuitement un morceau de caoutchouc soufré sur un poêle de chauffage. Les histoires divergent quant aux événements qui ont conduit à cette découverte mais la vulcanisation était née, le morceau de caoutchouc soufré ainsi chauffé présentait une élasticité durable et avait perdu sa forte adhésivité naturelle. Charles Goodyear envoya des échantillons ainsi traités en Europe afin de faire connaître son invention mais surtout pour en faire commerce. Mais dès qu'il en eut connaissance, l'Anglais Thomas Hancock mit au point le procédé en plongeant le caoutchouc dans du soufre fondu à 110°C et déposa le premier brevet pour sa technique en 1843. Pendant ce temps, Charles Goodyear améliorait son processus en plongeant du caoutchouc dans du soufre chauffé à 150°C. Il déposa le brevet de son invention aux Etats-Unis mais lorsqu'il voulut faire de même en Europe, il se trouva confronté au brevet de Hancock. Suite à un important procès, l'invention de la vulcanisation² fut reconnue à Charles Goodyear.

Durant la première moitié du XIX^{ème} siècle, le caoutchouc trouva une application importante dans le domaine des transports. « Dès 1834, Charles Dietz recouvre les jantes des roues de son tracteur à vapeur d'une deuxième jante mobile, faite de blocs de bois, avec une couche intermédiaire élastique d'abord en liège, puis en caoutchouc : le premier bandage rigide était né » (Petitet et Barquins, 2008). Le bandage plein connut diverses améliorations et peut être considéré comme l'ancêtre du pneumatique.

L'invention du pneumatique gonflable est souvent attribuée à John Boyd Dunlop. En réalité, le premier brevet fut déposé en 1845 par Robert William Thomson mais, vraisemblablement trop en avance sur son temps, son invention tomba rapidement dans l'oubli (Petitet et Barquins, 2008). C'est pourquoi en 1888, John Boyd Dunlop déposa un brevet pour le premier « tube de caoutchouc gonflé avec de l'air » vraisemblablement sans avoir connaissance de l'invention de Thomson (Donnet, 2008). Toutefois, le pneumatique créé par Dunlop se révéla peu pratique. En cas de crevaison, plusieurs heures étaient nécessaires à sa réparation, principalement parce que le pneumatique était collé et cloué à la jante.

² Le terme « vulcanisation » fait allusion à « Vulcain » le dieu romain du feu et du soufre qui est extrait du flanc des volcans. C'est un ami de Hancock, William Brockedon qui proposa ce terme pour ce procédé.

C'est en 1891 que le premier pneumatique gonflable démontable vit le jour grâce aux efforts fournis par la firme française Michelin. En fixant le pneumatique à la jante à l'aide de boulons, celui-ci devint démontable en quinze minutes (Donnet, 2008). Le succès fut immédiat puisque fin 1893, le pneumatique démontable de Michelin avait déjà trouvé quelques dix mille adeptes (Donnet, 2008). Les premiers pneumatiques étaient destinés aux vélocipèdes, appelés ultérieurement « vélos ». L'esprit pionnier d'Edouard et André Michelin permit à la firme de prévoir l'avenir en s'intéressant aux pneumatiques pour automobiles. Michelin fit un pari risqué, l'automobile présentant à l'époque un avenir incertain et le parc automobile français dénombrant un peu moins de trois mille véhicules en 1900. Il est facile aujourd'hui de concevoir que ce choix était judicieux puisque, pour exemple, le nombre de voitures de tourisme neuves mises en circulation en Suisse pour l'année 2010 avoisine les deux cent cinquante mille³. A noter qu'avant de conquérir le monde de l'automobile, Michelin se fit connaître par ses pneumatiques pour voitures légères hippomobiles et plus précisément les fiacres. Les roues cerclées de fer, bruyantes et instables qui secouaient hautement les passagers devinrent ainsi rapidement de l'histoire ancienne.

L'automobile n'aurait certainement pas connu l'essor d'aujourd'hui sans l'invention du pneumatique gonflable. Les premières automobiles construites avec des roues en bois cerclées de fer ou à bandages de caoutchouc plein présentaient notamment un inconfort notable de conduite et ne pouvaient dépasser une certaine vitesse sans risquer un démantèlement de leurs roues. Le 22 juillet 1894 eut lieu la première course automobile de l'histoire reliant Paris à Rouens (Donnet, 2008). Celle-ci fut gagnée par une automobile équipée d'un moteur à vapeur qui réalisa une vitesse moyenne de 21km/h sur une distance de 112km. Un an plus tard, une nouvelle course vit le jour : Paris-Bordeaux-Paris. Trois automobiles équipées de pneumatiques gonflables mises en course par Michelin participèrent à cette course. Bien qu'une seule des trois automobiles termina la course et qui plus est en dernière position, le succès du pneumatique gonflable pour automobile fut incontestable⁴. La course Paris-Bordeaux permit à Michelin de tirer un enseignement précieux pour l'amélioration et le développement de ses pneumatiques pour automobile et c'est en 1896 que la firme en débuta la commercialisation. Une date clé pour l'histoire de l'automobile et la démonstration de l'importance du pneumatique gonflable est celle du franchissement du mur des 100km/h par

³ Chiffre tiré de l'Office Fédéral de la Statistique, thème « Mobilité et transport » depuis le site internet <http://www.bfs.admin.ch>, visite du 30.11.2010.

⁴ Tiré de l'histoire de Michelin depuis le site internet <http://www.michelin.ch/fr/lentreprise/lhistoire>, visite du 30.11.2010.

« La jamais contente ». Le 29 avril 1899, cette voiture à moteur électrique équipée de pneumatiques Michelin atteignit la vitesse incroyable pour l'époque de 105,8km/h.

1.3 Développements et innovations majeurs du pneumatique du XX^{ème} siècle à nos jours

Dès l'invention du pneumatique pour automobiles, de nombreuses améliorations et innovations virent le jour. Une course aux brevets entre les différents constructeurs débuta alors et perdure depuis. Voici quelques dates clé tirées de « Das Reifenbuch » (Heinz et Backfisch, 1992) et de « Das neue Reifenbuch » (Heinz et Backfisch, 2000) pour illustrer le développement du pneumatique depuis le début du XX^{ème} siècle à nos jours.

- Dès 1904, les pneumatiques, qui étaient lisses en surface, arborent des profils. D'autre part, le noir de carbone est ajouté à la formulation du caoutchouc pour le rendre plus résistant et augmenter ainsi la durée de vie des pneumatiques. Ceux-ci, qui jusqu'à présent étaient blancs ou jaunâtres, deviennent noirs.
- Continental à Hanovre amène sur le marché en 1905 un pneumatique à clous métalliques pour contrer les dérapages. La même année, Goodyear présente une nouvelle jante plate qui prévaudra largement par la suite sur le marché.
- En 1906, la jante amovible développée par Michelin rend possible l'utilisation d'un pneumatique de rechange.
- Le premier caoutchouc synthétique est développé par Fritz Hofman en 1909.
- En 1921, Continental propose des pneumatiques dont la base est faite de cordons en coton, ce qui augmente leur durabilité.
- Au Salon International de l'Automobile en 1922, Dunlop présente en avant-première l'utilisation de fils d'acier dans le bourrelet pour fixer et maintenir celui-ci sur la jante. Cette innovation devient standard dans la production dès 1924 et demeure encore aujourd'hui.
- En 1923, l'emploi de cordons en coton pour la structure de soutien à la base du pneumatique devient un standard. La même année, Michelin ouvre les portes à une nouvelle ère avec ses pneumatiques à basse pression⁵.

⁵ La pression dans le pneumatique Michelin « Confort » est de 2,5 bar; elle était jusqu'alors de 4,5 bar dans tous les autres pneumatiques.

- Les travaux sur la synthèse du caoutchouc sont repris en Allemagne et aux Etats-Unis en 1925. A cette époque, les pneumatiques sont encore uniquement produits à partir de caoutchouc naturel. La même année, Dunlop construit une machine pour les pneumatiques afin de contrôler la stabilité de la construction à haute vitesse, qui peut être simulée à 320km/h.
- En 1930, Dunlop fait varier les écarts entre les pavés de gomme de la bande de roulement de ses pneumatiques. Cela a comme conséquence la production d'un son extrêmement inférieur à ce qui est connu jusqu'alors. Le processus a été par la suite amélioré puis calculé par ordinateur. Il est aujourd'hui toujours pratiqué bien que basé sur un autre principe appelé « la sculpture à pas variable ».
- En 1934, des lamelles (de fines entailles) sont introduites dans le profil de la bande de roulement des pneumatiques Michelin « Super Confort » qui offrent ainsi une bonne adhérence sur sol mouillé.
- La production en masse de caoutchouc synthétique est lancée par l'entreprise Buna en Allemagne dès 1939. Celle-ci est arrêtée par la Seconde Guerre mondiale mais reprend en 1958.
- En 1943, Continental présente l'innovation du pneumatique sans chambre à air.
- Aux Etats-Unis en 1945, pratiquement tous les pneumatiques contiennent du caoutchouc synthétique.
- En 1946, Michelin dépose un brevet pour le premier pneumatique à carcasse radiale (perpendiculaire à la direction). « Ce pneu, conçu dans le plus grand secret, ne sera commercialisé qu'en 1949 sous le nom de « X », ... » (Donnet, 2008). Grâce à cette révolution, Michelin consolide pour des années son leadership mondial dans le domaine de l'innovation technologique.
- Aux Etats-Unis en 1948, un pneumatique sans chambre à air (tubeless) est présenté par Goodrich.
- En 1950, les premiers pneumatiques pour la boue et la neige sont introduits sur le marché.
- En 1953, les ceintures en textile sont introduites et Pirelli se présente comme le pionnier dans ce domaine.

- Des recherches intensives sur l'aquaplaning sont menées pour la première fois par Dunlop en 1964. Celles-ci auront des conséquences importantes sur le développement des profils des bandes de roulement.
- En 1968, Goodyear crée un pneumatique possédant des ceintures en biais. La carcasse est diagonale et l'une des ceintures est en fibre de verre.
- En 1974, Pirelli amène « l'ère du pneumatique à bande de roulement large ». Le pneumatique P7 est construit en 1976 et présente les dimensions 195/50 R15V.
- En 1975, Michelin invente, avec le pneumatique TRX, un nouveau système de jante qui permet, de par sa construction, de continuer à rouler pendant une courte période après qu'une crevaison a eu lieu.
- En 1976, suite à la consommation massive de caoutchouc, les proportions de la production de caoutchouc naturel et synthétique s'inversent. La production mondiale de caoutchouc synthétique représente huit millions de tonnes (70%) contre 3,5 millions de tonnes de caoutchouc naturel.
- En 1982, Michelin propose le premier pneumatique hiver à lamelles qui permet d'augmenter le nombre de points d'accroche sur le sol enneigé. Cette technique de profil est aujourd'hui devenue un standard.
- En 1983, Dunlop présente un nouveau système de sécurité de la roue : le « TD/Denloc ». Ce système consiste en une jante à gouttière dans laquelle vient se loger le bourrelet du pneumatique. Cela réduit les risques de déjancer lors de soudaines pertes de pression. Le système sera repris par Michelin.
- Un nouveau système de pneumatique non conventionnel est développé par Continental en 1985. Celui-ci permet une poursuite de la conduite malgré une perte de pression, par exemple suite à une crevaison, notamment grâce au bourrelet logé autour de la jante. C'est une idée révolutionnaire avec des possibilités de développements techniques très intéressantes, telles que de meilleures propriétés de roulement, un meilleur confort de conduite et moins de résistance au roulement. Le premier véhicule comportant de tels pneumatiques est une Mercedes-Benz SL.
- En 1990, Continental développe le AquaContact, un pneumatique dont la bande de roulement est séparée en deux par une large rayure centrale. Ce système offre une meilleure évacuation de l'eau en condition d'aquaplaning.

- En 1993, Goodyear et Dunlop introduisent des pneumatiques toutes saisons plus performants.
- En 1994, pour la première fois un pneumatique écologique est développé par Michelin. Celui-ci contient de la silice et présente une plus faible résistance au roulement. L'usure du pneumatique est diminuée de 5%. La même année, Dunlop présente la première version d'un pneumatique ultra léger. La ceinture et le noyau du bourrelet sont en aramide, ce qui permet une réduction de poids de 30%.
- En 1996, Continental présente le premier pneumatique avec un profil asymétrique.
- En 1999, Dunlop obtient, en première mondiale, une distinction environnementale, le « Blauer Engel », pour son pneumatique SP Sport 200 E à faible production de bruit et importante économie de carburant.
- Les développements majeurs du pneumatique depuis les années 2000 sont étroitement liés à l'écologie. L'expression « pneu vert » devient courante et décrit des pneumatiques qui consomment moins de carburant et permettent de réduire les émissions de gaz carbonique. Pour ce faire, les manufacturiers travaillent à la réduction de la résistance au roulement du pneumatique (responsable d'environ 30% de la consommation de carburant) tout en faisant attention à ne pas diminuer son adhérence. Michelin avait, d'ailleurs, déjà lancé dans les années 1990 ses pneumatiques Energy. Mais, bien que ces pneumatiques permettaient une économie notable de carburant, ceux-ci présentaient une adhérence plus faible que les pneumatiques conventionnels.

Aujourd'hui, le nouvel objectif pour les manufacturiers du pneumatique est d'obtenir un pneumatique présentant une résistance au roulement encore plus faible, une longévité plus grande et des distances de freinage plus courtes⁶.

⁶ Tiré du site internet http://www.encyclo-ecolo.com/Pneu%28s%29_et_pneumatique, visite du 31.03.2011.

1.4 Fonctions

Tous les pneumatiques, quel que soit le type de véhicule auquel ils sont destinés, doivent remplir un grand nombre de fonctions qui peuvent être résumées comme suit (Burrowes et Rodgers, 2004; Rodgers et Waddell, 2005a) :

- Transmettre le travail de conduite (dont l'exécution de virage et le freinage)
- Assurer l'amortissement et les vibrations
- Générer le minimum de bruit et de vibrations
- Fournir une capacité de chargement
- Résister à l'abrasion
- Etre durables et sans danger durant leur espérance de vie
- Avoir une faible résistance au roulement

Le pneumatique, établissant à lui seul le lien entre le véhicule et le support sur lequel il évolue, permet la transmission de toute la puissance utile du moteur par l'intermédiaire de la zone de contact entre sa bande de roulement et la chaussée. C'est également au travers d'une petite portion de sa bande de roulement, en frottant sur le revêtement de la chaussée, que le pneumatique permet de stopper le véhicule. Les chocs et vibrations dus à la chaussée sont amortis principalement par les organes de suspension mais également par les pneumatiques. Ceux-ci doivent aussi être capable de supporter la charge du véhicule et de son chargement, jusqu'à plus de 50 fois leur propre poids. Cela tout en étant soumis à divers efforts pendant la rotation, comme des efforts latéraux provoqués par un changement de direction ou un sol incliné. Toutes ces fonctions « ... font intervenir un très grand nombre de paramètres impliquant architecture, forme, poids, pression, dessin des sculptures et mise en œuvre des mélanges caoutchouteux constitutifs du pneumatique » (Petitet et Barquins, 2008).

Les différentes parties qui composent le pneumatique comme la bande de roulement, la carcasse, les flancs et les talons sont réunis en une structure complexe afin que celui-ci soit en mesure d'assurer ces différentes fonctions (Petitet et Barquins, 2008).

1.5 Construction

La **Figure 1** ci-dessous illustre les différents composants usuels d'un pneumatique pour véhicule de tourisme.

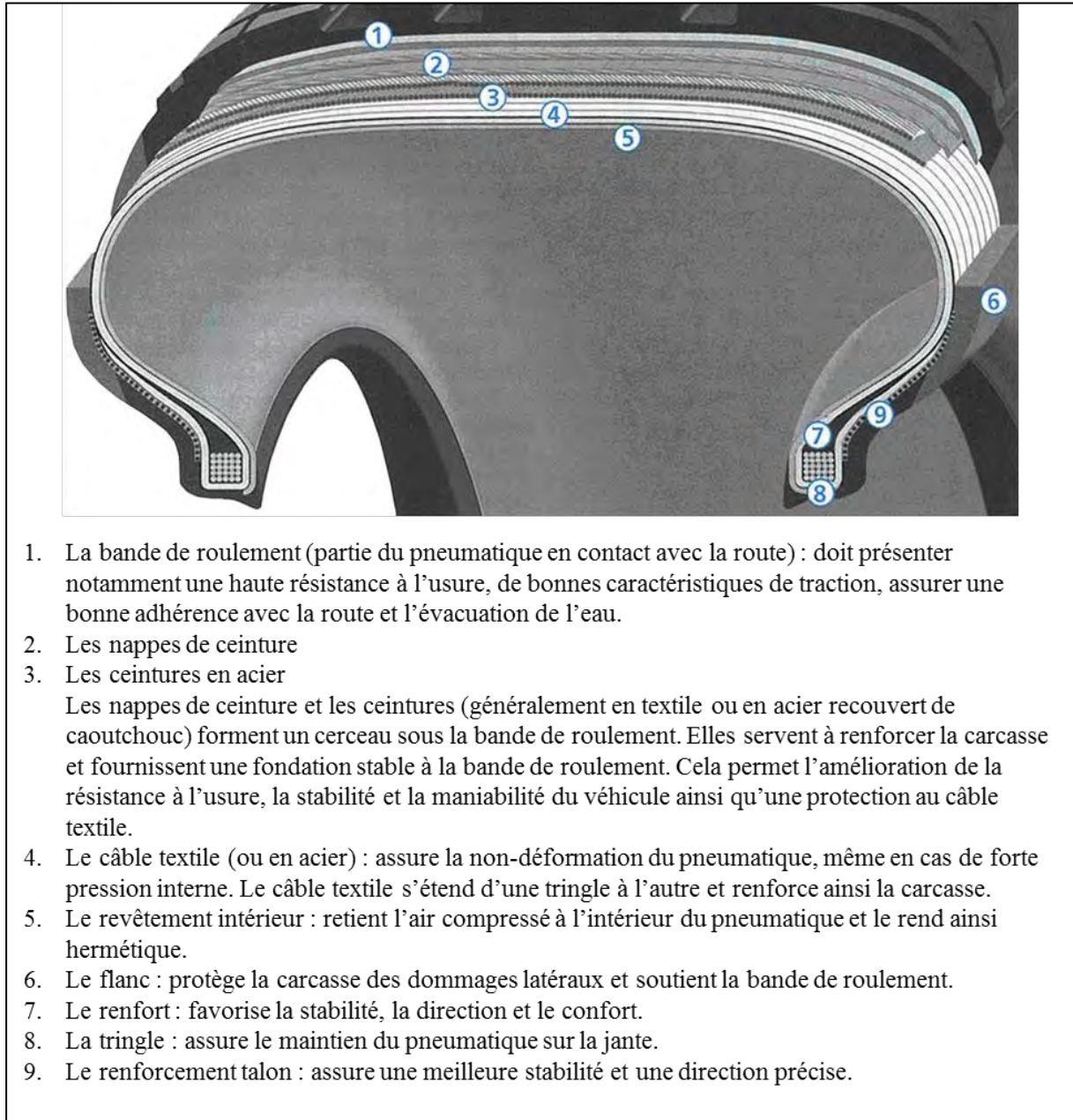


Figure 1 : Coupe transversale d'un pneumatique (Touring Club Suisse, 2009)

Les différents composants illustrés sur la **Figure 1** peuvent être regroupés en trois parties principales (Petitet et Barquins, 2008) :

- La bande de roulement et ses prolongements latéraux appelés flancs, composés de mélange d'élastomères renforcés par du noir de carbone.
- La carcasse, qui est un assemblage de nappes de câbles en textiles et/ou en acier enrobés de caoutchouc.
- Les talons, formés principalement de tringles en acier.

La carcasse peut être vue comme le squelette du pneumatique qui supporte le poids et gère la souplesse alors que les talons assurent principalement la fixation du pneumatique sur la jante de la roue. La bande de roulement, grâce notamment aux sculptures qu'elle arbore à sa surface, garantit une bonne adhérence sur la chaussée, la traction, l'exécution des virages et l'évacuation de l'eau tout en minimisant le bruit et l'accumulation de chaleur (Transportation Research Board, 2006).

Afin de limiter la déformation des mélanges caoutchouteux sous l'effet de la pression d'air, des nappes de ceinture en textile et en acier sont ajoutées en renfort. Celles-ci « ...permettent également de transmettre des efforts importants utiles au guidage d'un véhicule, grâce à leurs propriétés de résistance à la déformation et à la rupture » (Petitet et Barquins, 2008). La disposition de ces différents renforts est schématisée sur la **Figure 2**.

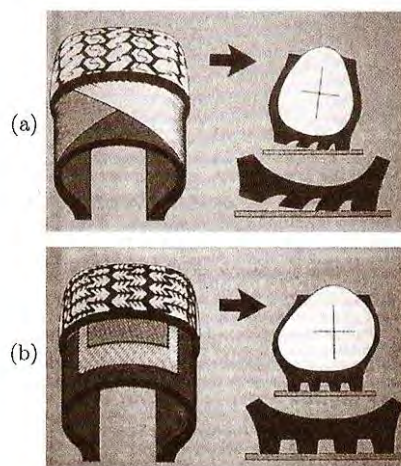


Figure 2 : Illustration d'une construction diagonale (a) et radiale (b) d'un pneumatique (Petitet et Barquins, 2008)

La construction diagonale (ou en biais), illustrée sur la **Figure 2 (a)**, était prédominante jusque dans les années 1960 et requerrait l'emploi d'une chambre à air. Le câble textile (ou en acier) s'étend d'une tringle à l'autre avec un angle inférieur à 90° par rapport à la direction

des tringles (Rodgers *et al.*, 2001). La construction radiale, illustrée sur la **Figure 2 (b)**, a été brevetée par Michelin en 1946. « Cette structure permet, grâce à la souplesse autorisée des flancs, de maintenir entre la bande de roulement (rigidifiée, par la ceinture constituée de nappes croisées) et le sol une zone de contact constante, ce qui n'était pas le cas avec l'ancienne structure dite diagonale » (Petitet et Barquins, 2008). Le pneumatique radial émerge dans les années 1960 et devient la norme, notamment grâce aux améliorations qu'il apporte dans les domaines du kilométrage, de la consommation de carburant et de la sécurité (Burrowes et Rodgers, 2004). Le câble textile (ou en acier) s'étend d'une tringle à l'autre avec un angle de 90° par rapport à la direction de celles-ci et la carcasse est assurée par un système de ceintures (Rodgers *et al.*, 2001). L'invention de la construction radiale a été suivie par le pneumatique sans chambre à air, construit avec une membrane imperméable à l'intérieur du pneumatique.

1.6 Marquage

Le flanc du pneumatique présente un certain nombre de marquages en relief et/ou en creux. Ceux-ci sont illustrés sur la **Figure 3**.

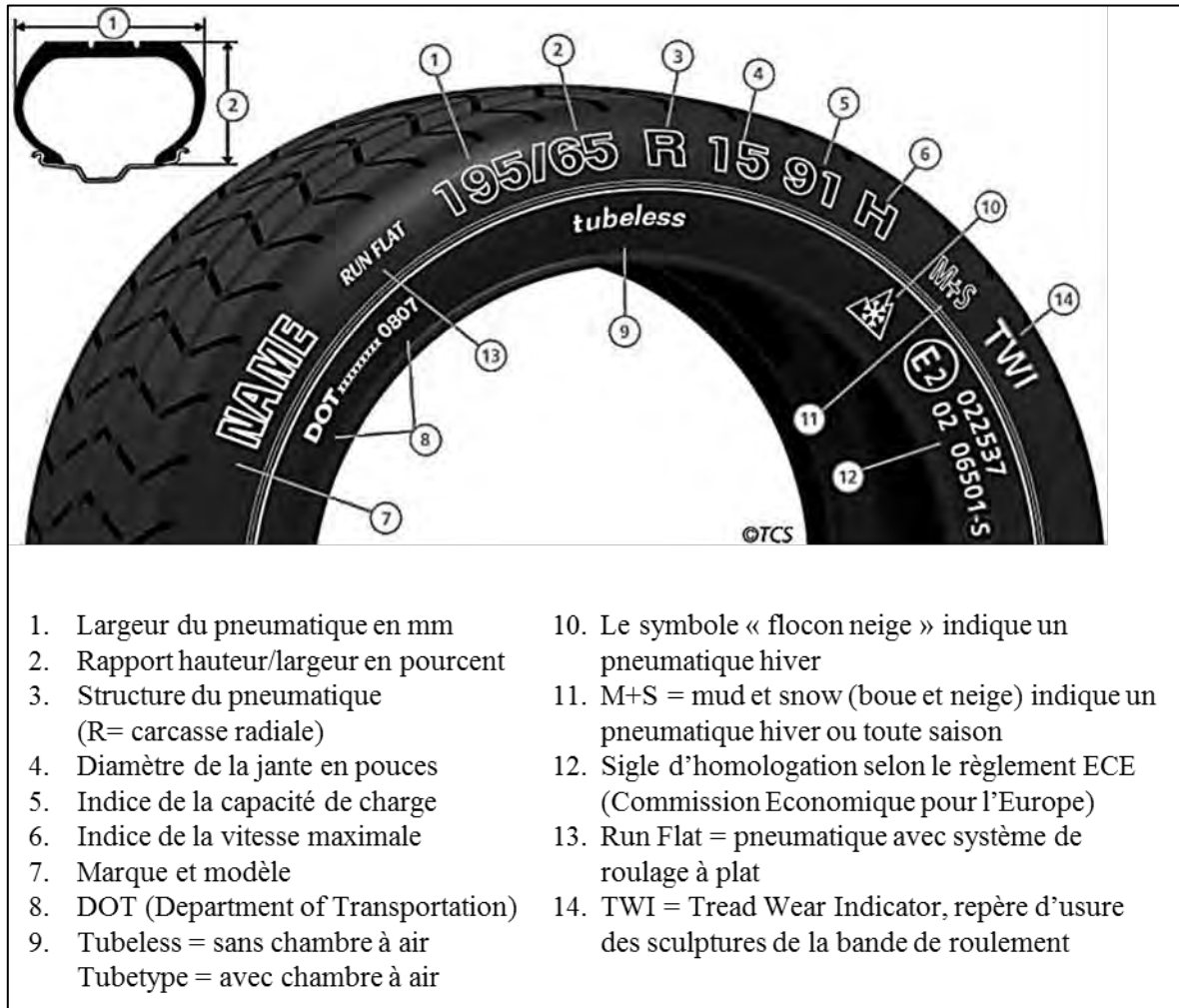


Figure 3 : Marquage d'un pneumatique (Touring Club Suisse, 2009)

Le rapport hauteur/largeur désigne la série. Pour les pneumatiques de la série 80, ce chiffre est souvent omis. Les indices de capacité de charge et de vitesse sont tabulés et facilement accessibles par exemple sur internet. L'indice de capacité de charge est numérique ; il correspond à la charge maximale que le pneumatique est capable de supporter. L'indice de vitesse est alphabétique ; il correspond à la vitesse maximale qu'un pneumatique peut atteindre. Par exemple l'indice de charge « 91 » correspond à 615kg et l'indice de vitesse « V » à 240km/h. L'inscription DOT (Department of Transportation) est une marque distinctive selon la norme US. Ce marquage indique que le pneumatique est conforme aux normes de sécurité applicables. L'inscription DOT est une combinaison de chiffres et de

lettres. Depuis l'année 2000, les quatre derniers chiffres sont liés à la date de fabrication du pneumatique. Les deux premiers chiffres désignent la semaine de fabrication et les deux suivants l'année, par exemple « 1206 » correspond à la douzième semaine de 2006.

1.7 Fabrication

Rodgers et Waddell (2005a) décomposent la fabrication d'un pneumatique en six étapes de base :

1. Mélange des polymères, du noir de carbone et de différents produits chimiques pour former « le composé de caoutchouc ».
2. Opération de calandrage : traitement des tissus et des fils d'acier et enrobage de ceux-ci avec du caoutchouc.
3. Extrusion de la bande de roulement, des flancs et autres composants en caoutchouc.
4. Assemblage des composants sur la machine de fabrication des pneumatiques.
5. Vulcanisation du pneumatique sous chaleur et sous pression.
6. Finition, inspection finale et expédition du produit fini.

Ces étapes sont illustrées sur la **Figure 4** et décrites plus en détails ci-après.

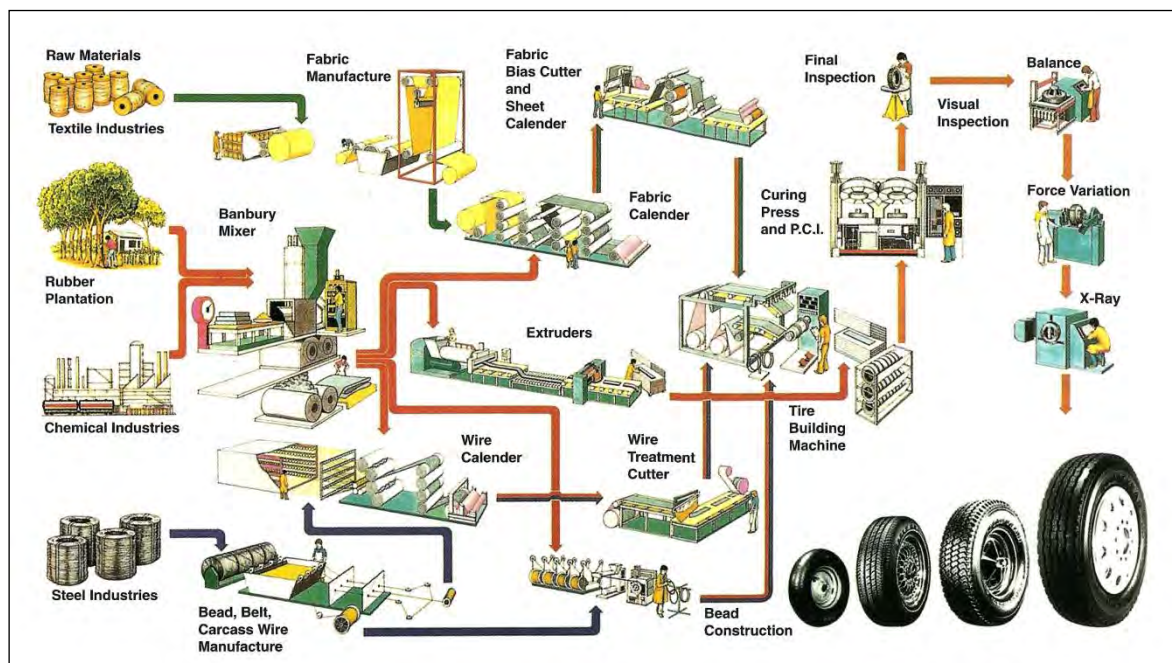


Figure 4 : Les différentes étapes du processus de fabrication d'un pneumatique (Rodgers et Waddell, 2005a)

Etape 1 : Formation du « composé de caoutchouc »

Les différents polymères (naturels et synthétiques) sont placés dans un mixeur, un agent peptisant⁷ est éventuellement ajouté. Cette phase a pour but de réduire le poids moléculaire des polymères. Le noir de carbone, les ingrédients de formulation et des huiles sont ensuite ajoutés au mélange pour compléter la formulation. Le tout est fortement malaxé afin de disperser le noir de carbone dans un milieu particulièrement visqueux. Cette opération augmente considérablement la température et ramollit le mélange, « lequel acquiert *par là-même* la viscosité souhaitée » (Petitet et Barquins, 2008). La séquence d'addition des composés est généralement :

- les polymères et peptisants
- les plastifiants et les huiles
- les matières de charge (le noir de carbone et la silice) et les antioxydants
- les composés pour la vulcanisation

Les produits de vulcanisation ne sont ajoutés qu'à l'étape finale du cycle car la température atteinte lors du mélange est proche de la température de vulcanisation. Le mélange est ensuite refroidi à l'air ou à l'eau.

Etape 2 : Opération de calandrage

Le calandrage définit l'opération lors de laquelle le mélange caoutchouteux est réparti uniformément sur des structures textiles ou d'aciers (préalablement manufacturées) pour former par exemple les nappes et les ceintures du pneumatique. La machine de calandrage est équipée de plusieurs rouleaux en acier chromé qui tournent dans des sens opposés. Les structures textiles ou d'acier passent à l'intérieur de ces rouleaux et le mélange caoutchouteux est appliqué, par-dessus et par-dessous, afin de les recouvrir entièrement. La quantité de caoutchouc déposée est déterminée par la distance entre les rouleaux, qui peut varier. Les bandes de textile ou d'acier enrobées de caoutchouc sont ensuite coupées à la longueur et aux angles souhaités pour la construction du pneumatique.

⁷ Peptisant : produit chimique ajouté en petites quantités à un mélange de caoutchoucs qui accélère par action chimique la cuisson et le « ramollissage » (sic) du caoutchouc grâce à une action mécanique ou à la chaleur, ou les deux simultanément. Tiré du dictionnaire du caoutchouc depuis le site internet : <http://www.elastoproxy.com/en/solutions/rubber-dictionary>, visite du 13.06.2013.

Etape 3 : Extrusion des composants en caoutchouc

Le système d'extrusion consiste principalement en un cylindre dans lequel tourne une vis, spécialement conçue pour le procédé, et dont une des extrémités du cylindre est terminée par une matrice. Le matériel, qui doit être extrudé, est inséré dans le cylindre par un système d'alimentation à chaud ou à froid, puis poussé en avant par la vis jusqu'à un système de filtres, où chaque matériel étranger est retiré, puis jusque sur la matrice, où le profil requis est produit. Les produits de caoutchouc ainsi formés sont ensuite coupés à la longueur souhaitée. Les composants en caoutchouc du pneumatique comme la bande de roulement et les flancs sont formés par extrusion.

Etapas 4 et 5 : Assemblage des composants et vulcanisation

La première étape de l'assemblage consiste à appliquer le revêtement intérieur du pneumatique sur un tambour cylindrique en rotation, suivi par le câble textile et les autres composants prévus pour rendre le pneumatique hermétique. Les tringles sont ensuite placées et le câble textile est rabattu autour de celles-ci. Différents caoutchoucs de bourrage et de protection des flancs sont ajoutés. L'opération suivante consiste à rapprocher les deux tringles afin de passer de la configuration cylindrique à la forme torique finale (Petitet et Barquins, 2008). Les nappes de ceinture et la bande de roulement sont ensuite positionnées puis le pneumatique est introduit dans un moule pour être vulcanisé. Le moule dans lequel est introduit l'assemblage est un produit de haute qualité d'ingénierie. Il permet à la fois de chauffer et d'imposer une forte pression interne afin que la bande de roulement reçoive sa sculpture et que les différents marquages sur les flancs s'inscrivent en relief ou en creux (Chu *et al.*, 2006). C'est durant cette dernière opération que les composés caoutchouteux sont vulcanisés, conférant au pneumatique l'élasticité souhaitée.

Etape 6 : Finition et inspection

Comme étape de finition, le pneumatique subit un polissage afin de rogner les excédents de matière dus au moulage. Le pneumatique est ensuite inspecté pour assurer la qualité du produit. Les tests de qualité incluent notamment une inspection visuelle de tous les pneumatiques pour la détection d'éventuels défauts et un passage aux rayons-X pour vérifier que le câble textile est bien en place. Des tests de performances sont ensuite effectués sur un échantillonnage.

1.8 L'étiquetage des pneumatiques

Depuis le 1^{er} novembre 2012, les pneumatiques vendus en Europe sont soumis à une nouvelle réglementation⁸ votée au Parlement Européen en novembre 2009. Cette loi est souvent appelée « le grading des pneumatiques »⁹ et impose un étiquetage des pneumatiques, consultable lors de l'achat. Trois performances sont indiquées sur cet étiquetage : la résistance au roulement, le freinage sur sols mouillés ainsi que l'émission sonore du pneumatique.

La résistance au roulement est notée de A à G (cf. **Figure 5**, numéro 1), A étant la meilleure note. Cette performance a un impact important sur la consommation de carburant d'un véhicule¹⁰. Le freinage sur sols mouillés (cf. **Figure 5**, numéro 2), noté de A à F, est une performance liée à la sécurité. Ce critère correspond aux distances de freinage mesurées lors d'un test simulant un freinage d'urgence sur route mouillée⁹. La troisième performance, à savoir l'émission sonore du pneumatique, est indiquée en décibels. A noter que trois décibels supplémentaires correspondent à une émission sonore multipliée par deux⁹.

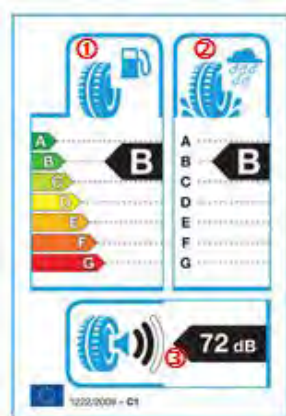


Figure 5 : Etiquetage des pneumatiques produits en Europe
1 : résistance au roulement 2 : freinage sur sols mouillés 3 : émission sonore du pneumatique⁹

A partir du 1^{er} novembre 2012, les pneumatiques qui obtiennent une note inférieure à F au niveau de la résistance au roulement, respectivement inférieure à E pour le freinage sur sols mouillés, ne peuvent plus être homologués⁹. Cette nouvelle loi impose un certain nombre de contraintes aux manufacturiers.

⁸ Tiré du site internet : <http://www.michelin.fr/pneus/decouvrir-partager/guide-dachat/futur-etiquetage-des-pneumatiques>, visite du 27.08.2013.

⁹ Tiré du site internet : <http://www.automobile-club.org/actualites/dossiers/nouvel-etiquetage-sur-le-pneumatique-le-grading.html>, visite du 27.08.2013.

¹⁰ Tiré du site internet : <http://www.migrosmagazine.ch/societe/environnement/article/l-etiquette-energie-des-pneus>, visite du 27.08.2013.

2 Les traces de pneumatiques

2.1 Domaines d'application

Les pneumatiques sont susceptibles, dans certaines conditions, de laisser des traces sur la chaussée. Leur exploitation trouve un domaine d'application principalement dans le cadre de l'investigation de scènes d'accident de la circulation impliquant un ou plusieurs véhicule(s). Un accident de la circulation se produit avec une dynamique qui entraîne souvent plusieurs chocs et la position finale des véhicules ne suffit pas pour connaître le déroulement des événements. Dans les cas de collisions multiples, l'attribution des différentes traces (peintures, polymères, traces de gomme etc.) à chacun des véhicules impliqués est une aide précieuse pour la reconstruction des trajectoires et des événements liés à l'accident, tels que les chocs entre les éléments impliqués. C'est pourquoi il est indispensable de procéder à des relevés de traces sur les lieux et/ou sur les véhicules mis en cause à des fins d'analyses comparatives. Une fois ces traces analysées, leur exploitation permet une reconstruction plus précise du déroulement de l'accident, par exemple en fonction de leur origine, de leur positionnement et de leur type. L'analyse de ces traces peut également permettre de démontrer quels sont les véhicules impliqués dans l'accident. Une revue détaillée de l'apport des traces dans le domaine de la reconstruction d'accident a été produite par Hafsi (Hafsi, 2011). Dans le cas des pneumatiques, le type, le dessin, la longueur et la localisation des traces sur la scène peuvent notamment être utilisés pour reconstruire les points de collision, les vitesses minimales avant la collision ainsi que les trajectoires après la collision (Wang et Lin, 2008).

De plus, comme le stipule Bodziak (2000) : «Dans notre société actuelle hautement mobile, les criminels utilisent souvent des véhicules pour se rendre et pour quitter les scènes de crimes qu'ils ont commis¹¹ ». Des traces de pneumatique peuvent ainsi potentiellement être retrouvées et exploitées dans toutes les situations qui impliquent l'utilisation d'un véhicule. Dans un premier temps, les traces relevées serviront d'information à la police quant au type de pneumatique à rechercher (i.e. marque et modèle). Dans un deuxième temps, lorsqu'un véhicule potentiel sera retrouvé, l'exploitation des traces permettra d'aider à établir ou non un lien entre celui-ci et la scène.

¹¹ Traduction libre de « In today's highly mobile society, criminals often use vehicles to travel to and from the scenes of the crimes they commit » Bodziak (2000).

L'exploitation des traces de pneumatique intervient également dans le domaine des dommages à la propriété avec la problématique des pneus crevés. Lorsqu'un objet est utilisé pour percer un pneumatique, de la matière de ce dernier peut se transférer sur l'objet (Massonnet, 1994; Corazza, 2006). Si cette trace persiste et est retrouvée, une analyse des particules de gomme transférées est envisageable dans le but de les comparer au pneumatique endommagé. Ce domaine d'application ne sera toutefois pas traité dans ce travail qui s'est concentré sur les traces de pneumatiques produites par abrasion de la bande de roulement.

2.2 Statistiques vaudoises des accidents de la circulation

Le nombre de cas d'accidents de la circulation dans le canton de Vaud a été examiné afin d'évaluer l'impact que pourrait avoir l'exploitation rigoureuse des traces de pneumatiques à des fins de reconstruction de scènes d'accidents¹². Le canton de Vaud présente une population résidente¹³ de 721'561 personnes au 31.12.2011, pour une superficie¹² de 3212 km².

La police cantonale vaudoise dénombre 5318 accidents sur son territoire pour l'année 2008, ce qui représente une baisse par rapport à 2007 qui recensait 5684 accidents. Depuis 2003, le nombre d'accidents est passé sous la barre des 6000 cas par année et tend à décroître d'année en année. Malgré cette baisse, le nombre d'accidents est toujours conséquent puisqu'en 2008, plus de 14 accidents ont eu lieu chaque jour.

Différentes statistiques sur ces accidents pour l'année 2008 sont discutées ci-après. Le nombre d'accidents par mois est reporté dans le **Tableau 1**.

¹² Les chiffres de ce chapitre concernant les accidents de la circulation sont tirés de la brochure « Statistique Accidents 2008 » (Police Cantonale Vaudoise, 2008).

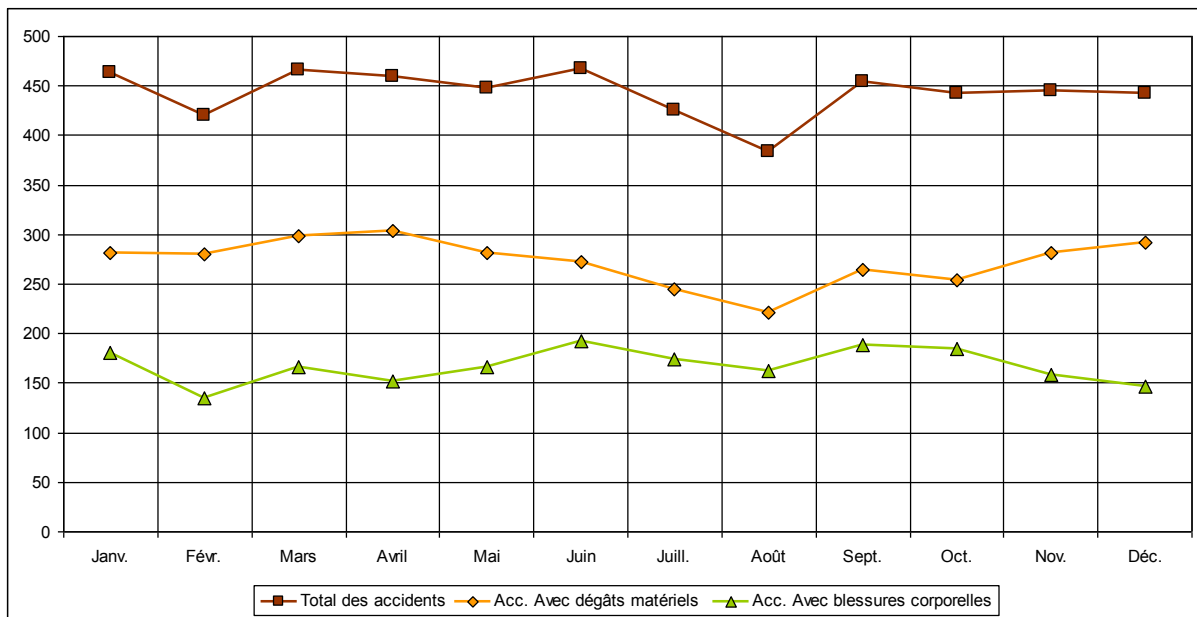
¹³ Chiffres tirés du site internet : <http://www.scris.vd.ch/Default.aspx?DomId=178>, visite du 27.08.2013.

Mois	Accidents			2008	%	2007	%
	Avec dégâts matériels	Avec blessures corporelles	Mortels				
Janvier	282	180	2	464	8.73	411	7.23
Février	280	135	5	420	7.90	438	7.71
Mars	298	166	2	466	8.76	471	8.29
Avril	304	152	4	460	8.65	474	8.34
Mai	281	166	0	447	8.41	469	8.25
Juin	272	192	3	467	8.78	502	8.83
Juillet	245	174	6	425	7.99	519	9.13
Août	221	162	1	384	7.22	433	7.62
Septembre	264	188	2	454	8.54	447	7.86
Octobre	254	185	4	443	8.33	491	8.64
Novembre	282	159	4	445	8.37	534	9.39
Décembre	292	146	5	443	8.33	495	8.71
Totaux	3275	2005	38	5318		5684	

**Tableau 1 : Répartition des accidents selon le mois (nb. de cas)
(Police Cantonale Vaudoise, 2008)**

Il n'y a pas de différence significative entre les mois de l'année, sauf le mois d'août qui présente une légère baisse. Cette particularité ne se vérifie cependant pas pour les années précédentes (2004 à 2007).

La **Figure 6** illustre le nombre d'accidents par mois sur l'ensemble de l'année :



**Figure 6 : Répartition des accidents selon le mois (nb. de cas)
(Police Cantonale Vaudoise, 2008)**

Dans plus de la moitié des accidents (~60%), des dégâts matériels sont constatés. Ce fait est intéressant en ce qui concerne les traces (par ex. les peintures et les polymères) car l'existence d'un dégât matériel est nécessairement la conséquence d'un **contact** entre deux objets, ce qui implique la possibilité d'un **transfert** de matériau d'un objet à l'autre et/ou inversement

(transfert croisé). Ce principe a été énoncé par Stoney (1991) sous la forme suivante : « Lorsque deux objets entrent en contact, il y a potentiellement transfert d'une substance de l'un vers l'autre¹⁴ » et par Inman et Rudin (2001) « ...au moins certaines fois, le contact entre deux objets résulte en un transfert de matériel de l'un à l'autre¹⁵ ». Selon Crispino (2006), ces deux postulats découlent du « principe de Locard¹⁶ » énoncé en 1920 et appartiennent à la catégorie des formulations probabilistes.

Ainsi, la recherche de traces pour aider à la reconstruction d'accident semble tout à fait pertinente, le nombre d'accidents avec des dégâts matériels étant considérable. Le nombre d'accidents où des traces de pneumatiques ont été relevées n'est pas connu. Il peut néanmoins être raisonnablement déduit que lorsque des dégâts matériels sont constatés, les véhicules impliqués ont possiblement freiné et donc potentiellement déposé des traces de pneumatiques sur la chaussée. A noter qu'un dégât matériel n'est pas une condition obligatoire pour l'existence de traces de pneumatiques. En conséquence, le nombre d'accidents par année où ces traces peuvent être exploitées est vraisemblablement important.

Le **Tableau 2** ci-dessous présente le nombre d'accidents mettant en cause un véhicule seul ou avec une autre catégorie d'usagers ou un piéton. Sur 5318 cas d'accidents de la circulation, 2290 ont impliqué au moins deux éléments.

¹⁴ Traduction libre de « When two items come in contact with one another there is a potential for transfer of either substance or pattern » Stoney (1991).

¹⁵ Traduction libre de « ...at least some of the time, contact between two objects results in the transfer of material from one to the other » Inman et Rudin (2001).

¹⁶ « La vérité est que nul ne peut agir avec l'intensité que suppose l'action criminelle sans laisser des marques multiples de son passage [...]. Les indices dont je veux montrer ici l'emploi sont de deux ordres : Tantôt le malfaiteur a laissé sur les lieux les marques de son passage, tantôt, par une action inverse, il a emporté sur son corps ou sur ses vêtements les indices de son séjour ou de son geste » (Locard, 1920).

Collisions entre certaines catégories d'usagers (2 éléments en cause)












						Véhicule seul mis en cause
	1517	105	293	36	108	1949
	105	3	4	0	1	38
	293	4	6	3	5	170
	36	0	3	0	1	9
	108	1	5	1	4	35
	186	2	12	0	4	
Total	2245	115	323	40	123	2201

Tableau 2 : Nombre de collisions entre les différentes catégories d'usagers (2 éléments en cause) (Police Cantonale Vaudoise, 2008)

Le **Tableau 2** montre que les cas les plus fréquents, pour les collisions entre deux catégories d'usagers, mettent en jeu les véhicules de tourisme. Les collisions impliquant des piétons représentent plus de 8% des collisions impliquant au moins deux catégories. Etant donné l'absence de protection, les piétons sont les plus exposés aux lésions corporelles. Ce fait est vérifié dans le **Tableau 3**.

<i>Genre d'accident</i>	Accidents			2008	%
	Avec dégâts matériels	Avec blessures corporelles	Mortels		
Collision avec des piétons	11	221	4	236	4.44
Dérapiage ou perte de maîtrise	1314	745	22	2081	39.13
Choc frontal et frôlement en croisant	98	46	3	147	2.76
Accident lors de dépassement	136	73	2	211	3.97
Tamponnement par derrière	361	347	2	710	13.35
Contournement ou changement de voie	106	32	0	138	2.59
Lors d'un changement de direction (intersection/débouché)	367	417	3	787	14.80
Intersection, véhicules ne changeant pas de direction	55	69	0	124	2.33
Collision avec des animaux	17	13	0	30	0.56
Collision lors du stationnement	416	3	0	419	7.88
Collision avec un véhicule sur rails	10	5	0	15	0.282
Collision lors de manœuvre (demi-tour, etc.) et autre accident	384	34	2	420	7.898
Totaux	3275	2005	38	5318	

**Tableau 3 : Répartition des accidents selon le type (nb. de cas)
(Police Cantonale Vaudoise, 2008)**

Dans plus de 90% des cas impliquant des piétons, des blessures corporelles sont à constater et dans env. 1% des cas il s'agit d'un accident mortel. En 2008, il y a eu 38 cas d'accident mortel toutes catégories confondues. Il s'agit d'un nombre non négligeable où l'analyse des traces prend une importance considérable, la reconstruction du déroulement des événements pouvant apporter une information décisive pour la détermination des responsabilités des différents protagonistes de l'accident. Bien sûr, lorsqu'il s'agit de dégâts matériels, toutes les questions de responsabilité demeurent et la reconstruction de scène d'accident reste importante. Toutefois, il peut être attendu que dans les cas d'accident mortel, toutes les techniques à disposition soient mises en œuvre pour reconstruire l'accident et donc potentiellement, l'analyse des traces de pneumatique.

Dans le **Tableau 4** ci-dessous, la répartition des accidents selon les conditions atmosphériques est donnée :

Conditions	Accidents			2008	%	2007	%
	Avec dégâts matériels	Avec blessures corporelles	Mortels				
Pas de précipitation	2564	1588	31	4183	78.66	4704	82.76
Chute de pluie	611	376	6	993	18.67	897	15.78
Chute de neige	98	40	1	139	2.61	82	1.44
Autre	2	1	0	3	0.06	1	0.02
Totaux	3275	2005	38	5318		5684	

Tableau 4 : Répartition des accidents suivant les conditions atmosphériques (nb. de cas) (Police Cantonale Vaudoise, 2008)

Environ 80% des accidents se sont produits à des périodes sans précipitation. De plus, environ 68% des accidents se sont déroulés sur routes sèches. La majorité des accidents sont donc survenus dans des conditions de revêtement de route « parfait ».

Le fait que la majorité des accidents se produise dans des conditions de route idéale est un point essentiel pour l'intérêt du développement de l'analyse des traces de pneumatique. En effet, lorsque la route est sèche et qu'il n'y a pas de précipitation, ce sont des conditions parfaites pour le transfert et la persistance de matière de la bande de roulement sur le bitume lors de freinages. Il s'agit également de conditions idéales pour la recherche et le prélèvement de ces traces.

En 2008, il y a eu 1116 cas de délits de fuite ou omissions de la déclaration obligatoire dont 753 cas n'ont pas été résolus. Il y a donc un nombre important de situations où des traces (dont les traces de pneumatique) provenant du véhicule en fuite peuvent être exploitées dans le but de fournir des informations aux enquêteurs et par la suite, si un véhicule suspect est retrouvé, d'aider à lier celui-ci à la scène d'accident.

2.3 Reconstruction de scènes d'accident de la circulation

« Le but de toute investigation d'accident est d'établir la cause de l'incident¹⁷ » (Rudram, 2000). Il y a plusieurs raisons à cette fin, que ce soit au niveau légal pour déterminer les responsabilités de chaque personne impliquée, au niveau humain pour expliquer aux familles des victimes pourquoi leurs proches ont été blessés ou tués, au niveau de la sécurité routière ou au niveau des constructeurs automobiles pour prendre des mesures adéquates pour prévenir

¹⁷ Traduction libre de « The purpose of all accidents investigation is to establish the "cause" of the incident » Rudram (2000).

un nouvel incident et améliorer les systèmes de sécurité. Quelles que soient les raisons de l'investigation, le résultat à atteindre est le même : « **comprendre ce qui s'est passé** ».

Pour atteindre ce but, une reconstruction de l'accident est primordiale. D'après Noon (1992) : « La reconstruction d'accident est l'expression couramment utilisée pour décrire l'application de la méthodologie et des principes scientifiques conduisant à la détermination des mécanismes d'un accident¹⁸ ». Ces mécanismes sont nombreux et incluent notamment les vitesses des véhicules impliqués aux divers instants de l'accident (avant, pendant et après la collision), la direction de leur trajectoire, les visibilité de chaque conducteur, toutes les accélérations et décélérations qui ont pu se produire et la séquence d'événements de l'accident. Un accident peut être décomposé en trois phases principales comme le résume la **Figure 7** ci-dessous :

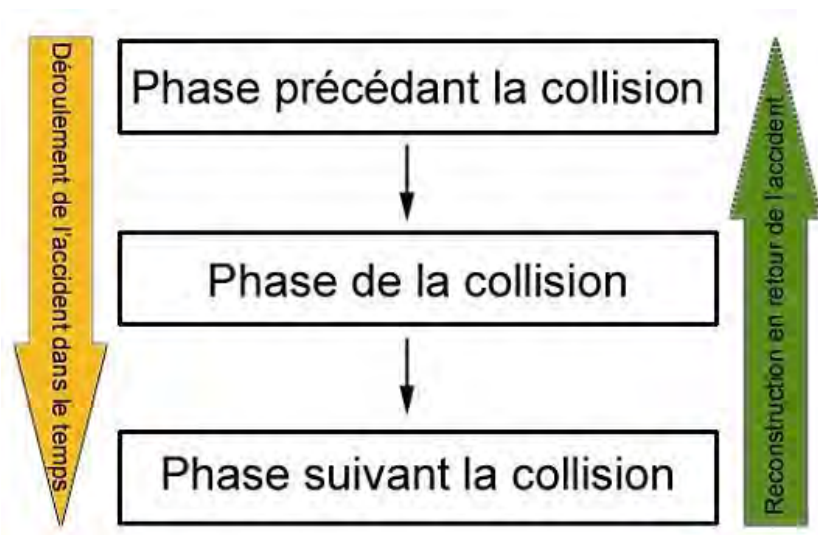


Figure 7 : Illustration des différentes phases d'un accident

Ces trois phases sont notamment détaillées par Hafsi (Hafsi, 2011). Les investigateurs reconstruisent le déroulement de l'accident en débutant par la position finale des véhicules impliqués et tentent de remonter jusqu'à la phase qui précède la collision. Il s'agit de la reconstruction en retour de l'accident. Cette démarche est d'abord basée sur les traces physiques qui sont relevées sur les lieux, puis les principes scientifiques sont appliqués pour reconstruire l'accident en se basant sur les éléments collectés. L'investigation des lieux est une phase cruciale car comme le stipule Van Kirk (2000) : « La scène d'accident contient la majorité si ce n'est toutes les traces quant à ce qui s'est produit avant, pendant et après

¹⁸ Traduction libre de « Accident reconstruction is the usual term used to describe the application of scientific principles and methodology to determine the mechanics of an accident » Noon (1992).

une collision¹⁹ ». Les intervenants doivent donc être attentifs à tous les types de traces susceptibles d'être présents et réunir des données détaillées (comme des photographies, croquis avec mesures, descriptions) de tout ce qui a été relevé sur la scène.

D'après Steffan (2000), la majorité des données importantes sur une scène d'accident sont les positions finales des véhicules et/ou des humains, les marques sur la route, les marques et dommages sur les véhicules et les blessures. Cette liste n'est pas exhaustive mais englobe les points où une observation minutieuse devra être effectuée pour mettre en évidence d'éventuelles traces importantes. «La disponibilité des données en combinaison avec les connaissances des investigateurs sont des facteurs critiques pour déterminer la qualité, la précision et la fiabilité de la reconstruction²⁰ » (Batterman et Batterman, 2000). En effet, les différentes traces relevées sur la scène sont capitales pour permettre aux investigateurs de reconstruire le déroulement des événements. Si un élément est « oublié », négligé ou mal relevé (par ex. position erronée sur un plan), alors l'interprétation des traces, dont la qualité de la reconstruction dépend, deviendra difficile. De plus, comme les accidents de la circulation se déroulent généralement dans un environnement ouvert qui doit être rapidement libéré, un élément oublié peut être déplacé ou perdu et la scène pourra également être contaminée par les prochains utilisateurs.

La reconstruction d'accident est une discipline complexe qui demande des connaissances dans plusieurs domaines, comme le spécifie Van Kirk (2000) : « Le succès de l'investigation d'accident requiert une quantité considérable de connaissances de base. Pour savoir quoi rechercher, les investigateurs doivent posséder des connaissances fondamentales des accidents, des routes, de tous types de véhicules et surtout de la dynamique du mouvement des véhicules²¹ ».

¹⁹ Traduction libre de « The accident scene contains the majority if not all the evidence as to what occurred before, during, and after a collision » Van Kirk (2000).

²⁰ Traduction libre de « The availability of data in combination with the knowledge of the reconstructionist are critical factors in determining the quality, accuracy and reliability of the reconstruction » Batterman et Batterman (2000).

²¹ Traduction libre de « Successful accident investigation requires a considerable amount of basic knowledge. To know what to look for, the investigator must have some fundamental knowledge of accidents, roads, and vehicles of all types, especially the dynamics of vehicular motion » Van Kirk (2000).

Bien qu'il n'existe pas une manière unique d'aborder une scène d'accident, Rudram (2000) propose une liste d'étapes clés à suivre lors de l'investigation :

- Réaliser des plans de la scène, des photographies et noter les différentes observations pour :
 - Obtenir une image claire de la scène.
 - Saisir les relations entre les traces relevées, les véhicules, les participants et l'environnement.
 - Comprendre et vérifier les dires des témoins.
 - Permettre aux investigateurs de développer leur propre interprétation des événements.
 - Acquérir une source précieuse de données.
- Noter les divers témoignages pour :
 - Acquérir des informations importantes qui ne peuvent pas être obtenues d'une autre façon (par ex. le sens de traversée du piéton et l'impression de sa vitesse).
 - Vérifier les différents témoignages pour évaluer leur compatibilité.
 - Déterminer la cause de divergences éventuelles entre les témoignages (par ex. des angles de vue différents).
- Relever les traces sur la surface de la route (marques de freinage, marques de grattage) pour :
 - Déduire les mouvements et trajectoires des véhicules et des piétons.
 - Estimer les vitesses des véhicules impliqués (pour les traces exploitables à cette fin).
- Inspecter les différents véhicules impliqués pour :
 - Déterminer si le véhicule lui-même est la cause de l'accident.
 - Relever les diverses traces potentielles (informations sur les impacts).
 - Relever tout ce qui peut être utile pour estimer la vitesse de l'impact (par ex. la mesure des dommages).
- Procéder aux calculs basés sur les différentes données et mesures relevées pour :
 - Estimer les vitesses des véhicules impliqués (par ex. à partir des traces de pneumatiques et des dommages).
 - Estimer le temps nécessaire :
 - à un piéton pour traverser la route
 - à un véhicule pour émerger d'un carrefour
 - à un véhicule qui dérape pour atteindre la zone d'impact
 - Estimer les visibilité et temps de réaction des personnes impliquées.

Les formules utilisées pour estimer notamment les différentes vitesses découlent des lois du mouvement de Newton (Leeman *et al.*, 1991; Batterman et Batterman, 2000).

2.4 Types de traces de pneumatiques produites par abrasion²²

Les traces de pneumatiques visibles sur la chaussée sont communément appelées « traces de freinage ». Il ne s'agit néanmoins pas toujours de traces laissées lors d'un freinage mais par exemple produites lors d'un dérapage. C'est pourquoi le terme général utilisé tout au long de ce travail est « traces de pneumatiques » qui représente toutes les traces produites par abrasion. Ce terme englobe tous les différents types de traces qui sont décrits ci-après.

2.4.1 Les traces de freinage

Un véhicule en mouvement possède une quantité d'énergie cinétique proportionnelle à sa vitesse et à sa masse. Quand celui-ci est stoppé, cette énergie cinétique doit être dissipée. Le freinage est le moyen habituel pour évacuer cette énergie. La diminution de la vitesse de rotation d'une roue freinée par rapport à sa vitesse de déplacement, phénomène appelé décélération, peut provoquer l'apparition de traces de pneumatiques caractéristiques sur la chaussée. Lors d'un freinage brutal ou « freinage d'urgence », les roues du véhicule peuvent se bloquer. Dans une situation de panique par exemple, il est fréquent que le conducteur utilise les freins de sorte à bloquer les roues de son véhicule (Noon, 2001). Dans ce genre de situation, les roues du véhicule ne tournent plus mais glissent sur la surface de la route. De ce fait, les pneumatiques laisseront des traces plus ou moins visibles par l'abrasion de leur bande de roulement sur la chaussée.

Les traces de décélération :

Dans la phase de décélération, les roues sont encore en rotation et se trouvent juste avant la limite du blocage. Le véhicule est encore dirigeable à ce stade du freinage et ce sont les épaulements des bandes de roulement des pneumatiques qui vont provoquer un léger marquage sur la chaussée. Celles-ci sont peu visibles et précèdent généralement les traces de freinage.

Les traces de freinage, respectivement blocage :

Dès que les roues sont bloquées, le véhicule n'est plus dirigeable et les pneumatiques glissent sur la chaussée. Ceux-ci laissent des traces par abrasion de la surface des bandes de roulement. Ces traces sont appelées traces de freinage/blocage.

²² La distinction des types de traces de pneumatique ainsi que leur descriptif sont issues d'un cours dispensé au sein de la Police Cantonale bernoise (notes de cours et communication personnelle). Les photographies de ce chapitre proviennent de cas d'accidents fournies par le Service Technique des Accidents de la Police Cantonale Bernoise.



Figure 8 : Traces de décélération et de freinage/blocage
(source : Service Technique des Accidents de la Police Cantonale Bernoise)

Sur la **Figure 8**, de légères traces de décélération (flèche verte) sont visibles avant les traces de freinage/blocage (flèche jaune). La distinction entre ces deux types de traces est difficile mais les deux résultent du processus de freinage.

Les traces avec systèmes de freins anti-bloquants :

Dès l'arrivée sur le marché des systèmes de freins ABV (ABV=Automatischer-Blockierverhinderer, dénomination commune pour tous les systèmes anti-bloquants), il a été présumé que ceux-ci élimineraient les traces de pneumatique sur la chaussée. Noon (2001) a constaté que malgré les systèmes anti-bloquants, les pneumatiques laissent de légères traces interrompues qui sont toujours décelables dans la plupart des cas et donc exploitables. Les interruptions sont dues notamment aux impulsions de la commande ABV qui empêche le blocage imminent des roues. Sur des surfaces sèches, les méthodes de calculs appliquées aux traces de freinage sont également valides pour les traces avec systèmes de freins anti-bloquants (Noon, 2001).

2.4.2 Les traces de dérive

Les traces de dérive dépendent et proviennent de la haute vitesse en virage ; c'est-à-dire du maximum de la limite d'adhérence dans les virages (inertie latérale maximale). Cet effet produit des traces de frottement provenant principalement des épaulements des bandes de roulement des pneus lestés, du côté extérieur du virage. Le profil transversal des épaulements des pneumatiques laisse des marques latérales plus ou moins prononcées dans le prolongement de la trace. L'inclinaison des empreintes du profil transversal varie selon le freinage ou l'accélération.

2.4.3 Les traces de dérapage

Les traces de dérapage sont issues de l'exécution incontrôlée de virages, au cours desquels les pneumatiques sont sollicités au-delà de la limite d'adhérence (inertie latérale maximale). Le véhicule entre alors dans un mouvement de rotation autour de son axe vertical. Dans ce mouvement, les distances entre les traces de chaque roue varieront en augmentant et pourront finalement se croiser. Les traces de dérapage sont généralement précédées de traces de dérive.



Figure 9 : Traces de dérapage
(source : Service Technique des Accidents de la Police Cantonale Bernoise)

Sur la **Figure 9**, de nombreuses traces de pneumatique résultant d'un dérapage sont visibles. Il n'est pas évident de comprendre quelles traces proviennent de quels pneumatiques au vu de la complexité de leur arrangement.

2.4.4 Les traces de pression

Les traces de pression résultent généralement de la surcharge momentanée des pneumatiques par une force extérieure appliquée au véhicule. Les traces de pression se situeront, de ce fait, directement dans la phase de la collision ou immédiatement après. La **Figure 10** illustre une trace de pression.



Figure 10 : Trace de pression
(source : Service Technique des Accidents de la Police Cantonale Bernoise)

2.4.5 Les traces de flexion

Les traces de flexion sont produites sur la chaussée par des pneumatiques perdant leur pression ou dégonflés (pneus éclatés). Le pneumatique, lors d'une diminution de pression, fléchit progressivement, provoquant son échauffement. Foulés par la jante de la roue, les épaulements de la bande de roulement puis les flancs du pneumatique sont écrasés sur la chaussée, provoquant des traces de flexion. Finalement, le pneumatique peut être déchiqueté complètement, mettant partiellement à nu la jante, laquelle occasionnera des traces de grattage sur la route.

2.5 Potentiel informatif des traces de pneumatiques

Dans le cadre des scènes d'accident, les traces de pneumatiques ont un fort potentiel informatif pour les investigateurs. De nombreuses informations peuvent être tirées des traces de pneumatiques et celles-ci aident à comprendre et reconstruire le déroulement des événements. Par exemple, les différentes trajectoires peuvent être estimées à partir du relevé des traces de pneumatiques et les différents types de traces qui viennent d'être décrits au **Chapitre 2.4** peuvent indiquer dans quel état se trouvait le véhicule à l'emplacement des traces. Par exemple, une trace de dérive indique que le véhicule possédait une vitesse trop élevée pour l'exécution du virage (Rudram, 2000). De plus, les différents types de traces de pneumatique peuvent présenter des modifications dans le sens du déplacement. Cela s'illustre notamment par une déviation subite de la trace d'un certain angle par rapport au sens normal

de déplacement que le véhicule aurait eu sans l'application d'une force extérieure. Ces modifications sont extrêmement importantes car, comme les traces de pression, elles indiquent qu'un impact est survenu dans la zone où ces déviations sont enregistrées. En effet, lorsqu'un véhicule entre en collision avec un autre véhicule ou un piéton par exemple, les forces de mouvement agissent sur la trajectoire de chacun des protagonistes et celles-ci sont déviées. Les changements intervenus sur les trajectoires indiquent aux investigateurs les zones où des impacts ont eu lieu ainsi que potentiellement la direction de ceux-ci. La déviation de la trace visible sur la **Figure 11** montre qu'une collision a dû avoir lieu plus ou moins au niveau des flèches vertes. Sur l'image de droite, la trajectoire du véhicule, si celui-ci n'était pas entré en contact avec un objet ou une personne, a été estimée sur la base du début des traces de freinage (lignes noires). La trajectoire suivie par le véhicule sur la base des traces de freinage photographiées (lignes vertes) arbore une déviation au niveau du passage à piéton (flèches vertes). La déviation par rapport à la trajectoire estimée montre qu'un impact a dû avoir lieu au niveau de ce passage.



Figure 11 : Traces de déviation avec, à droite, une illustration de la déviation due à un impact au niveau du passage piéton (flèches vertes)
(source : Service Technique des Accidents de la Police Cantonale Bernoise)

Les traces de pneumatiques sont également utilisées pour estimer les vitesses des véhicules impliqués. En effet, la détermination de la vitesse des véhicules est une étape importante dans toute reconstruction d'accident. Cette idée n'est pas nouvelle comme le rapportent Rudram et Lambourn (1981) : « En 1947, le Sergent Oldham de la circonscription ouest de la police a employé en premier des concepts physiques simples pour calculer la vitesse des véhicules à partir des traces de freinage laissées sur la scène d'un accident²³ ». Depuis, de nombreux

²³ Traduction libre de « In 1947 Sergeant Oldham of the West Riding Constabulary first began to employ simple physical concepts to calculate vehicle speed from skid marks left at the scene of an accident » Rudram et Lambourn (1981).

modèles ont vu le jour pour calculer les différentes vitesses (avant, pendant et après une collision). Ceux-ci se basent notamment sur la longueur des traces de freinage, le rayon des traces de dérive et les dommages des véhicules (Rudram, 2000).

Plusieurs auteurs ont construit des modèles pour réduire la marge d'erreur liée à l'estimation des vitesses ou pour tenir compte de situations spécifiques qui font intervenir d'autres paramètres, par exemple :

- Lukoseviciene et Sokolovskij (2006) présentent des formules pour calculer la décélération d'un véhicule **en fonction du nombre de roues capables de freiner**. Si par exemple, pour une raison technique, les deux roues avant ne sont plus aptes à freiner, la décélération sera bien plus faible et l'estimation de la vitesse basée sur la longueur des traces de freinage en sera fortement influencée.
- Heinrichs *et al.* (2004) ont montré qu'**en prenant en compte l'intervalle « après-freinage/avant-apparition des traces »**, il est possible de réduire la marge d'imprécision liée à l'estimation de la vitesse initiale d'un véhicule sur la base de la longueur des traces de freinage.
- Nagurnas *et al.* (2007) ont effectué des tests de freinage d'urgence avec et sans système de freinage anti-bloquant afin **d'évaluer l'écart-type de la distance de freinage**. En effet, un véhicule qui exécute plusieurs freinages d'urgence (dans des conditions similaires) ne va pas s'arrêter sur la même distance. Dès lors, les auteurs se sont intéressés aux erreurs liées à la longueur du freinage et ont créé un modèle mathématique qui permet de prendre en considération de telles erreurs pour l'estimation de la distance de freinage.
- Plusieurs auteurs (Untaroiu *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2009) se sont intéressés aux **collisions mettant en jeu un véhicule et un piéton**. Ces situations représentent la grande majorité des accidents mortels. Il s'agit de chocs particuliers où d'autres paramètres doivent être pris en considération pour la reconstruction.

2.5.1 Exemple de la police cantonale de Berne²⁴

En Suisse, les accidents de la circulation sont généralement traités par la gendarmerie, la police de la circulation et/ou les groupes techniques d'accidents parfois rejoints par les services d'identité judiciaire (Hafsi, 2011).

Certains cantons, notamment Berne, disposent d'une brigade spécialisée dans les accidents. Celles-ci sont composées de personnes spécialement formées pour intervenir sur une scène d'accident de la circulation. Dans le canton de Berne, cette brigade s'appelle «Service technique des accidents» et intervient lors de cas complexes qui nécessitent des connaissances spécifiques. Dès l'arrivée sur les lieux, les investigateurs s'informent des événements puis procèdent à une observation de l'entièreté de la scène. Comme les accidents de la circulation se déroulent dans un environnement ouvert et dynamique, la délimitation de la scène peut se révéler complexe. En effet, les véhicules dans leur position finale peuvent être relativement éloignés de la zone où la collision a eu lieu.

En partant de la position finale des véhicules, un quadrillage de la route et des environs est opéré dans les deux sens pour rechercher les différents éléments liés à l'accident. Pour déterminer quelles sont les traces pertinentes, les intervenants se fient à la fraîcheur de celles-ci et se basent sur leur expérience personnelle et leur appréciation de la scène. Il n'est en effet pas rare que d'anciennes traces sur la chaussée soient relatives à un accident antérieur, ce qui rend cette étape de sélection difficile. Parfois un doute subsiste quant à l'intégration ou non d'une trace au cas en question. Par exemple, pour évaluer si une trace de pneumatique est récente, les intervenants observent si la trace est grasse, si l'eau perle à sa surface (en cas de pluie), si elle brille, si des résidus de caoutchouc se remarquent sur la surface de la trace et si celle-ci n'est recouverte d'aucune poussière. Il s'agit d'une phase ardue du travail investigatif dont la démarche sera consignée dans le rapport d'accident.

Après l'examen approfondi de la scène, des photographies des lieux sont prises, suivies de photographies de détails (dommages sur les véhicules, diverses traces, etc.). Les personnes présentes sont ensuite auditionnées pour recueillir leur témoignage des événements. Les différentes traces au sol sont subséquemment marquées à l'aide d'une craie spéciale et à nouveau enregistrées photographiquement. Survient ensuite la prise de différentes mesures, notamment pour les traces de pneumatiques, leur emplacement par rapport à un point fixe et

²⁴ Entretien avec M. R. Voumard, collaborateur au « Service Technique des Accidents » du canton de Berne.

leur longueur. Si l'origine des traces de pneumatique ne peut pas être déterminée, la distance entre la trace gauche et la trace droite sera mesurée (extérieur à extérieur des bandes de roulement) dans la mesure où les deux traces existent et sont visibles. La largeur de chaque trace est également mesurée. Ces dimensions permettent de comparer les traces aux véhicules présents sur la scène afin d'en attribuer la source. La largeur des traces est comparée aux largeurs des bandes de roulement des pneumatiques montés sur les véhicules et la largeur trace-gauche/trace-droite comparée à la voie (avant et/ou arrière) des véhicules. Les investigateurs procèdent ensuite aux différents calculs nécessaires à la reconstruction en se basant sur les diverses données relevées.

Le service des accidents de Berne dispose également d'un appareillage permettant d'effectuer des reconstructions tridimensionnelles faisant appel à la photogrammétrie. Cette technique, bien que présentant des limitations, est de plus en plus utilisée dans la reconstruction d'accident (Steffan, 2000; Buck *et al.*, 2007). Du *et al.* (2009) présentent les principes et fonctionnements de cette technique et ont testé son exactitude sur des cas réels. Il ressort de cette étude que si cette technique est correctement appliquée, les mesures qui en découlent sont appropriées pour l'analyse des trajectoires et représente un gain de temps considérable lors de l'investigation de scènes d'accident.

3 Problématique, buts et plan de la recherche

3.1 Introduction

Le potentiel et l'importance des traces de pneumatiques dans de nombreuses situations viennent d'être présentés. De nombreuses et précieuses informations sont tirées des traces de pneumatiques, particulièrement dans le domaine des accidents de la circulation. Mais en premier lieu, les traces de pneumatiques produites par abrasion, comme toute autre trace sur une scène d'accident (avec ou sans délit de fuite) ou plus généralement sur une scène de crime, peuvent être exploitées dans le but *d'aider à établir un lien entre un véhicule et la scène où la trace a été relevée*. Ce lien sera indirectement établi à l'aide de la comparaison entre la trace de pneumatique relevée sur les lieux et un pneumatique suspecté d'être à son origine. La question d'intérêt peut donc être résumée comme suit : « *Est-ce que le pneumatique incriminé est à l'origine de la trace relevée sur les lieux ?* ».

3.2 Exploitation des caractéristiques des traces de pneumatiques

Pour aider les investigateurs à établir quel pneumatique est à l'origine de la trace relevée sur les lieux, les caractéristiques de la trace peuvent être examinées et comparées aux caractéristiques des pneumatiques qui sont potentiellement à sa source. Il s'agit d'une étape importante lorsque la position des différentes traces relevées sur la route ne permet pas directement d'en attribuer la source et/ou si les véhicules impliqués dans l'accident ne sont plus présents sur la scène (par ex. lors d'un délit de fuite). Dans la pratique actuelle, les caractéristiques de la trace qui sont exploitées dans ce but sont d'ordre physique. Ces caractéristiques physiques sont en particulier examinées pour répondre aux buts suivants :

- Reconstruire les trajectoires et définir dans quel état se trouve le véhicule au moment où la trace de pneumatique est déposée sur la chaussée
- Déterminer les vitesses
- Etablir quel véhicule est potentiellement à la source des traces

L'observation générale des traces et leur direction permet d'aider à reconstruire les trajectoires des véhicules impliqués. La détermination du type de trace (décélération, blocage, dérive, etc.) aide à établir dans quel état se trouvait le véhicule qui a laissé une telle trace de pneumatique. Les mesures des longueurs et du rayon de courbure ainsi que la détermination de l'emplacement des traces depuis un point fixe sont nécessaires pour les calculs de vitesse.

La mesure de la distance entre les traces gauches et droites ainsi qu'entre les traces avant et arrière, si ces traces sont visibles, sont comparées aux mesures des voies et de l'empattement des véhicules afin d'aider à établir un lien entre les traces et le véhicule à leur source (Martin *et al.*, 2010).

La possibilité d'exploiter les caractéristiques physiques des traces de pneumatiques dépendent de certains facteurs. Pour mesurer la distance entre deux traces et la comparer aux voies ou à l'empattement d'un véhicule, il faut que celles-ci soient clairement visibles et que les véhicules impliqués présentent des largeurs de voie ou d'empattement bien distinctes. De nombreuses situations où les traces gauche et droite ne sont pas disponibles peuvent survenir, par exemple :

- Lorsqu'un véhicule dérive (en principe seuls les pneumatiques du même côté du véhicule laissent des traces, voire même un seul pneumatique)
- Lorsque le système de freins présente un problème technique (toutes les roues n'étant alors pas freinées)
- Lorsque l'une des roues n'est plus en contact avec le sol (après une collision, par exemple)

Dans ce genre de situations et/ou pour renforcer le lien mis en évidence entre la trace et un véhicule, l'étude du « dessin » de la trace peut être entreprise. Lorsque la visibilité et la qualité de la trace de pneumatique sont suffisantes, l'étude de son dessin peut aider à mettre en évidence un lien entre la trace et le pneumatique. Néanmoins, comme le marquage du dessin provient de l'abrasion de la bande de roulement du pneumatique, l'étude du dessin est fortement réduite à des caractéristiques générales comme la largeur totale de la trace, le nombre et l'épaisseur des stries dues aux frottements des sculptures (parties de gomme de la bande de roulement) ainsi que le nombre et l'épaisseur des espacements entre les stries, dues aux sillons (zones creuses de la bande de roulement). Le grand polymorphisme des profils des bandes de roulement se trouve réduit par ce type de trace. En effet, comme celles-ci sont produites par frottement, des pneumatiques présentant des profils différents (par ex. par la forme de leurs sculptures) engendreront des traces de pneumatiques qui ne permettent pas de les distinguer, comme l'illustre la **Figure 12**.

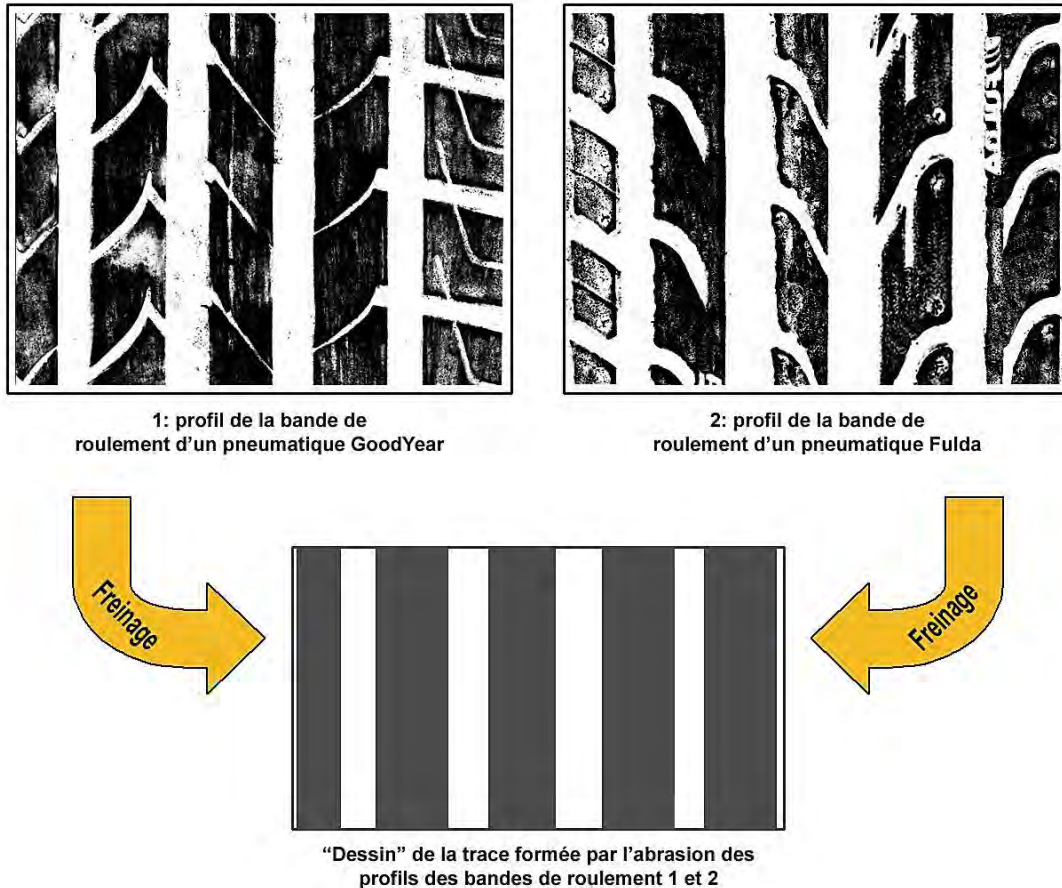


Figure 12 : Le dessin potentiel d'une trace formée par abrasion

De plus, ces caractéristiques physiques ne pourront être comparées à un pneumatique que s'il s'agit de traces laissées dans le sens de roulement du pneumatique car celles-ci ne présenteront pas ou peu de déformations, contrairement aux traces de dérive qui sont laissées par le pneumatique qui frotte la route avec un certain angle par rapport à son sens de roulement. Ce phénomène entraînera une déformation du dessin sur la trace et l'examen de celui-ci en sera perturbé. Une étude a d'ailleurs montré que les stries latérales sur les traces de dérive ne proviennent pas des sculptures du pneumatique mais de la déformation de celui-ci causée par la tension exercée (Lambourn, 1989).

D'autre part, les traces de pneumatiques sont moins marquées avec les systèmes de freins anti-bloquants. La visualisation de la trace s'en trouve altérée et l'étude du dessin sera difficile voire impossible à réaliser. Malgré toutes ces limitations, les caractéristiques physiques peuvent être exploitées dans certaines situations dans le but d'aider à établir ou non un lien entre la trace et un pneumatique. C'est dans ce sens que Wang et Lin (2008) ont développé un système basé sur la segmentation des traces de freinage pour pallier les problèmes liés à la texture de la chaussée et la subjectivité des différentes mesures. Dans les

cas où les traces de freinage sont peu marquées, il peut être difficile pour un investigateur de déterminer le nombre et les délimitations des stries que présente la trace. Le système de Wang et Lin permet d'extraire ces caractéristiques (épaisseur totale, nombre et épaisseur de chaque strie pleine ou creuse) depuis une photographie de la trace après différentes phases de traitement.

Pour remédier aux problèmes liés à l'exploitation physique, qui viennent d'être explicités, mais également pour apporter une information objective supplémentaire, une trace de pneumatique peut également être exploitée chimiquement. Lorsqu'un frottement intense entre un pneumatique et la chaussée se produit (par exemple lors d'un freinage) des particules de la bande de roulement du pneumatique sont arrachées et se déposent sur la chaussée, formant ainsi la trace de pneumatique. Si cette trace est relevée sur le lieu d'accident (ou la scène de crime) par les intervenants et que des particules de pneumatique sont retrouvées et prélevées, elles pourront être analysées chimiquement dans le but d'aider à établir ou à exclure un « lien » avec le pneumatique suspecté d'être à la source de la trace. L'exploitation chimique de ce type de traces de pneumatique constitue le domaine de cette recherche.

3.3 L'analyse chimique des pneumatiques en sciences forensiques

La littérature existante sur l'analyse chimique des traces de pneumatiques dans un but forensique est peu documentée, mais indique l'existence d'une variation qui permet de les distinguer. En particulier, Ding et Liu (1989) ont analysé douze traces de pneumatiques par pyrolyse couplée à un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (Py-GC)²⁵. Pour collecter les traces ils ont développé leur propre adhésif, mais bien que les auteurs avancent que celui-ci ait donné des résultats satisfaisants, aucun détail n'est explicité quant à l'adhésif utilisé et à la démarche de prélèvement des traces. Pour comparer les résultats des différentes traces, des pourcentages relatifs des constituants majoritaires ont été calculés (Relative Content Percent). Cette étape semi-quantitative a été nécessaire puisque les traces de pneumatiques ont présenté des constituants similaires. Trois RCP ont été calculés pour chaque trace, puis comparés. Seules les valeurs du RCP (1) sont présentées dans l'article (reproduites dans le **Tableau 5**). Le RCP (1) prend en compte l'aire des pics du butadiène et de l'isoprène.

²⁵ Pour simplifier la lecture de ce travail, le détecteur à ionisation de flamme n'est pas indiqué. Ainsi, la notation Py-GC fait référence à la pyrolyse couplée à un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

N°	Brand	Place of production	Column 1 (25% D.C-200) RCP (1) +/- SD	Column 2 (GDx-101) RCP (1) +/- SD
1	Jing Lun	China	31.3 +/- 0.66	29.4 +/- 0.52
2	Chang Zheng	China	29.5 +/- 1.41	30.3 +/- 0.06
3	Hong Qi	China	17.5 +/- 1.84	16.2 +/- 1.67
4	He Ping	China	29.0 +/- 0.79	30.0 +/- 0.60
5	Hui Li	China	27.9 +/- 0.17	28.6 +/- 1.70
6	Jing Zhong	China	29.1 +/- 0.40	29.0 +/- 0.47
7	Feng Shen	China	17.3 +/- 0.66	16.8 +/- 0.68
8	Ji Lin	China	17.2 +/- 0.61	15.9 +/- 0.44
9	Sheng Lun	China	32.7 +/- 0.72	31.2 +/- 0.75
10	B.S.-"U-Traction"	Japan	26.1 +/- 1.36 ^a	81.0 +/- 3.80
11	B.S.-"U-Lug"	Japan	6.69 +/- 0.34 ^a	11.0 +/- 0.15
12	GoodYear	U.S.	67.9 +/- 2.57	75.7 +/- 1.87

^aFigures were calculated by RCP (3)

Tableau 5 : valeurs du RCP (1) pour les douze pneumatiques analysés par Ding et Liu (1989)

Bien qu'aucune analyse statistique n'ait été effectuée sur les données par les auteurs, deux groupes peuvent être observés au sein des pneumatiques chinois²⁶ sur la seule base du premier RCP. Les pneumatiques japonais et le pneumatique U.S. se différencient entre eux et également des pneumatiques chinois. En dépit de l'absence d'une discussion approfondie des résultats, cette étude présente le potentiel de l'analyse chimique pour la discrimination de traces de pneumatiques.

Quinze ans après l'étude de Ding et Liu, Sarkissian *et al.* (2004) ont analysé cinquante-neuf échantillons de pneumatique en utilisant la technique de pyrolyse couplée à un chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur de spectrométrie de masse (Py-GC/MS). Sur ces cinquante-neuf échantillons, vingt-sept ont également été analysés par des techniques spectroscopiques : en ATR (Attenuated Total Reflectance) et en DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). La face externe des échantillons (face en contact avec la route) et la face interne ont été respectivement analysées par les techniques spectroscopiques. La moitié des échantillons seulement ont été totalement discriminés des autres, l'autre moitié étant répartie en trois groupes. Le nombre d'échantillons totalement discriminés diminue encore lorsqu'il s'agit des analyses effectuées sur la face externe. Ce résultat est problématique étant donné que la face externe est la partie d'intérêt majeur puisque c'est elle qui est en contact avec la route et donc susceptible de laisser des traces sur la scène de crime. Ces résultats indiquent que les méthodes spectroscopiques ne semblent pas présenter un bon potentiel de discrimination des traces de pneumatiques.

²⁶ Le premier groupe étant formé des pneumatiques 1, 2, 4, 5 et 6 et le deuxième groupe par les pneumatiques 3, 7 et 8.

Les analyses par Py-GC/MS ont été traitées par deux approches qui peuvent être résumées comme suit :

- Une approche « manuelle » appelée TCI (Target Compound Identification) qui consiste à noter la présence ou l'absence d'un composé pour la comparaison des résultats.
- Une approche « statistique » en appliquant l'analyse en composantes principales (Principal Component Analysis) et l'analyse linéaire discriminante (Linear Discriminant Analysis).

L'approche manuelle (TCI) a permis de discriminer près de la moitié des échantillons. Le traitement des données par l'application d'une analyse en composantes principales suivie d'une analyse linéaire discriminante a montré un taux de classification correcte d'environ 83%. Bien que les résultats soient intéressants et encourageants, une seule trace de pneumatique a été analysée. De plus, certains aspects, tels que la répétabilité de la technique, l'intravariabilité sur l'entièreté des pyrogrammes d'un même échantillon et le choix des composés pris en considération pour la comparaison, ne sont pas clairement explicités. Néanmoins, les résultats présentés mettent en avant le potentiel de discrimination des pneumatiques par des analyses chimiques, ce qui laisse penser que les traces de pneumatiques pourront également être discriminées par une telle technique.

Sarkissian (2007) a analysé par Py-GC/MS douze pneumatiques et leurs traces réalisées par freinage. L'auteur a dénombré plus de cent-soixante pics sur l'ensemble des pyrogrammes des pneumatiques mais seulement une quarantaine d'entre eux étaient également présents sur les pyrogrammes des traces. Sur la base des composés présents aussi bien dans les pyrogrammes des pneumatiques que des pyrogrammes des traces, une analyse en composantes principales a été effectuée afin de réduire le nombre de variables. Les huit premières composantes principales ont dans un deuxième temps permis la réalisation d'une analyse linéaire discriminante. Tous les pneumatiques ont pu être correctement classifiés par cette technique. Chaque trace a été analysée trois fois comptabilisant ainsi un total de trente-six analyses. Sur ces trente-six analyses, vingt-huit ont été identifiées comme provenant du pneumatique à la source de celle-ci bien que la façon d'obtenir ce résultat ne soit pas clairement explicitée dans l'article. Les différentes analyses d'une même trace n'aboutissent pas toujours au même résultat, ce qui soulève la question de l'homogénéité d'une trace qui est peu discutée par l'auteur. En général, les résultats sont bons, cependant les douze pneumatiques testés sont

tous de marques différentes. Comment le modèle évoluerait-il si le nombre de pneumatiques provenant de la même marque augmentait ?

En 2000, une recherche²⁷ sur le développement d'une méthode pour l'analyse des plastiques au moyen de la HR-MAS-NMR (High Resolution Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance) a été entreprise au Bundeskriminalamt (BKA). Une partie de cette étude s'est concentrée sur l'analyse de pneumatiques et de traces de pneumatiques. Dix pneumatiques ont été analysés par cette technique. Ceux-ci ont pu être différenciés les uns des autres par leur spectre ¹H-NMR même si les critères de comparaison ne sont pas présentés par l'auteur de cette recherche. D'après les résultats présentés, seule une comparaison visuelle des spectres a été conduite. Un test de freinage a également été réalisé dans le but de produire des traces de pneumatiques. Le prélèvement des traces a été effectué à l'aide d'un papier abrasif et d'une brosse. Les particules des traces de pneumatiques ainsi récoltées étaient facilement reconnaissables sous microscope et ont ainsi pu être isolées des débris d'autres natures. Ces particules de pneumatiques ont ensuite été analysées. Des interférences dues au support ont été mises en évidence sur les spectres ¹H-NMR des traces. Une fois ces interférences écartées, les spectres ¹H-NMR des traces se sont révélés indifférenciables des spectres ¹H-NMR des pneumatiques à leur origine. Comme pour les pneumatiques, les critères de comparaison entre les spectres des traces et les spectres des pneumatiques à leur origine ne sont pas présentés. De plus, les spectres des traces n'ont été comparés qu'à leur pneumatique source et seul un modèle de pneumatique a été utilisé pour réaliser des traces de pneumatiques. Même si des investigations plus poussées sont nécessaires, cette recherche a mis en avant le potentiel de la HR-MAS-NMR pour l'analyse et la discrimination de traces de pneumatiques et de pneumatiques.

Malgré les différents problèmes soulevés et discutés, les recherches présentées exposent le potentiel de l'analyse chimique des traces de pneumatiques. En effet, elles démontrent l'existence d'un polymorphisme entre pneumatiques et entre traces de pneumatiques, le potentiel de discrimination entre traces de pneumatique ainsi que la possibilité d'aider à établir des liens entre traces et pneumatiques. Ces recherches exploratoires ouvrent la voie de l'exploitation des caractéristiques chimiques des traces de pneumatiques et justifient les développements de la recherche en cours, dont les buts spécifiques, qui combleront les lacunes des recherches ainsi présentées, sont détaillés ci-après.

²⁷ Travail de diplôme d'ingénieur mené au BKA en 2000, communication personnelle du Dr. Ulrich Simmross du 11.06.2013.

3.4 Buts de la recherche

Ce travail consiste à contribuer à la mise en place d'une méthodologie pour l'analyse chimique et l'exploitation des traces de pneumatiques produites par abrasion dans une optique d'aide à la reconstruction d'événements impliquant des véhicules automobiles pour pallier les lacunes de la démarche existante. Une analyse chimique pourra non seulement être utilisée lorsque les autres moyens à disposition font défaut mais également comme technique supplémentaire pour aider à confirmer ou infirmer le lien qui a été établi (sur la base de caractéristiques physiques) entre la trace et le pneumatique suspecté d'être à l'origine de celle-ci.

Le but principal de l'analyse chimique des traces de pneumatique peut être exprimé sous la forme de l'hypothèse suivante :

Il est possible d'aider à déterminer si un pneumatique incriminé est ou n'est pas à l'origine d'une trace, par le biais d'une comparaison statistique de leur profil chimique.

Les buts de cette recherche se proposent d'obtenir les informations nécessaires pour contribuer à la confirmation ou à l'infirmer de cette hypothèse. Ces buts sont ainsi définis de la façon suivante :

- *Développement et optimisation d'une méthode analytique adaptée à l'analyse de pneumatiques et de leur trace*
- *Quantification de la variation entre les profils chimiques d'une même source (i.e. au sein d'un même pneumatique ou au sein d'une même trace)*
- *Quantification de la variation entre les profils chimiques de sources différentes (i.e. entre pneumatiques de sources différentes ou entre traces déposées par des pneumatiques différents)*
- *Evaluation de la discrimination et de la classification des pneumatiques et de leurs traces*

Pour répondre aux buts fixés, la structure de cette recherche est présentée ci-après.

3.4.1 Choix de la technique analytique

Dans un premier temps, il s'agira de choisir parmi un panel de techniques analytiques, la plus appropriée pour extraire le profil chimique des pneumatiques et de leurs traces. Cela supposera la connaissance approfondie de la composition de la bande de roulement. Une

revue de la littérature des techniques à disposition permettra de sélectionner la technique la plus appropriée au type de matériaux composant cette bande de roulement. Ces recherches feront l'objet du **Chapitre 4**.

3.4.2 Connaissance de la technique sélectionnée

Une fois la technique sélectionnée, il conviendra d'en connaître précisément le mode de fonctionnement, les paramètres ainsi que les particularités de l'instrumentation. Ces informations permettront d'acquérir les connaissances indispensables à une bonne compréhension des résultats analytiques ainsi que des limitations de la technique. Cela permettra également d'envisager une méthodologie adéquate pour le développement et l'optimisation d'une méthode d'analyse. Ces points seront détaillés dans le **Chapitre 5**.

3.4.3 Développement et optimisation d'une méthode analytique

Cette phase de la recherche permettra de développer une méthode adéquate pour l'analyse d'échantillons de pneumatique d'une population d'intérêt. La première étape consistera à la sélection de divers paramètres permettant la production, la séparation et l'identification des composés contenus dans des pneumatiques. La deuxième étape consistera à tester et à améliorer la répétabilité de la méthode analytique à travers l'optimisation des différents paramètres mis en jeu. Pour ce faire, des plans d'expérience seront notamment effectués pour l'optimisation des paramètres. Cette phase d'optimisation se déroulera selon un processus itératif pour conduire à l'identification des valeurs des paramètres produisant la plus faible variabilité entre des mesures d'un même échantillon. Le développement et l'optimisation de la méthode analytique seront détaillés dans le **Chapitre 6**.

3.4.4 Analyse de matériaux de référence

La méthode développée et optimisée sera appliquée à plusieurs matériaux dont la composition est connue (matériaux de référence). Il s'agira de polymères entrant notamment dans la fabrication de la bande de roulement. Les résultats obtenus avec la méthode analytique développée permettront d'aider à identifier une partie des composés qui seront obtenus lors de l'analyse des pneumatiques et de leurs traces. Les analyses de ces matériaux de référence permettront également d'évaluer la répétabilité de la méthode analytique et de l'instrumentation. Ces points seront abordés dans le **Chapitre 7**.

3.4.5 Evaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement

Un échantillonnage restreint de pneumatiques de marques et modèles différents sera analysé par la méthode analytique développée. L'extraction du profil chimique des pneumatiques sera établie. La variabilité au sein de chacune des bandes de roulement (i.e. *intravariabilité*) sera évaluée à l'aide des résultats analytiques obtenus sur plusieurs échantillons prélevés sur chacun des pneumatiques. L'étude de cette variabilité, mesurée sur la base du profil chimique des pneumatiques, sera traitée dans le **Chapitre 8**.

3.4.6 Evaluation de l'intervariabilité des pneumatiques

Le même échantillonnage sera utilisé pour procéder à l'évaluation de la variabilité entre des profils chimiques obtenus à partir de l'analyse de pneumatiques de marques et modèles différents (i.e. *intervariabilité*). La possibilité de regrouper les profils chimiques des répliques provenant d'une même source (i.e. même pneumatique) et de séparer ceux de sources différentes (i.e. pneumatiques de marques et modèles différents) sera évaluée à l'aide d'outils statistiques appropriés. Ces questions seront abordées au **Chapitre 9**.

3.4.7 Etude des traces de pneumatiques

Des tests de freinage seront effectués afin de produire des traces de pneumatiques produites par l'abrasion de la bande de roulement sur la chaussée. Parmi plusieurs techniques de prélèvement testées, la plus efficiente sera appliquée à ces traces. La variabilité entre les profils chimiques d'une même trace sera évaluée et comparée à la variabilité entre les profils chimiques de traces de sources différentes. Finalement, les profils chimiques des traces seront comparés aux profils chimiques des pneumatiques. Cette étude sur les traces de pneumatiques fera l'objet du **Chapitre 10**.

3.4.8 Application de la méthodologie à un échantillonnage étendu de pneumatiques

La méthodologie développée sera appliquée à un échantillonnage comprenant un plus grand nombre de pneumatiques. Cette étape de la recherche amènera des connaissances sur la capacité de la méthodologie à différencier des pneumatiques de sources différentes (potentiel de discrimination). Ces points seront traités au **Chapitre 11**.

3.4.9 Création d'un modèle de décision et évaluation de l'indice selon une approche logique

Les comparaisons entre les profils chimiques des traces de pneumatiques et des pneumatiques de l'échantillonnage comprenant un plus grand nombre de pneumatiques permettront, à partir de mesures de corrélation, d'établir les distributions de l'intravariabilité et de l'intervariabilité. Un modèle de décision sera ensuite créé dans le but d'évaluer si le profil chimique d'une trace se différencie ou non du profil chimique du pneumatique à l'origine de celle-ci ainsi que du profil chimique de pneumatiques qui n'en sont pas à l'origine. Finalement, une approche logique sera appliquée pour donner une signification au résultat de la comparaison. Cette étude fera l'objet du **Chapitre 12**.

4 La bande de roulement : composition et analyse

4.1 Composition de la bande de roulement

La bande de roulement est la partie du pneumatique en contact avec la chaussée et donc potentiellement à la source du type de trace d'intérêt de cette recherche. La bande de roulement du pneumatique, devant assurer un grand nombre de fonctions, est composée d'un mélange spécifique de divers caoutchoucs. « Elle doit être constituée par un mélange devant adhérer sur tous les types de sol nu ou revêtu, doit résister à l'abrasion et ne doit pas s'échauffer trop pendant le roulement sous peine de perdre une grande partie de ses propriétés » (Petitet et Barquins, 2008). Les ingrédients qui entrent dans la formulation d'un composé de caoutchouc (comme la bande de roulement) peuvent être classés dans cinq catégories principales (Burrowes et Rodgers, 2004; Rodgers et Waddell, 2005b) :

1. Les polymères : dont les principaux sont le caoutchouc naturel (natural rubber : NR), le copolymère du styrène et du butadiène (styrene butadiene rubber : SBR) et le polybutadiène (butadiene rubber : BR).
2. Les matières de charge : le noir de carbone et la silice.
3. Les composés des systèmes de protection : les antioxydants, les antiozonants et des cires.
4. Les composés du système de vulcanisation : le soufre, les accélérateurs et les activateurs.
5. Les matériaux à but spécifique comme des résines et des composés aidant au processus de fabrication.

D'après Petitet et Barquins (2008), le choix et la quantité de chaque polymère entrant dans la formulation sont basés sur un certain nombre de critères « tels que la température de transition vitreuse, la hauteur du plateau caoutchouteux, la cohésion, la possibilité de cristalliser sous tension, la résistance aux agressions mécaniques et/ou chimiques, la facilité de mise en œuvre, le coût, l'imperméabilité à l'air et à l'eau ».

Pour le choix des polymères entrant dans la composition d'une bande de roulement pour un ensemble de performances requises, Burrowes et Rodgers (2004) recommandent de considérer les tendances suivantes observées lors d'expérimentations :

- La résistance à l'abrasion diminue de façon quasi linéaire lorsque la température de transition vitreuse (T_g) du polymère augmente.
- Quand la température de transition vitreuse du polymère augmente, l'adhérence sur sol mouillé ou la traction augmente.
- L'augmentation du taux de styrène augmente l'adhérence sur sol mouillé mais décroît les performances à l'usure de la bande de roulement.

Ces exemples illustrent que le choix des polymères et leur quantité sont d'une grande importance pour atteindre les performances désirées. Il n'est pas possible d'obtenir un pneumatique optimal pour chacune de ces fonctions. Les constructeurs doivent donc choisir les divers matériaux afin de trouver le meilleur compromis pour que la formulation finale garantisse au pneumatique les fonctions souhaitées.

4.1.1 La chimie des polymères

Un polymère, du grec *polys*, plusieurs, et *meros*, partie (Stuart, 2002), est une longue chaîne constituée de nombreuses *unités* moléculaires, appelées « *monomère* » (Taylor, 2002). Si seulement deux monomères sont liés, le composé ainsi formé est appelé dimère, puis trimère jusqu'à octomère pour respectivement trois à huit monomères liés. Le terme polymère est généralement utilisé pour des longueurs de chaîne dépassant vingt monomères (Taylor, 2002). Le nombre d'unités répétitives est défini comme le degré de polymérisation (DP) (Moldoveanu, 2005). S'il s'agit toujours du même monomère au sein de la chaîne, le polymère est appelé homopolymère. Par contre si des monomères différents (deux ou plus) sont rencontrés dans la chaîne, le polymère est appelé copolymère (Fahlman, 2011).

La structure des polymères peut être décrite comme étant constituée d'une colonne vertébrale sur laquelle sont attachés des atomes ou des groupes d'atomes (Moldoveanu, 2005). Les structures des polymères peuvent être complexes mais la structure de la colonne vertébrale est classée dans trois grandes catégories : structure linéaire, ramifiée ou en réseau (**Figure 13**).

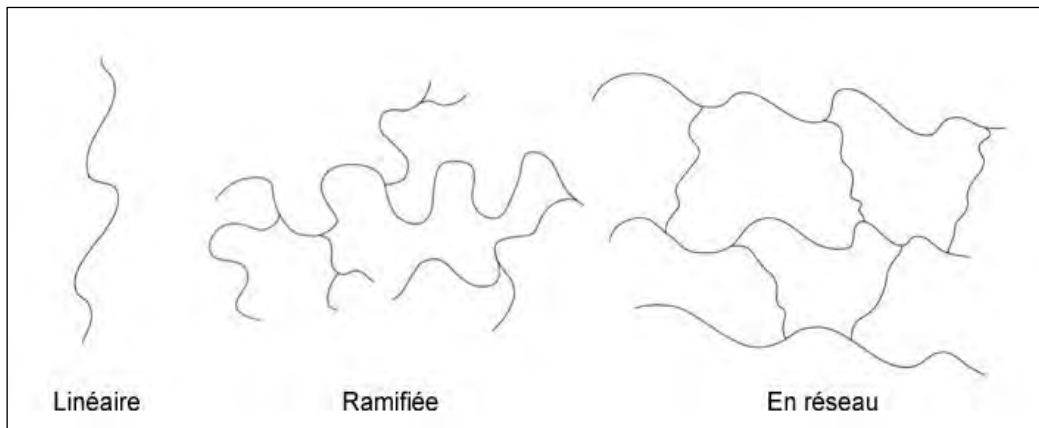


Figure 13 : Illustration des trois grandes catégories de structures des polymères (Taylor, 2002)

Différentes configurations d'un polymère sont possibles (1,4-*cis*, 1,4-*trans*, 1,2-*vinyl*, 3,4) suivant les liaisons entre les atomes et la disposition des groupements latéraux le long du squelette (Kausch *et al.*, 2001). La configuration d'un polymère est déterminée lors de la synthèse et ne peut être modifiée ensuite que par réaction chimique.

Les polymères peuvent être classés en trois groupes (Verleye *et al.*, 2001; Stuart, 2002) :

- *Les thermoplastiques* regroupent les polymères qui fondent lorsqu'ils sont chauffés et qui se re-solidifient lorsqu'ils sont refroidis. Leurs molécules ont une structure linéaire qui peut être ramifiée.
- *Les thermodurcissables* regroupent les polymères qui ne fondent pas lorsqu'ils sont chauffés mais qui se décomposent irréversiblement à hautes températures. Ces polymères sont caractérisés par une structure en réseau de grande densité.
- *Les élastomères* regroupent les polymères qui présentent des caractéristiques d'élasticité importante et une structure tridimensionnelle en réseau. Le nombre de réticulations est inférieur aux thermodurcissables.

Les termes élastomère et caoutchouc sont souvent faussement employés comme synonymes. Le caoutchouc (« rubber » en anglais) définit un polymère, avec des propriétés élastiques à température ambiante, qui ne présente pas une structure en réseau mais qui peut l'acquérir par le processus de vulcanisation (Greve et Threadingham, 2000). Les caoutchoucs sont les produits de base pour la production des élastomères.

Les polymères peuvent être classés en fonction de leur procédé d'obtention, soit par le *procédé de synthèse* employé, soit par le *processus de fabrication* utilisé. Le *procédé de synthèse* est lié aux différents mécanismes chimiques mis en jeu alors que le *processus de*

fabrication relève des différentes caractéristiques techniques découlant de l'ingénierie, comme une polymérisation en solution ou en émulsion.

La première classification fondamentale des polymères se fait entre les polymères naturels dont la synthèse est réalisée par exemple au cœur de la plante (biosynthèse) et les polymères synthétiques, obtenus par synthèse chimique. Les polymères utilisés pour la fabrication de la bande de roulement sont des caoutchoucs naturels ou synthétiques. Les caoutchoucs peuvent être classés en fonction de la composition chimique de leur squelette (Threadingham *et al.*, 2000). Ces classes peuvent être ensuite subdivisées en fonction des groupes substitués fixés à la chaîne principale. La désignation de ces classes est donnée dans le **Tableau 6**.

Désignation du groupe	Structure chimique du squelette polymérique	Exemples
M	complètement saturé du type polyméthylène	EPM, EPDM, CM, EVM
O	possédant des atomes d'oxygène (<i>polyether rubber</i>)	ECO, GPO
Q	possédant des atomes de silicium (<i>silicon rubber</i>)	VMQ, MQ, FMVQ
R	présentant une chaîne carbonée principale insaturée	NR, SBR, BR, NBR, CR, IIR
T	possédant des atomes de soufre (<i>polythioether rubber</i>)	-
U	de type polyuréthane contenant des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote	AU, EU
Z	possédant des atomes de phosphore et d'azote	FZ

Tableau 6 : Désignation des classes des caoutchoucs en fonction de la composition chimique du squelette polymérique (Threadingham *et al.*, 2000)

EPM : copolymère d'éthylène et de propène

EPDM : terpolymère d'éthylène, de propène et d'un diène avec la portion insaturée résiduelle du diène dans la chaîne latérale

CM : polyéthylène chloré

EVM : copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle

ECO : copolymère de l'oxyde d'éthylène et de l'épichlorhydrine

GPO : copolymère de l'oxyde de propylène et de l'allyle glycidyle éther

VMQ : caoutchouc de silicone possédant à la fois des groupes substituants « méthyle-vinyle » et « vinylique » sur la chaîne polymérique

MQ : caoutchouc de silicone ayant seulement des groupes substituants « méthyle » sur la chaîne du polymère, tel que le diméthyle polysiloxane

FMVQ : caoutchouc de silicone ayant un atome de fluor, un groupe méthyle, ou un groupe vinyle comme substituants sur la chaîne polymérique

NR : caoutchouc naturel

SBR : caoutchouc de styrène et de butadiène

BR : caoutchouc de butadiène

NBR : caoutchouc d'acrylonitrile et de butadiène

CR : caoutchouc de chloroprène

IIR : copolymère d'isobutène et d'isoprène

AU : polyester uréthane

EU : polyéther uréthane

FZ : caoutchouc polyphosphazène ayant des groupes substituants « fluoroalkyle » ou « fluoroalcoxy » sur la chaîne polymérique

Les caoutchoucs sont identifiés grâce à une série de lettres (**Tableau 6**). La lettre correspondant au groupe se place à la fin et les lettres qui précèdent représentent le nom du monomère ou des monomères à partir desquels le polymère est produit. Les polymères entrant dans la composition de la bande de roulement appartiennent à la classe R, leur chaîne principale est insaturée.

Les polymères peuvent être synthétisés par plusieurs mécanismes. Quirk et Gomochak Pickel (2005) rapportent qu'historiquement, les polymères ont été classés en deux grandes catégories : les polymères obtenus par condensation et les polymères obtenus par addition. Ces mêmes auteurs proposent toutefois de classer les réactions de polymérisation en termes de mécanismes mis en jeu lors de la polymérisation :

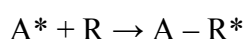
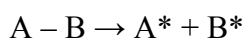
- La polymérisation en chaîne (*chain-growth*)
- La polymérisation par étapes (*step-growth*)

Les différents mécanismes chimiques, qui gouvernent la réaction de polymérisation, sont détaillés ci-après. Ces différents mécanismes ont tous pour but de créer des liaisons chimiques entre des molécules afin de produire d'autres molécules de plus grande dimension. Pour la fabrication d'un polymère, le mécanisme chimique implique souvent un type de processus de fabrication bien spécifique (p. ex. en émulsion).

La polymérisation en chaîne

La réaction de polymérisation met en jeu un monomère (unité constitutive élémentaire) avec des éléments amorceurs dans un réacteur. La réaction de polymérisation en chaîne se déroule en plusieurs étapes (Petitet et Barquins, 2008) :

1. Amorçage : Cette réaction amène à la création de centre actifs : A* et B* (amorceurs), si R est le monomère :



Cette étape d'amorçage peut être effectuée suivant divers mécanismes, selon la nature électronique des éléments amorceurs mis en jeu, comme un radical libre, cationique, anionique et de coordination (Quirk et Gomochak Pickel, 2005). Ces quatre types d'amorçage réagissant avec une double liaison sont illustrés sur la **Figure 14**. Les amorceurs de coordination mettent en jeu des composés de métaux de transition et sont également connus sous le nom de catalyseurs Ziegler-Natta (Moldoveanu, 2005).

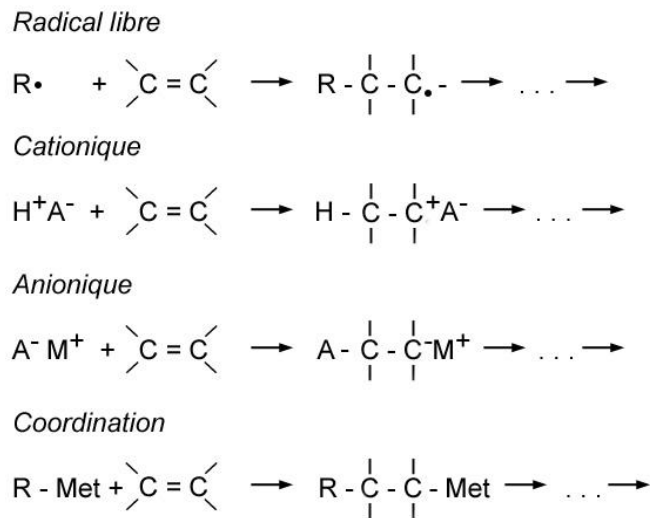
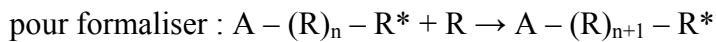
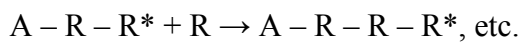
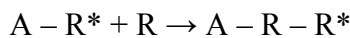


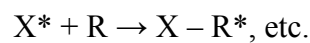
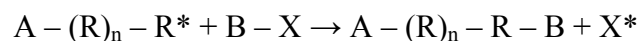
Figure 14 : Illustration des différents mécanismes d'amorçage de la polymérisation (Quirk et Gomochak Pickel, 2005)

2. Propagation : Le centre actif se situe à une extrémité de la chaîne et réagit de proche en proche avec le monomère :

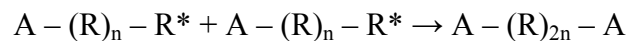


3. Transfert de chaîne et terminaison : le centre actif (R^*) peut être :

- Soit préservé :



- Soit détruit, lors de la phase de terminaison :



La polymérisation par étapes (polyaddition/polycondensation)

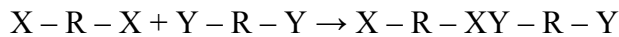
La polymérisation par étapes regroupe la polyaddition et la polycondensation (Quirk et Gomochak Pickel, 2005). Ces deux réactions de polymérisation mettent en jeu des molécules de natures chimiques différentes (Petitet et Barquins, 2008). Toutes les espèces moléculaires dans le système peuvent réagir les unes avec les autres pour former des molécules à poids moléculaire plus grand (Quirk et Gomochak Pickel, 2005). Par exemple R_i , une espèce avec un nombre moyen d'unités de monomère par chaîne égal à i et R_j , une espèce avec un nombre

moyen d'unités de monomère par chaîne égal à j , réagissent pour former une molécule R_{i+j} avec un nombre moyen d'unités de monomère égal à $i+j$.

Ce type de réaction peut être divisé en deux catégories :

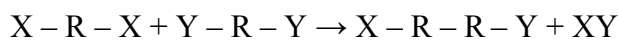
- *La polyaddition*

La croissance de la chaîne du polymère procède par des réactions d'addition entre les molécules de tous les degrés de polymérisation :



- *La polycondensation*

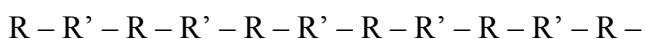
La croissance de la chaîne du polymère procède par des réactions de condensation entre des molécules de tous les degrés de polymérisation. Un sous-produit à faible masse molaire est aussi formé (XY).



La copolymérisation

La réaction de copolymérisation met en jeu différents monomères qui vont s'associer afin que la matériau final possède de meilleures propriétés. Il existe trois types de copolymères (Petitet et Barquins, 2008):

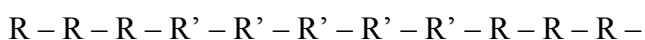
- Les copolymères alternés : les monomères sont alternés régulièrement :



- Les copolymères statistiques : l'alternance entre les monomères s'effectue de façon aléatoire :



- Les copolymères à blocs ou séquencés : il y a une alternance de groupes de monomères :



Réacteur chimique (Petitet et Barquins, 2008)

Pour l'obtention d'un type de polymère, des réacteurs chimiques sont nécessaires pour créer les conditions optimales en termes de température, pH, solvants, pression, etc. Ils dépendent du type de processus de fabrication utilisé, comme une polymérisation en masse (sans solvant), en solution (le monomère et le catalyseur sont dans un solvant inerte), en émulsion

(le monomère est dispersé dans de l'eau et maintenu en émulsion par un agent) ou en suspension (le monomère est en suspension dans l'eau et le catalyseur est soluble dans le monomère). Il existe généralement plusieurs procédés pour l'obtention d'un même polymère. Ceux-ci vont entraîner des différences comme la longueur de chaîne, le branchement des chaînes et la distribution moléculaire.

Le polymère n'est pas dans une forme exploitable en sortie de réacteur, une phase de nettoyage, pour éliminer les produits nécessaires à sa fabrication, est indispensable.

4.1.2 Les polymères entrant dans la fabrication de la bande de roulement

Le caoutchouc naturel et le polyisoprène synthétique (Klingensmith et Rodgers, 2004)

Le caoutchouc naturel présente plusieurs qualités pour l'industrie du pneumatique comme la résistance à l'abrasion, de bonnes propriétés hystérétiques²⁸ et une haute résistance à la déchirure. Toutefois il fait preuve d'une pauvre résistance à la fatigue, de mauvaises propriétés de traction et d'anti-dérapage sur sol mouillé. La quantité de caoutchouc naturel utilisée dans un pneumatique de construction radiale pour véhicule de tourisme correspond à environ 10-15% du poids.

Le caoutchouc naturel est obtenu à partir de l'arbre *Hevea brasiliensis*. Une incision est pratiquée dans le tronc avec un angle de 20-30 degrés par rapport à l'horizontale avec une profondeur d'environ 1mm depuis le cambium²⁹, ce qui permet au latex de s'écouler depuis l'incision et d'être récolté dans une sorte de coupelle. La récolte débute quand l'arbre est âgé de 5 à 7 ans et perdure jusqu'à 20-25 ans. Le latex est composé de 30 à 35% de particules de caoutchouc en suspension dans le sérum (60%) et de 5 à 10% de divers constituants comme des acides gras, des acides aminés, des protéines, des esters et de l'amidon. Le latex est ensuite coagulé, lavé puis séché suivant des procédures spécifiques en fonction des applications auxquelles il est destiné.

²⁸ L'hystérèse est une caractéristique d'un matériau déformable dont l'énergie de déformation est supérieure à l'énergie de récupération. Le composé caoutchouteux d'un pneumatique manifeste de l'hystérèse. Lorsque le pneumatique tourne, un cycle répétitif de déformation et de récupération s'installe en raison du poids du véhicule. La différence d'énergie liée à l'hystérèse est dissipée sous forme de chaleur par le pneumatique (Transportation Research Board, 2006).

²⁹ Cambium : assise continue de cellules à la limite du bois et de l'écorce dont le fonctionnement entraîne l'accroissement en diamètre des racines, du fût, des branches et des rameaux. Tiré du site internet : http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/botanique-2/d/cambium_4041/, visite du 13.06.2013.

Le caoutchouc naturel est le polymère de l'isoprène (2-méthyle-1,3-butadiène). Il s'agit d'un polyterpène synthétisé *in vivo* via une polymérisation enzymatique de l'isopentényl pyrophosphate (**Figure 15**).

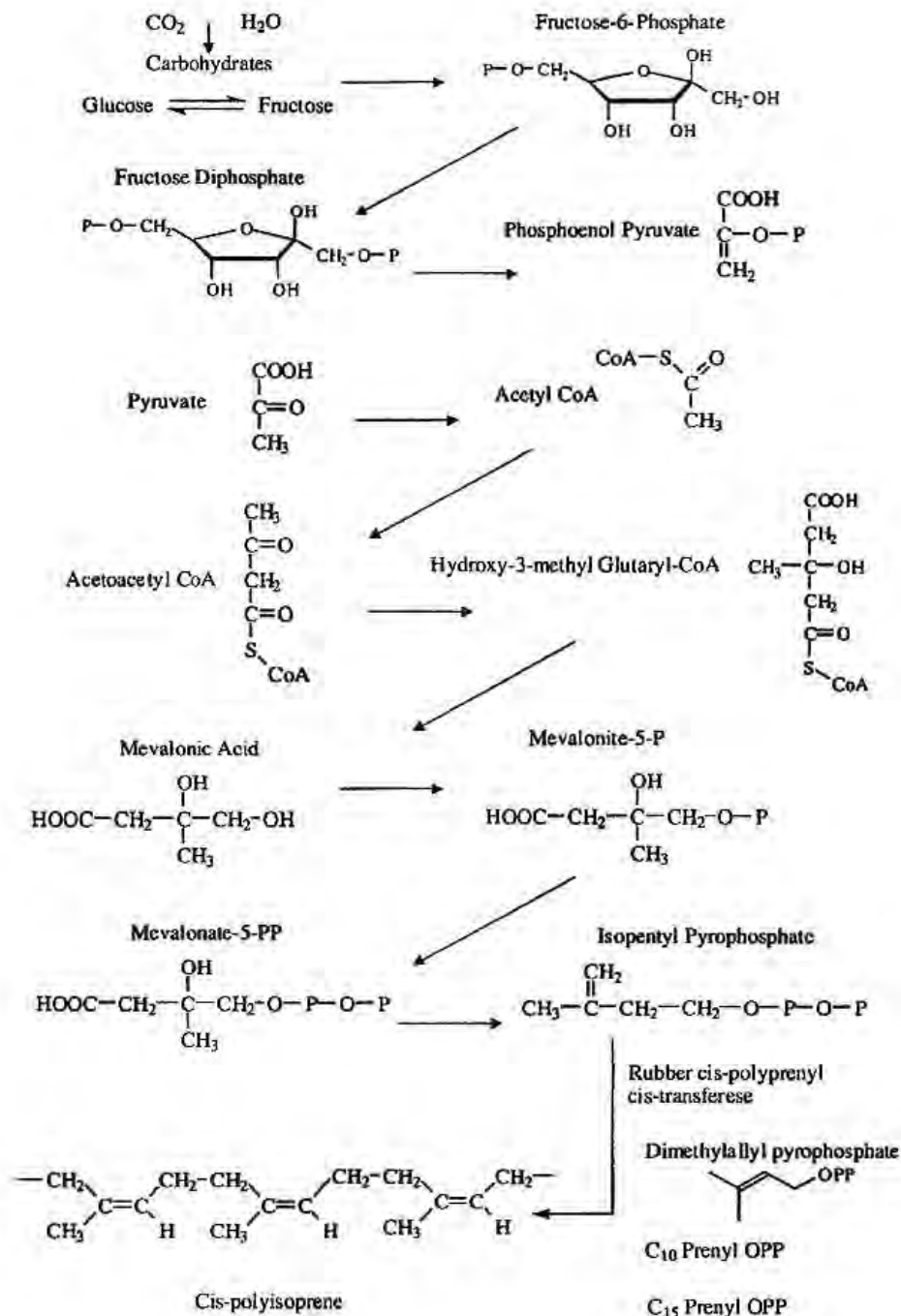


Figure 15 : Biosynthèse du caoutchouc naturel (schéma simplifié)
(Klingensmith et Rodgers, 2004)

Des condensations successives de l'isopentényl pyrophosphate conduisent à la création du *cis*-polyisoprène (**Figure 16a**). Le *trans*-polyisoprène est un isomère dont les doubles liaisons ont une configuration *trans* (**Figure 16b**). Il est obtenu à partir d'arbres du genre *Dichopsis*, situés en Asie du sud-est.

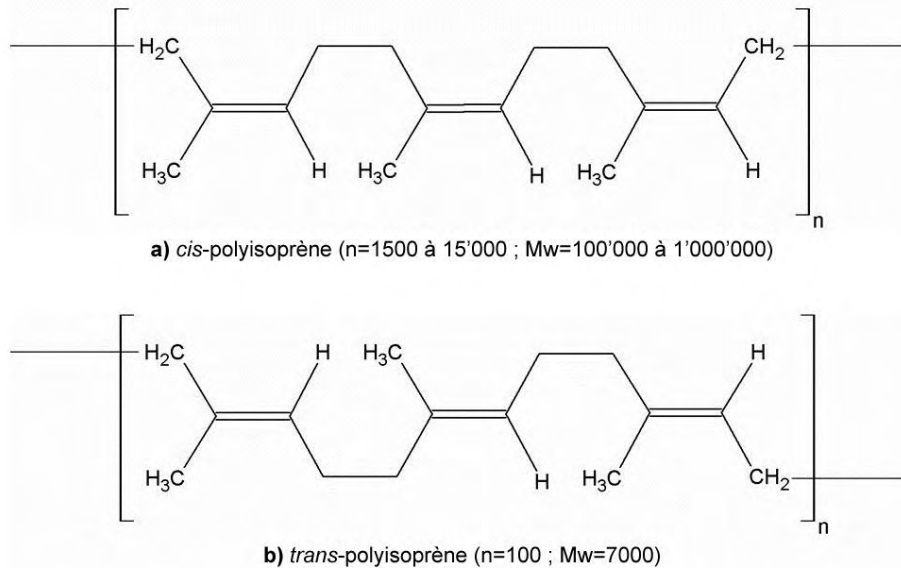


Figure 16 : Isomères *cis* et *trans* du caoutchouc naturel

Le polyisoprène peut aussi être produit par synthèse chimique de l'isoprène qui est notamment obtenu à partir du craquage thermique du naphta³⁰. La structure finale peut être un mélange des configurations *cis*, *trans* et *vinyl*. La proportion de configuration *trans* peut être augmentée afin d'atteindre une température de transition vitreuse (T_g) plus élevée. Comme la température de transition vitreuse est positivement liée à la traction, cette augmentation est intéressante pour la composition de la bande de roulement.

Les propriétés du caoutchouc naturel peuvent être améliorées par des modifications chimiques (Klingensmith et Rodgers, 2004). Par exemple, le caoutchouc naturel enrichi à l'huile³¹ présente des propriétés efficaces d'adhérence sur la glace et de traction sur la neige. Il est donc un bon candidat pour entrer dans la fabrication des bandes de roulement. Plusieurs méthodes de fabrication du caoutchouc étendu à l'huile existent comme la co-coagulation du latex avec une émulsion d'huile avant la coagulation, le mixage de l'huile avec le caoutchouc ou le trempage du caoutchouc dans des carters d'huile suivi par un broyage afin de faciliter l'incorporation.

³⁰ Substance liquide, composée d'hydrocarbures, obtenue par distillation du pétrole brut.

³¹ Traduction libre de « oil-extended natural rubber ».

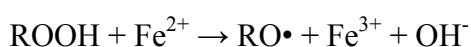
Le copolymère du styrène et du butadiène

Le copolymère du styrène et du butadiène est largement utilisé pour la fabrication de la bande de roulement car il offre de bonnes propriétés de traction et d'anti-dérapage sur sol mouillé tout en conservant une bonne résistance à l'abrasion (Rodgers et Waddell, 2005b). Le copolymère du styrène et du butadiène représente environ 65% des polymères synthétiques utilisés dans les pneumatiques.

Le principal procédé de fabrication du copolymère du styrène et du butadiène est la copolymérisation en émulsion. Il s'agit de la méthode la plus efficace mise au point pour la production de caoutchouc synthétique à des fins générales qui représente toujours le principal procédé en usage aujourd'hui (Quirk et Gomochak Pickel, 2005). La première synthèse de ce copolymère a été réalisée par les laboratoires Bayer en 1929 (Threadingham *et al.*, 2000). La température du procédé original de fabrication était de 50°C, permettant l'utilisation de persulfate de potassium comme activateur. Le linoléate de sodium servait d'émulsifiant et agissait également comme agent de transfert de chaîne. Le taux de styrène contenu dans le polymère atteignait environ 30% du poids moléculaire. Plusieurs améliorations ont été apportées au procédé, par exemple en remplaçant l'émulsifiant et l'activateur. En 1947, l'emploi d'un nouveau système d'initiation redox permit de réduire la température de fabrication de 45°C à 5°C. Le polymère résultant était beaucoup plus facile à traiter. En 2003, essentiellement le même « processus de polymérisation à froid » était en cours d'utilisation. Grâce à son excellent bilan « coûts-performances de traitement » le copolymère du styrène et du butadiène produit par émulsion a encore (après plus de 50 ans) une part de marché beaucoup plus vaste que n'importe quel autre polymère synthétique (Threadingham *et al.*, 2000). Toutefois, le procédé de fabrication en solution devient toujours plus important et de plus en plus utilisé par les manufacturiers du pneumatique. De nouveaux dérivés du copolymère du styrène et du butadiène produit par émulsion sont actuellement introduits sur le marché afin de contrecarrer cette tendance.

Le processus simplifié du mécanisme de synthèse du copolymère du styrène et du butadiène en émulsion (pour une polymérisation à froid) est décrit ci-après (Threadingham *et al.*, 2000) :

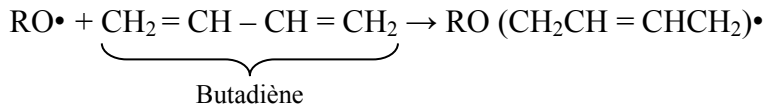
- *Production de radicaux libres (amorçage)*



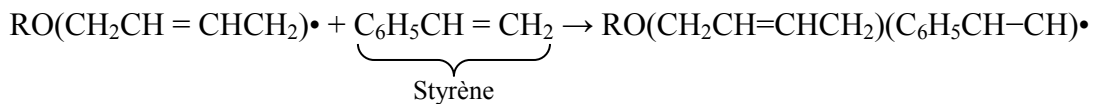
Plusieurs systèmes ont été proposés pour initier la production de radicaux libres. Par exemple, pour une émulsion à haute température (40-60°C), les radicaux libres

peuvent être formés par la décomposition du persulfate de potassium. Pour une émulsion à basse température, le formaldéhyde sulfoxylate de sodium est largement utilisé.

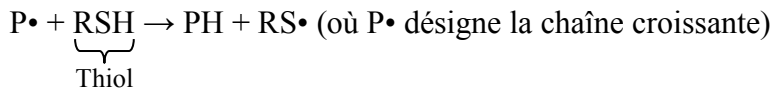
- *Initiation*



- *Propagation*

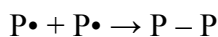


- *Transfert de chaîne*



Un agent de transfert de chaîne est ajouté dans le réacteur afin de réguler la masse molaire du polymère. Etant donné que sa concentration contrôle la masse molaire du polymère produit à chaque instant, son taux doit être ajusté à la vitesse de polymérisation. Cela est souvent réalisé par l'ajout progressif de l'agent dans le réacteur.

- *Terminaison par combinaison*



La réaction est généralement stoppée entre les 60 et 80% de conversion, selon les propriétés requises du polymère. Des composés sont utilisés dans le but de piéger les radicaux libres et d'éliminer l'excès d'activateur toujours présent à la fin de la polymérisation.

Etant donné le mode de polymérisation (radical libre), le copolymère du styrène et du butadiène produit par émulsion est un copolymère statistique. L'alternance du butadiène et du styrène est donc aléatoire. Le monomère du butadiène est généralement compris entre 60 et 84%. Sur la **Figure 17**, le nombre de répétition des monomères est représenté par les lettres m et n, respectivement pour le butadiène et le styrène. Le taux de styrène contenu dans le polymère dépend du ratio styrène/butadiène des matières premières.

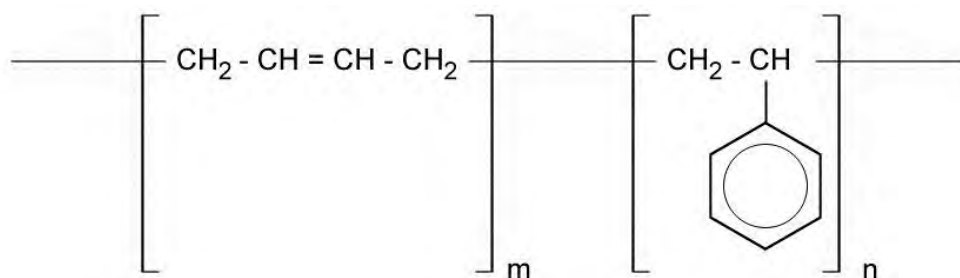


Figure 17 : Illustration du copolymère du butadiène et du styrène, m=nombre de répétitions du butadiène ; n=nombre de répétitions du styrène (Petitet et Barquins, 2008)

Le monomère du butadiène, tel qu'il est incorporé dans la chaîne du polymère (à gauche sur la **Figure 17**), peut former les configurations de liaisons suivantes : *cis*, *trans* et *vinyl*, illustrées sur la **Figure 18**.

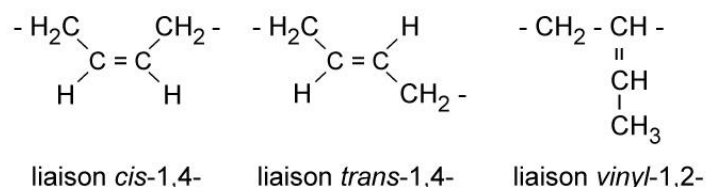


Figure 18 : Illustration des différentes configurations de liaisons du butadiène (Threadingham *et al.*, 2000)

Les proportions respectives de chacune de ces configurations peuvent être contrôlées par la température de la réaction :

Température de la réaction	cis-1,4-	trans-1,4-	vinly-1,2-
5°C	8	69	23
50°C	15	58	27

Tableau 7 : Proportion des différentes configurations de liaison en fonction de la température de polymérisation (Threadingham *et al.*, 2000)

La température de transition vitreuse (T_g) d'un copolymère du styrène et du butadiène produit par émulsion est contrôlée par la quantité de styrène (Colvin, 2004). La teneur en styrène joue ainsi un rôle sur les propriétés du polymère obtenu.

Le polybutadiène

Le polybutadiène est fréquemment utilisé pour la fabrication de la bande de roulement car il offre notamment une bonne résistance à l'abrasion et assure une résistance à la propagation d'une coupure (Rodgers et Waddell, 2005b). Ses performances sont néanmoins étroitement liées à sa microstructure qui dépend des taux des différentes configurations de liaisons (*cis*, *trans* et *vinyl*, **Figure 18** page 66). Par exemple, une teneur élevée en configurations *cis* lui confère une excellente résistance à l'usure et à la fatigue ainsi que des propriétés de résilience (Rodgers *et al.*, 2004) alors qu'une teneur élevée en configurations *vinyl* augmente les propriétés de traction et d'anti-dérapiage sur sol mouillé (Rodgers et Waddell, 2005b). Toutefois, le polybutadiène est difficile à fabriquer en usine, particulièrement dans les opérations de broyage. D'autre part, il ne présente pas l'excellente adhésivité du caoutchouc naturel, ce qui rend le processus de construction du pneumatique plus difficile.

Le polybutadiène peut être produit suivant divers processus de fabrication : « par émulsion » ou « en solution » par exemple. Toutefois, la synthèse par émulsion engendre un polybutadiène avec notamment une température de transition vitreuse relativement haute, raison pour laquelle le polybutadiène ainsi produit n'est que rarement utilisé pour la fabrication des pneumatiques. Le procédé en solution est le plus courant et fait intervenir différents mécanismes de synthèse, comme la polymérisation anionique ou la polymérisation de coordination. Puisque chaque mécanisme agit sur la microstructure du polymère par son influence sur les taux de configurations des liaisons, le choix s'effectue selon les performances désirées du polymère.

La polymérisation Ziegler-Natta (polymérisation du type coordination), est la méthode la plus répandue pour l'obtention du polybutadiène à des fins d'utilisation pour la bande de roulement car celui-ci présente une très forte configuration *cis* (Threadingham *et al.*, 2000). La polymérisation Ziegler-Natta met en jeu des catalyseurs préparés à partir de composés de métaux de transition (comme un sel) et d'un alkyl d'aluminium (Colvin, 2004) ou d'un alkyl métallique (Quirk et Gomochak Pickel, 2005). Ces polymérisations sont généralement développées pour un polymère spécifique et des changements, même infimes, dans le système de catalyseurs peuvent avoir des effets imprévisibles sur la macro et la micro structure du

polymère. La première synthèse du polybutadiène par une polymérisation Ziegler-Natta a été réalisée par la firme Phillips Petroleum en 1956 en utilisant des catalyseurs de titane (Threadingham *et al.*, 2000). Le développement d'autres systèmes de catalyseurs a permis d'améliorer les propriétés du produit et les procédés de fabrication.

La réaction d'un composé de métal de transition avec un alkyl d'aluminium en présence de butadiène peut conduire à la formation d'un complexe syn- ou anti- π -allyle, illustré sur la **Figure 19**. Le complexe anti- π -allyle est en équilibre avec les complexes syn- et le complexe sigma, où le métal est directement lié à un des atomes de carbone. Le complexe sigma se coordonne avec un autre monomère de butadiène pour former une nouvelle liaison carbone-carbone. La microstructure du polymère est fixée par cette réaction. Si le complexe original est anti-, une liaison *cis* sera formée, réciproquement *trans* pour un complexe original syn-. Les liants et les solvants jouent un rôle majeur en déterminant le taux et la microstructure du polymère en complexant avec le métal et en affectant les divers équilibres.

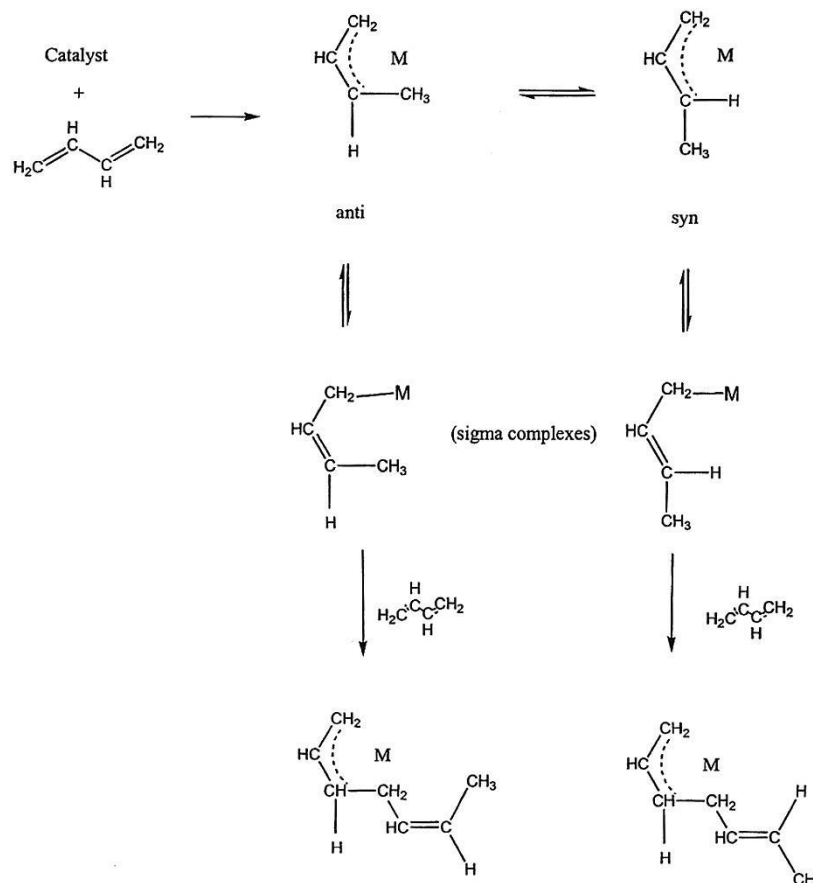


Figure 19 : Mécanisme de polymérisation du butadiène avec un catalyseur Ziegler-Natta (Colvin, 2004)

Même si le système de catalyseurs utilisé est identique, le polybutadiène à forte teneur en configuration *cis* peut présenter des variations significatives au niveau de la masse molaire, de la distribution de celle-ci et du degré de ramification. C'est pourquoi il est difficile de tirer des conclusions sur les préférences des systèmes de catalyseurs. Dans l'ensemble, les polymères catalysés avec du nickel, présentant une large distribution de la masse molaire et un taux de ramifications légèrement plus élevé, sont plus faciles à produire (meilleur comportement au broyage et à l'extrusion) mais leurs propriétés de traction et de résistance à la fatigue sont inférieures. A l'inverse, les polymères catalysés avec du titane, avec leur faible taux de ramification et une distribution modérée de la masse molaire, sont plus difficile à traiter mais présentent de meilleures propriétés au niveau de la traction et de la résistance à la fatigue. Il existe encore plusieurs systèmes de catalyseurs, dont font partie les systèmes au cobalt et au néodyme.

4.1.3 Les matières de charge

Les matières de charge sont ajoutées à la formulation du caoutchouc pour renforcer ses propriétés comme la résistance à l'abrasion et à la tension (Rodgers et Waddell, 2005b). Elles permettent également de diminuer les coûts du matériau et constituent une barrière anti-UV et un antioxydant (Petitet et Barquins, 2008). Leur capacité à interagir avec la matrice polymérique leur attribue un caractère plus ou moins renforçant pour le mélange final ; cette caractéristique permet de distinguer principalement deux catégories (Mangaraj, 2002) :

- Les charges renforçantes : le noir de carbone et la silice (et les silicates)
- Les charges de dilution : le talc, la craie, le carbonate de calcium, etc.

Le noir de carbone et la silice, qui offrent des effets de renforcement importants, sont abondamment utilisés et sont détaillés ci-après. Alors que le noir de carbone interagit spontanément avec le polymère, il convient notamment de recourir à des agents de couplage pour que la silice puisse interagir avec le polymère à des fins de renforcement (Leblanc, 2002). D'autres composés, moins communément utilisés, peuvent aussi être ajoutés aux polymères pour renforcer leurs propriétés. Par exemple, Rios *et al.* (2001) ont montré que l'ajout de fibres de verre, de fibres de carbone ou de sable à des composés de caoutchoucs comme charges renforçantes supplémentaires améliorerait les propriétés de la bande de roulement. L'addition de courtes fibres d'aramide augmente les propriétés de traction et diminue la résistance au roulement de la bande de roulement (Kashani, 2009).

Le noir de carbone

La technologie du noir de carbone est aussi complexe que la science des polymères (Rodgers et Waddell, 2005b) et ne sera que brièvement décrite dans ce travail. Le noir de carbone est produit par une combustion incomplète de substances organiques, typiquement des huiles aromatiques (huiles résiduelles lourdes extraites du fond des « craqueurs » catalytiques des raffineries de pétrole) ou du gaz naturel (Wampler *et al.*, 2004). Une immense variété de noir de carbone est disponible sur le marché et chaque type confère des propriétés spécifiques au composé auquel il est ajouté. Les manufacturiers du pneumatique doivent ainsi minutieusement choisir le noir de carbone qui répondra aux exigences souhaitées pour le développement du produit. Un pneumatique contient généralement entre 30-35% de noir de carbone de plusieurs types (Wampler *et al.*, 2004).

Il existe plusieurs définitions liées à la technologie du noir de carbone. Les plus importantes sont (Wampler *et al.*, 2004) :

Noir de carbone : matériau composé essentiellement de carbone élémentaire sous forme de particules quasi sphériques fusionnées en agrégats, obtenues par la combustion incomplète ou la décomposition thermique d'hydrocarbures.

Particule de noir de carbone : constituant sphéroïdal (non discret) d'un agrégat de noir de carbone (**Figure 20**). Le diamètre de la particule peut varier de moins de 20 nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Agrégat de noir de carbone : entité rigide colloïdale (discrète) de particules coalisées ; la plus petite unité de noir de carbone qui peut se disperser (**Figure 20**). La taille des agrégats peut varier d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres.

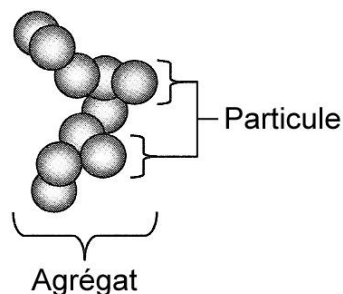


Figure 20 : Illustration d'un agrégat de noir de carbone (Wampler *et al.*, 2004)

Les caractéristiques principales du noir de carbone sont: la taille et la surface des particules, la morphologie des agrégats (taille et forme) et l'activité de surface (groupe chimique fonctionnel comme un carboxyle présent à la surface). Ces caractéristiques influencent les propriétés du composé de caoutchouc. En particulier, une augmentation de la taille des agrégats améliore la résistance à la fatigue et la réduction de la taille des particules augmente la résistance à l'abrasion et à la tension ainsi que l'hystérèse (Rodgers et Waddell, 2005b). En ce qui concerne la bande de roulement, Rodgers et Waddell (2005b) citent une étude de Hess et Klamp (Hess et Klamp, 1983) qui ont évalué l'impact de différents types de noir de carbone sur les performances de celle-ci. La plupart des propriétés de la bande de roulement varient suivant le noir de carbone employé dans la formulation.

La silice

La silice, à des fins d'utilisation comme charges renforçantes, est produite par précipitation à partir d'une solution de silicate de sodium et d'un acide minéral (généralement de l'acide sulfurique) tous deux dosés dans une cuve agitée remplie d'eau (Meon *et al.*, 2004). Les particules primaires sont d'abord formées dans le réacteur, puis ces particules réagissent entre elles pour former des agrégats via des liaisons siloxanes (**Figure 21**). Durant le processus, ces agrégats forment des composés plus grands (agglomérats) via des liaisons hydrogènes ou des interactions de van der Waals, qui sont bien plus faibles que les liaisons siloxanes. Un état d'équilibre, qui dépend des conditions du procédé de fabrication, est ensuite atteint entre les agrégats et les agglomérats (**Figure 21**). Le précipité est ensuite filtré, lavé puis séché.

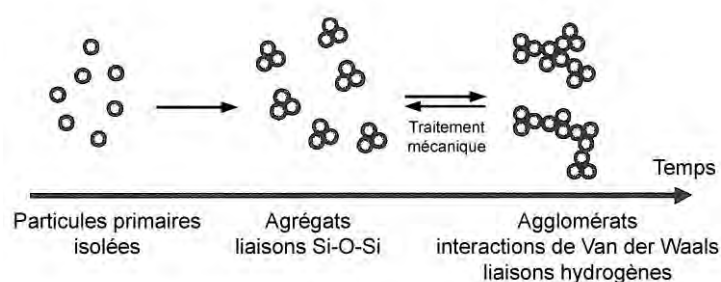


Figure 21 : Formation de la silice
(Meon *et al.*, 2004)

Un désavantage de la silice est la présence de groupes hydroxyles à sa surface (Mangaraj, 2002). Ces groupes entraînent de fortes interactions entre les agglomérats et l'adsorption des composés polaires présents dans le mélange par des liaisons hydrogènes. La dispersion de la silice dans le composé de caoutchouc et son interaction avec le polymère sont ainsi fortement diminuées. Pour contrer ce phénomène, un agent de couplage de type silane est nécessaire,

tels que le bis-(3-(triéthoxysilyl)-propyl)-tétrasilane, abrégé TESPT (Choi, 2001a) ou le 3-benzothiazolthio-1-propyltriéthoxysilane, abrégé Silane-M (Peng *et al.*, 2009). Choi a également montré que l'ajout de copolymère de l'acrylonitrile et du butadiène (Choi, 2001b) ou de polybutadiène liquide (Choi, 2001c) permet également d'améliorer la dispersion de la silice.

Suivant le procédé et les paramètres de fabrication, les silices obtenues peuvent être classées selon leur capacité de dispersion dans l'une des catégories suivantes : standard, facilement dispersable ou hautement dispersable. La capacité de dispersion des silices est un des facteurs le plus important pour la formulation des caoutchoucs. La technologie des silanes comme agent de couplage à la silice s'est fortement développée depuis 1992 quand Michelin a commercialisé son pneumatique « Pneu Vert » dont la principale charge est une silice hautement dispersable modifiée avec un silane présentant un groupement fonctionnel de soufre (Meon *et al.*, 2004).

L'addition de silice à un composé de caoutchouc améliore la résistance à la déchirure, réduit l'accumulation de chaleur et augmente l'adhésion des composés dans un produit multi-composants comme les pneumatiques (Rodgers et Waddell, 2005b). Un autre avantage de la silice dans la formulation des pneumatiques est l'amélioration simultanée de la résistance au roulement et des propriétés de traction (Seo *et al.*, 2008).

4.1.4 Les composés des systèmes de protection

Les polymères comme le caoutchouc naturel (NR), le copolymère du styrène et du butadiène (SBR) ainsi que le polybutadiène (BR) présentent tous une chaîne principale insaturée (cf. **Tableau 6** page 57). Bien que cette insaturation joue un rôle important pour la viscoélasticité du polymère, la présence de doubles liaisons carbone-carbone rend le polymère vulnérable à des attaques par l'oxygène, l'ozone et des dégradations thermiques (Rodgers et Waddell, 2005b). L'oxydation des polymères est accélérée par un certain nombre de facteurs comme la chaleur, la contamination de métaux lourds, la lumière, l'humidité, l'oxygène et l'ozone. Trois paramètres peuvent être optimisés pour augmenter la résistance à la dégradation : le type de polymère, le système de vulcanisation et le système d'antidégradants.

Le système d'antidégradants comprend les antioxydants (ayant ou non des propriétés de décoloration), les antiozonants et les cires. Les antioxydants sans propriétés de décoloration sont subdivisés en quatre groupes : les phosphites, les phénols entravés, les bisphénols entravés et les hydroquinones. Les antioxydants avec propriétés de décoloration sont divisés

en deux groupes : les dihydroquinoléines polymérisées et les diphenylamines. Les antiozonants sont partagés en trois catégories générales : les dialkyl-PPDs, les alkyl-aryle-PPDs et les diaryle-PPDs. Seules les paraphénylènediamines (PPDs) sont largement utilisées. Les cires sont des matériaux utilisés pour améliorer la protection contre l'ozone et sont distribuées en deux catégories : les cires microcristallines et les cires de paraffine.

La sélection des antidégradants est basée sur un certain nombre de critères comme la volatilité, la solubilité, la stabilité chimique et la concentration. Par exemple, l'efficacité d'un antiozonant est notamment contrôlée par sa solubilité. Il ne doit pas être soluble dans l'eau ou dans certains solvants afin d'éviter une extraction du caoutchouc mais il doit être suffisamment soluble pour migrer à la surface du caoutchouc afin de le protéger.

4.1.5 Les composés du système de vulcanisation

La grande majorité des composés en caoutchouc, tels les pneumatiques, n'existeraient pas sans l'étape de vulcanisation. Celle-ci peut être décrite comme le processus chimique de traitement d'un polymère afin de réduire sa plasticité, sa viscosité et sa sensibilité à la chaleur et au froid et lui conférer des propriétés d'élasticité, de résistance et de stabilité (Ignatz-Hoover et To, 2004). Ce processus chimique convertit le polymère thermoplastique en un réseau moléculaire élastique tridimensionnel. La vulcanisation augmente la force rétractile et réduit la quantité de déformation permanente qui perdure après l'élimination de la force de déformation par la génération de liaisons chimiques entre les molécules à divers points le long de la chaîne (réticulations) comme illustré sur la **Figure 22** (Coran, 2005) :

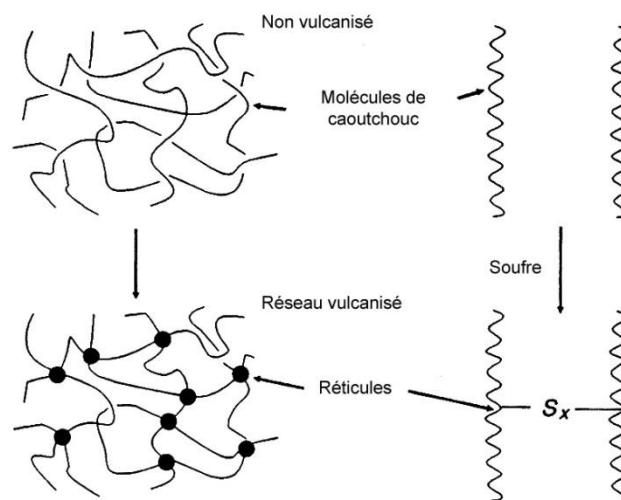


Figure 22 : Illustration de la formation d'un réseau moléculaire réticulé (Coran, 2005)

La réticulation peut être formée par un groupe d'atomes de soufre, un atome de soufre seul, une liaison carbone-carbone, un radical organique polyvalent, un ensemble ionique ou par un ion métallique polyvalent (Coran, 2005). Le processus est généralement réalisé dans un moule sous pression en chauffant le caoutchouc mélangé aux composés du système de vulcanisation.

Un système de vulcanisation est formé de trois constituants : les activateurs, les agents de vulcanisation et les accélérateurs (Rodgers et Waddell, 2005b). En général, le système des activateurs comprend l'oxyde de zinc et l'acide stéarique. Ensemble, ils forment un sel qui crée ensuite des complexes avec les accélérateurs et des produits de réaction formés entre les accélérateurs et le soufre (Coran, 2005). Le soufre, le soufre insoluble et les peroxydes sont trois agents de vulcanisation largement utilisés. Comme le soufre est soluble dans le caoutchouc à partir d'une certaine concentration, le soufre insoluble doit être utilisé afin d'éviter une migration à la surface du composé. Les accélérateurs sont des produits qui permettent d'augmenter la densité et la vitesse de formation des réticulations. Ils peuvent être classés suivant la vitesse de vulcanisation qu'ils induisent (ultra, semi-ultra, rapide, moyen, lent) ou suivant leur composition chimique qui comprend huit groupes : les aldéhydeamines, les sulfénamides, les thiourées, les dithiocarbamates, les guanidines, les thiurames, les thiazoles et les xanthates.

Les facteurs qui influencent la sélection du système de vulcanisation incluent notamment le type de polymère, la quantité et le type d'oxyde de zinc et de l'acide gras, la vitesse de vulcanisation et la résistance à la fatigue requise.

4.1.6 Les matériaux à but spécifique

Les matériaux à but spécifique comprennent des aides à la transformation, des résines et des agents colorants (par exemple le dioxyde de titane) (Rodgers et Waddell, 2005b). Les huiles font partie des aides à la transformation et sont classées en trois groupes : les aromatiques, les naphthéniques et les paraffiniques. La sélection des huiles pour la formulation dépend du type de polymère. Pour les pneumatiques qui contiennent du caoutchouc naturel, du styrène-butadiène et du polybutadiène, les huiles aromatiques sont recommandées. Les plastifiants, qui incluent les esters, les résines de pin et les polyéthylènes à faible poids moléculaire, aident essentiellement à produire des composés plus durs et plus résistants à la chaleur et à donner une bonne dispersion aux matières de charge. Ils améliorent également certaines propriétés comme la résistance à la fatigue et l'adhésion entre les différents composants. Les peptisants servent à supprimer les radicaux libres formés durant le broyage initial des polymères afin

d'éviter les recombinaisons du polymère et ainsi indirectement réduire la viscosité du mélange. Cette réduction permet l'incorporation des différents composés qui entrent dans la formulation. Les résines ont été classées en hydrocarbures, en résines de pétrole et en résines phénoliques (Rodgers et Waddell, 2005b). Diverses propriétés du mélange caoutchouteux sont améliorées grâce à l'addition de résines qui augmentent par exemple la dispersion des charges renforçantes et diminuent la viscosité du mélange.

4.2 Analyse de la bande de roulement

4.2.1 Introduction

La bande de roulement est un matériau composite complexe qui a été vulcanisé. La nature de l'échantillon d'intérêt de cette recherche rend ainsi difficile son analyse comme Gunasekaran *et al.* (2007) le soulignent : « Avec le nombre sans cesse croissant et la variété des substituts de caoutchouc et matières synthétiques à usage spécial incorporés seuls ou en mélanges dans les produits manufacturés, le problème face à l'analyste en caoutchouc est devenu plus complexe et bien au-delà de la portée des méthodes chimiques classiques »³².

La norme ASTM D297-93 (2006a) détaille toutes les procédures pour l'analyse qualitative et quantitative de la composition d'un produit de caoutchouc de la classe R (i.e. squelette polymérique présentant une chaîne carbonée principale insaturée). La première partie de cette norme est dédiée aux méthodes générales pour la détermination d'une partie ou de tous les constituants majoritaires d'un produit en caoutchouc. La deuxième partie de cette norme couvre quant à elle la détermination de polymères spécifiques présents dans un produit en caoutchouc. Pour chaque type de composé (e.g. le soufre, les charges renforçantes, les huiles, les polymères), toutes les étapes pour en déterminer le pourcentage contenu dans l'échantillon sont décrites. Ces procédures sont longues, fastidieuses et nécessitent plusieurs milligrammes à grammes d'échantillon. Par exemple pour la seule estimation du pourcentage du styrène contenu dans un copolymère de styrène-butadiène, au minimum une vingtaine d'étapes sont nécessaires, comptabilisant plusieurs jours de travail.

Comme le spécifie Loadman (1998) pour l'analyse d'un produit en caoutchouc : « Il faudrait toujours garder à l'esprit que le coût de l'identification et la quantification de chaque

³² Traduction libre de «With the ever-growing number and variety of rubber substitutes and special-purpose synthetics incorporated in manufactured goods either singly or as blends, the problem facing the rubber analyst has become increasingly complex and well beyond the scope of conventional chemical methods » Gunasekaran *et al.* (2007).

composant d'un produit est extrêmement élevé aussi bien au niveau du nombre d'heures de travail que de la gamme des équipements requis »³³. Etant donné que le but de la présente recherche est d'analyser plusieurs dizaines d'échantillons de sources différentes, la caractérisation complète de chaque échantillon est ainsi difficilement réalisable. De plus, les traces de pneumatiques sont prévues d'être en quantité inférieure au milligramme, rendant impossible la mise en œuvre des procédures décrites dans la norme ASTM D297-93 (2006a).

Etant moins coûteuses en temps et en quantité d'échantillon, les méthodes instrumentales sont préférables pour analyser des traces et un nombre d'échantillons conséquent. Plusieurs méthodes sont applicables pour l'analyse des polymères et le choix d'une technique analytique pour l'analyse d'un échantillon dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont la nature et la quantité d'échantillon à disposition ainsi que le but poursuivi par l'analyste. Le choix de la méthode la plus appropriée se base en effet en premier lieu sur le type d'information recherché. Par exemple, pour les matériaux à base de polymères dont la bande de roulement fait partie, le but poursuivi peut être : l'identification du polymère et de ses composants, le suivi de la polymérisation, la caractérisation des propriétés structurales, l'étude des processus de dégradation, la détermination du poids moléculaire, l'étude de la surface ou la compréhension de son comportement viscoélastique.

De nombreuses revues de la littérature (Smith *et al.*, 1993; Smith *et al.*, 1995; Smith *et al.*, 1997; Smith *et al.*, 1999) présentent les avancées des techniques communément utilisées pour l'analyse des polymères synthétiques et des caoutchoucs. La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire, les analyses thermiques, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman et la spectrométrie de fluorescence X sont des techniques utilisées pour l'analyse de polymères. Le principe de ces méthodes instrumentales ainsi que leurs avantages et inconvénients plus spécifiquement liés à l'analyse des polymères entrant dans la fabrication des bandes de roulement sont détaillés ci-après.

³³ Traduction libre de « One point which should always be borne in mind is that the cost of identifying and quantifying every component in a product is exceedingly high in both work hours and range of equipment required » Loadman (1998).

4.2.2 Les différentes techniques instrumentales

4.2.2.1 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode reconnue pour l'analyse des polymères, permettant de nombreuses applications (Mandal *et al.*, 2006) allant de la caractérisation du polymère (Chalmers et Overall, 1999; Chalmers *et al.*, 2002) au contrôle de qualité et du processus de polymérisation (Lachenal, 1995; Workman *et al.*, 2001; 2003; 2005, 2007; 2009). Les applications aux polymères et les différentes techniques sont nombreuses et sont regroupées dans les revues de la littérature (McKelvy *et al.*, 1996; McKelvy *et al.*, 1998; Bhargava *et al.*, 2003).

La spectroscopie infrarouge est basée sur les vibrations des atomes d'une molécule (Stuart, 2002). Un spectre infrarouge est obtenu en acheminant des radiations infrarouges sur l'échantillon et en déterminant quelle fraction du faisceau incident est absorbée à une énergie particulière. Cette absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques de l'échantillon (Rouessac et Rouessac, 2000). Ainsi, l'énergie associée à chaque pic d'un spectre d'absorption correspond à la fréquence de vibration d'une partie de la molécule de l'échantillon (Stuart, 2002). Il existe principalement deux méthodes pour l'obtention d'un spectre infrarouge : la transmission et la réflexion.

La méthode infrarouge la plus utilisée est la transmission. L'emploi d'un microscope couplé au spectromètre a permis d'étendre les possibilités d'utilisation de cette méthode dans le domaine des traces. Toutefois, cette technique nécessite que l'échantillon soit sous la forme d'un mince film (de l'ordre de 5 à 10 μm) afin que le faisceau infrarouge puisse le traverser. Cela est ordinairement effectué en écrasant l'échantillon, par exemple dans une presse hydraulique. Un autre moyen consiste à dissoudre l'échantillon dans un solvant volatil et de déposer la solution sur un support spécifique afin d'obtenir un mince film par évaporation du solvant (Stuart, 2002). Toutefois ces techniques de préparation ne sont pas appropriées pour les élastomères vulcanisés, comme les pneumatiques, qui ne s'écrasent pas et ne se dissolvent que très difficilement (Cox et Ellis, 1964; Fernández-Berridi *et al.*, 2006). Un autre procédé consiste à couper de fines lamelles d'échantillon à l'aide par exemple d'un microtome. Pour des échantillons vulcanisés, cette technique de préparation n'est toutefois réalisable que si l'échantillon atteint une température inférieure à sa température de transition vitreuse (T_g). Cela est possible grâce à l'emploi d'un microtome spécialement conçu pour être utilisé avec de l'azote liquide. Loadman (1998) décrit l'instrumentation ainsi que la procédure nécessaires

pour l'obtention de fines sections de composés en caoutchoucs. Toutefois, mêmes si de fines lamelles peuvent être obtenues, les charges renforçantes, comme le noir de carbone, interfèrent en absorbant des quantités substantielles d'énergie dans la gamme complète du spectre, tandis que les charges minérales superposent leurs spectres sur celui du polymère ou du mélange de polymères (Loadman, 1998). Le polymère doit ainsi être préalablement séparé des charges renforçantes par des procédés d'extraction avant de pouvoir être analysé. Déjà en 1948, Dinsmore et Smith (1948) ont proposé une méthode de préparation des élastomères renforcés au noir de carbone pour une analyse infrarouge. La préparation d'échantillon qu'ils proposent est longue (plusieurs heures) nécessite une quantité non négligeable d'échantillon (plusieurs grammes) et diverses étapes sont indispensables dont l'extraction des charges renforçantes par filtration après une solubilisation de l'élastomère dans divers solvants. Même si le procédé a été amélioré par Clark et Scott (1970), les solvants nécessaires sont aujourd'hui soumis à des réglementations beaucoup plus strictes et sont déconseillés en raison de leur caractère toxique. Une autre méthode de préparation consiste à chauffer l'échantillon de caoutchouc jusqu'à un état semi-liquide dans le but d'en extraire une goutte pour former un film à analyser. Par ce procédé, Gunasekaran *et al.* (2007) ont réussi à analyser des échantillons de caoutchouc vulcanisés. Bien que des différences apparaissent entre les spectres infrarouges des élastomères bruts et des élastomères vulcanisés, le caoutchouc naturel et le copolymère du styrène et du butadiène ont pu être caractérisés. La norme ASTM D3677-10 (2010) détaille toutes les étapes pour l'obtention d'échantillon liquide, l'identification et la quantification des élastomères contenus dans des mélanges par spectroscopie infrarouge.

Une alternative à l'analyse en transmission, qui peut être réalisée à l'aide de différentes méthodes, est de réfléchir la lumière sur la surface de l'échantillon. La réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance), communément appelée ATR, est une de ces techniques. Le principe de l'ATR est de faire subir au faisceau infrarouge plusieurs réflexions à l'interface entre un cristal et l'échantillon à analyser dont les indices de réfraction diffèrent. Le cristal, qui sert d'élément de réflexion interne, présente généralement un indice de réfraction élevé. Celui-ci est appliqué contre l'échantillon à analyser et le faisceau infrarouge, qui pénètre dans le cristal, est réfléchi plusieurs fois à l'interface cristal-échantillon. A chaque réflexion, le faisceau pénètre sur une courte distance dans l'échantillon ce qui provoque les absorptions. Bien que l'ATR soit largement utilisée pour l'analyse des élastomères (Lutz *et al.*, 1994; Guilment et Bokobza, 2001; Shield et Ghebremeskel, 2003; De Falco *et al.*, 2009),

Matheson *et al.* (1994) rapportent que l'emploi de cette technique est défavorable dans le cas des caoutchoucs contenant du noir de carbone car celui-ci cause l'absorption de larges bandes dans la région d'intérêt cachant ainsi l'essentiel de l'information. Sarkissian *et al.* (2004) ont démontré la faible capacité de l'ATR à discriminer des pneumatiques de sources différentes à cause de la présence du noir de carbone. Ces mêmes auteurs ont également testé la méthode DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Il s'agit d'une autre méthode de réflexion qui fait intervenir la diffusion de la lumière par de fines particules. Cette technique nécessite que l'échantillon soit broyé en minuscules particules. Bien que Sarkissian *et al.* (2004) aient réussi à broyer des échantillons de pneumatiques, les résultats obtenus avec la technique DRIFTS étaient encore plus mauvais qu'avec la méthode ATR en terme de répétabilité des spectres et de discrimination entre échantillons de sources différentes.

Un autre domaine de la spectroscopie infrarouge est la spectroscopie photoacoustique (PAS). Pour cette technique, l'échantillon à analyser est placé dans une cellule acoustique et le faisceau infrarouge est dirigé sur l'échantillon. L'échantillon absorbe les radiations, ce qui provoque un échauffement ainsi que des changements vibrationnels au sein de l'échantillon qui peuvent être détectés comme un bruit: *le signal acoustique* (Loadman, 1998). Ce signal est ensuite mathématiquement transformé en un spectre infrarouge. Cette technique ne nécessite pas de préparation d'échantillon (Loadman, 1998). Toutefois, comme pour toutes les autres techniques infrarouges, le noir de carbone pose des problèmes d'interférence en absorbant la quasi-totalité du faisceau infrarouge. Les résultats obtenus par Bignens et Schläpfer (2010) avec cette technique confirment ce problème. Les pneumatiques analysés par cette technique ont pu être classifiés en deux groupes selon la proportion de noir de carbone présente au sein des échantillons. Aucune différence n'a pu être faite au sein de spectres classés dans chacun des deux groupes, démontrant la faible capacité de discrimination de cette technique.

4.2.2.2 La spectroscopie Raman

Les polymères ont largement été étudiés par la spectroscopie Raman. Lyon *et al.* (1998) présentent une revue de la littérature liée à cette technique couvrant de nombreux aspects de la chimie des polymères. Une revue complète sur l'utilisation du Raman à transformée de Fourier pour l'analyse d'une grande variété de matériaux polymériques a été faite par Xue (1997).

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique de la lumière incidente illuminant un matériau (Loadman, 1998). Une petite fraction du faisceau incident est diffusée

inélastiquement à une fréquence différente du reste du faisceau et ce changement est enregistré comme étant le spectre Raman. Ce changement de fréquence est égal à la fréquence d'un des modes de vibration de la molécule irradiée (Stuart, 2002). Les instruments conventionnels consistent en un laser comme source d'illumination de l'échantillon, suivie par une série d'optiques de collection autour de la lumière diffusée. La lumière est ensuite transmise à un monochromateur pour l'analyse spectrale.

Une large variété de spécimens peut être examinée par spectroscopie Raman. Les échantillons analysés ne nécessitent qu'une faible préparation, voire aucune (analyse *in situ*). Cette facilité d'échantillonnage couplée à la sensibilité de la technique aux liaisons carboniques insaturées fait de cette technique un outil idéal pour l'analyse des élastomères (Loadman, 1998). Toutefois le phénomène de la fluorescence est un inconvénient certain qui malgré l'emploi de lasers dans le proche infrarouge, pour réduire son incidence, ne peut pas toujours être éliminé.

Bien que la spectrométrie Raman puisse être directement appliquée sur des échantillons vulcanisés, celle-ci n'est pas adéquate pour l'analyse des pneumatiques. En effet, la bande de roulement contient de hauts taux de noir de carbone (p. ex. 65 phr³⁴) qui pose des problèmes d'analyse en absorbant pratiquement complètement le faisceau du laser, empêchant l'obtention d'un spectre (Jackson *et al.*, 1990; Xue, 1997; Loadman, 1998). L'extraction du noir de carbone est envisageable mais elle s'accompagnerait des problèmes déjà soulevés.

4.2.2.3 La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique courante pour l'obtention d'informations sur la composition élémentaire d'un échantillon (Rouessac et Rouessac, 2000). Pour les matériaux polymériques, la caractérisation de leur composition élémentaire (qualitative et quantitative) est devenue une étape importante. Cela est principalement dû aux nombreuses normes qui régulent les quantités maximales de métaux lourds que ces produits peuvent contenir (Özer *et al.*, 2011).

Le principe de cette méthode consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de particules de grande énergie (de 5 à 60 KeV) dans le but d'arracher des électrons des couches internes des atomes constituant l'échantillon. Il existe principalement deux types de source d'excitation : les tubes à rayons X ou l'excitation par radio-isotopes (Aras et Ataman, 2006). L'atome irradié, qui a perdu un électron, se trouve dans un état excité et doit se stabiliser. Pour ce faire, une réorganisation des électrons des couches supérieures de l'atome se produit quasi

³⁴ phr : part per hundred rubber, partie pour cent en caoutchouc.

instantanément pour ramener ce dernier à son état fondamental. Cette réorganisation des électrons s'accompagne d'une photoluminescence située dans le domaine des rayons X pour réémettre l'excès d'énergie acquise pendant l'excitation (Rouessac et Rouessac, 2000). Le photon X émis est caractérisé par une énergie qui dépend de l'énergie de l'électron éjecté ainsi que de l'énergie de l'électron de remplacement. Etant donné que chaque élément est caractérisé par des couches d'une certaine énergie, l'énergie du photon X émis est caractéristique de l'atome qui a été excité. La différence d'énergie entre deux niveaux augmente graduellement avec le numéro atomique (i.e. la différence est plus grande pour des éléments plus lourds) (Aras et Ataman, 2006). La distribution des énergies de l'ensemble des photons émis est appelé spectre d'énergie et est caractéristique de la composition élémentaire de l'échantillon.

Tout appareillage de spectrométrie de fluorescence X consiste en une source primaire, une chambre d'analyse, qui peut être remplie d'air, mise sous vide ou balayée par un gaz comme l'hélium et un détecteur (Aras et Ataman, 2006). Les spectromètres de fluorescence X sont classés en deux catégories suivant le procédé du détecteur utilisé : à dispersion d'énergie (basé sur l'énergie des photons) ou à dispersion en longueur d'onde (basé sur la longueur d'onde des photons) (Rouessac et Rouessac, 2000).

La spectrométrie de fluorescence X permet d'identifier et de doser tous les éléments du tableau périodique à partir du bore (numéro atomique (Z) = 5) (Rouessac et Rouessac, 2000). Toutefois, la majorité des instruments sont limités dans leur capacité à mesurer précisément les abondances des éléments les plus légers (i.e. $Z < 11$).

Un échantillon solide peut être directement analysé sans préparation préalable. Toutefois, toute hétérogénéité de surface s'accompagne de variations importantes au niveau quantitatif. Une préparation de l'échantillon est ainsi conseillée. Il existe plusieurs techniques à cette fin dont le but est d'obtenir un échantillon lisse en surface. Kump *et al.* (1996) ont analysé par spectrométrie de fluorescence X vingt échantillons de caoutchouc qui ont été préparés sous forme de poudre par pulvérisation dans de l'azote liquide. Ces auteurs ont quantifié les éléments suivants : l'aluminium (Al), le silicium (Si), le soufre (S), le chlore (Cl), le potassium (K), le calcium (Ca), le titane (Ti), le zinc (Zn) et le baryum (Ba) et ont obtenu une incertitude sur les mesures de l'ordre de 5 à 6%.

Il est important de relever que pour une analyse quantitative des éléments dans un échantillon, une étape de calibration de l'appareillage à l'aide de matériaux de référence est primordiale.

Les matériaux de référence doivent présenter une composition élémentaire similaire et une structure chimique très proche des échantillons à analyser pour tenir compte des effets de la matrice (Rouessac et Rouessac, 2000). Miskolczi *et al.* (2008) ont par exemple montré que la présence ou l'absence de phosphore dans des échantillons de pneumatiques influençait les résultats quantitatifs d'autres éléments présents.

Plusieurs études se sont intéressées à l'analyse élémentaire de matériaux en caoutchouc par spectrométrie de fluorescence X (Kump *et al.*, 1996; Mellawati *et al.*, 2001). L'analyse élémentaire des pneumatiques trouve un champ d'application principalement dans le domaine écologique. De nombreux débris ayant un impact écologique ou sur la santé sont retrouvés sur les routes et les pneumatiques font partie des sources à l'origine de ces débris (Kim *et al.*, 1990; Camatini *et al.*, 2001; Kreider *et al.*, 2010; Apeagyei *et al.*, 2011). La composition élémentaire des pneumatiques peut différer d'un producteur à l'autre mais ceux-ci contiennent toutefois toujours du zinc (Zn), du soufre (S), du silicium (Si), du fer (Fe), du magnésium (Mg) et occasionnellement du phosphore (P) ou du fluor (F) (Miskolczi *et al.*, 2008). Le zinc peut être utilisé comme marqueur pour les particules provenant de la bande de roulement des pneumatiques car cet élément ne se retrouve normalement pas dans l'asphalte, contrairement à d'autres composés comme le silicium (Camatini *et al.*, 2001).

La spectrométrie de fluorescence X est donc adaptée à l'analyse de la bande de roulement des pneumatiques. Le principal problème identifié réside dans la quantification des éléments dans les traces de pneumatiques. En effet, plusieurs des éléments présents dans des particules de pneumatiques produites par abrasion (i.e. traces de pneumatique) sont également présents dans l'asphalte ou dans les disques de freins des véhicules. Kreider *et al.* (2010) présentent des images, obtenues par microscopie électronique, de particules de pneumatique produites par abrasion sur de l'asphalte. Les particules sont allongées et des minéraux de la surface de la route sont incrustés dans les porosités de ces particules. Les traces de pneumatiques sont ainsi sujettes à être contaminées par ces autres sources (Camatini *et al.*, 2001), ce qui peut biaiser la quantification des éléments et donc la comparaison entre échantillons de sources différentes.

4.2.2.4 La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique efficace pour l'analyse de la structure des polymères aussi bien pour des échantillons en solution que dans un état solide (Stuart, 2002). Dybowski et Bruch (1996) présentent une revue de la littérature concernant les avancées de la théorie et de l'instrumentation ainsi que différentes utilisations de la RMN, dont l'application aux polymères. Dybowski *et al.* (Dybowski *et al.*, 2002; Dybowski *et al.*, 2004; Dybowski et Bai, 2006) ont également publié des revues de la littérature des utilisations et avancées de la RMN en phase solide, qui traitent notamment de l'application de cette technique aux élastomères.

La RMN est basée sur l'étude de l'interaction entre les noyaux des atomes de certains éléments présents dans l'échantillon étudié et le champ magnétique intense auquel il est soumis (Rouessac et Rouessac, 2000). Les atomes les plus étudiés par RMN sont le ^1H et le ^{13}C .

L'échantillon est placé dans un fort champ magnétique et irradié avec une source de radiations du domaine des radiofréquences. Les noyaux des atomes sont des particules en rotation qui génèrent leur propre champ magnétique. Lorsqu'ils sont placés dans un fort champ magnétique externe, ils peuvent s'aligner parallèlement (en accord) ou antiparallèlement (en opposition) par rapport au champ externe appliqué. La différence d'énergie entre ces deux états est dépendante du rapport magnétogyrique du noyau et de la force du champ magnétique externe. Deux niveaux d'énergie sont ainsi produits et, par absorption d'énergie des radiofréquences, des transitions des niveaux les plus faibles aux niveaux supérieurs peuvent être induites. La fréquence à laquelle cela se produit dépend du champ magnétique ressenti par chaque noyau qui, à son tour, est déterminé par les électrons des liaisons environnantes qui génèrent elles-mêmes d'infimes champs magnétiques. Le champ magnétique subi par chaque noyau dépendra donc de son environnement chimique et ces petites différences fourniront un spectre d'absorption des radios fréquences.

Les spectres de haute résolution sont obtenus à partir d'échantillons en solution dans un solvant. Par exemple, Chen (1962) a quantifié le pourcentage d'isoprène et de butadiène contenus dans des copolymères de ces deux constituants préalablement mis en solution dans du tétrachlorure de carbone. Cela soulève une limitation pour l'étude des pneumatiques qui sont vulcanisés et donc difficilement solubles. Une alternative est l'utilisation de la RMN en phase solide et plusieurs auteurs ont montré le potentiel de cette technique pour l'analyse d'élastomères vulcanisés (Carman, 1979; Fyfe, 1983). Buzaré *et al.* (2001) et Simonutti *et al.*

(1999) ont utilisé la RMN en phase solide pour l'analyse d'élastomères vulcanisés et renforcés avec du noir de carbone ou de la silice. La RMN en phase solide semble donc adéquate pour l'analyse des pneumatiques. De plus celle-ci est rapide et non destructive (Spiess, 2004). L'étude³⁵ menée au BKA en 2000 a d'ailleurs montré le potentiel de la HR-MAS-NMR pour l'analyse et la discrimination des pneumatiques.

4.2.2.5 Les analyses thermiques

Les analyses thermiques regroupent plusieurs techniques basées sur la mesure d'une propriété physique d'un matériau en fonction de la température (Stuart, 2002).

L'analyse thermogravimétrique est la méthode la plus ancienne (Thermogravimetric Analysis - TGA) et les avancées instrumentales ont permis le développement de la thermogravimétrie dérivée (Derivative Thermo Gravimetry - DTG). La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry - DSC) et l'analyse thermique différentielle (Differential Thermal Analysis - DTA) sont des méthodes également largement utilisées.

Les matériaux polymériques sont un des plus grands domaines d'application des analyses thermiques. L'analyse thermique fournit des outils très utiles pour la caractérisation et l'identification pour des composés d'élastomères (Ginic-Markovic *et al.*, 1998). Les processus physiques comme la fusion, la cristallisation, la température de transition vitreuse ainsi que les processus chimiques de polymérisation et de dégradation peuvent être étudiés par ces méthodes. Dollimore et Lerdkanchanaporn (1998) et Vyazovkin (2002, 2004, 2006, 2008, 2010) présentent des revues de la littérature qui couvrent les applications les plus courantes de l'analyse thermique ainsi que les développements récents de la méthode.

Toutes les techniques mesurent une propriété physique en fonction du temps ou de la température. La DSC enregistre l'énergie nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre l'échantillon analysé et un matériau de référence (Stuart, 2002). Les deux spécimens (l'échantillon et la référence) sont soumis à des conditions de température identiques dans un environnement qui est chauffé ou refroidi à un taux contrôlé. Les courbes DSC sont tracées en fonction du temps ou de la température à un taux de chauffage constant. Une modification de la ligne de base résulte d'un changement de la capacité de chaleur de l'échantillon. La DSC peut être utilisée pour mesurer l'enthalpie mise en jeu dans les transitions du polymère. La DTA mesure la différence de température entre l'échantillon et la

³⁵ Travail de diplôme d'ingénieur mené au BKA en 2000, communication personnelle du Dr. Ulrich Simmross du 11.06.2013.

référence et la TGA enregistre la perte de poids de l'échantillon (Loadman, 1998). La DTG mesure en continu la première dérivée de la perte de poids.

Les analyses thermiques peuvent fournir des informations sur le type de polymère en présence et la complexité d'un mélange. La majorité des élastomères subissent une dégradation thermique lorsqu'ils sont chauffés, ce qui produit des composés volatiles. La température du taux maximum de décomposition (T_{max}) de plusieurs élastomères, dont ceux utilisés pour la fabrication de la bande de roulement, sont disponibles dans la littérature (Loadman, 1998). La T_{max} peut être utilisée pour l'identification d'un polymère. Une limitation réside toutefois dans le fait que certains polymères, présentant une stabilité thermique similaire, se décomposent à des températures équivalentes ou proches. L'utilisation seule de la T_{max} pour l'identification d'un polymère n'est donc pas envisageable mais permet de limiter les origines possibles de l'échantillon et de déterminer s'il s'agit d'un polymère seul ou d'un mélange. Sircar et Lamond (1975) ont également démontré que la T_{max} d'un polymère est modifiée en fonction de la présence d'un autre polymère, rendant difficile son identification par la seule détermination de la T_{max} .

Plusieurs auteurs ont analysé, par différentes méthodes thermiques, des élastomères entrant dans la composition de la bande de roulement (Sircar et Lamond, 1973; Brazier et Nickel, 1975; Sircar, 1978; Gelling *et al.*, 1979; Lin *et al.*, 1996; Yang et Roy, 1996; Conesa *et al.*, 1996a; Chen *et al.*, 1997; Chen et Qian, 2002). Ginic-Markovic *et al.* (1998) ont montré la complémentarité des différentes analyses thermiques afin de déterminer la composition de mélanges d'élastomères vulcanisés.

Il ressort de ces études que des échantillons vulcanisés et contenant du noir de carbone ont pu être analysés par ces méthodes même si des différences ont été observées entre des échantillons vulcanisés ou non par certains auteurs. Certains élastomères contenus à l'intérieur de mélanges ont pu être identifiés et la construction d'un modèle cinétique, basé sur la perte de poids de l'échantillon, a permis de déterminer correctement la composition d'échantillons contenant notamment du polyisoprène, du polybutadiène et du copolymère du styrène et du butadiène (Conesa *et al.*, 1996a).

Les analyses thermiques sont ainsi adéquates pour l'analyse d'échantillons de la bande de roulement de pneumatiques. Toutefois, l'un des inconvénients majeurs des analyses thermiques est la préparation de l'échantillon. Afin d'obtenir des résultats répétables, la chaleur transmise à l'échantillon doit être uniforme, ce qui implique que celui-ci doit être

parfaitement adapté à la capsule dans laquelle il est placé. Des méthodes de préparation existent, par exemple la fonte préalable du polymère dans la capsule, ce qui s'avère impossible pour des élastomères vulcanisés. Une solution consiste à découper un disque dont le diamètre mesure environ 1mm de moins que la capsule pour que l'échantillon s'adapte bien au fond de la capsule dans lequel il est placé. Cela implique une quantité non négligeable d'échantillon, au minimum entre 1-5 mg, ce qui ne semble pas compatible avec la quantité à disposition pour l'étude de traces de pneumatiques. De plus, bien que les pourcentages de différents élastomères, contenus dans des mélanges, ont pu être mesurés, les différents additifs ajoutés à la formulation de la composition de la bande de roulement ne peuvent pas être identifiés par ces techniques. Même s'il est attendu que certains pneumatiques de marques et modèles différents puissent être différenciés par la semi-quantification de leur composition majoritaire, une technique permettant en plus la caractérisation et la semi-quantification des composés minoritaires semble plus adaptée.

4.2.2.6 La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse

La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (Py-GC) est une technique largement utilisée pour l'analyse et l'identification des polymères (Barlow *et al.*, 1961; Cox et Ellis, 1964; Groten, 1964; Hu, 1977; Alekseeva, 1980; Hiltz, 2000; Wang, 2004; Jansson *et al.*, 2007). La norme ASTM D297-93 (2006a) recommande la pyrolyse comme technique instrumentale pour l'identification des élastomères.

Les techniques de pyrolyse sont applicables aux polymères pour atteindre plusieurs buts comme l'identification, l'analyse de la composition, la détermination de la structure et l'étude cinétique de la stabilité thermique (Irwin, 1979). Toutefois, l'identification des polymères est rendue difficile lorsque l'échantillon est un produit complexe, comme un mélange de plusieurs polymères, même si certains auteurs comme Alekseeva (1980) ont mis en place des méthodes pour améliorer cette identification. Tsuge (1995) a retracé les différentes améliorations techniques de la pyrolyse, dont le couplage de la Py-GC à un détecteur de spectrométrie de masse (Py-GC/MS). Ce type de détecteur permet de caractériser les composés séparés par la chromatographie et a permis d'étendre l'utilisation de la pyrolyse pour l'identification de composés complexes. La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (Py-GC), à la spectrométrie de masse (Py-MS) ou au couplage des deux (Py-GC/MS) sont toutes considérées comme des méthodes classiques pour la pyrolyse analytique (Blazso, 1997).

Plusieurs revues de la littérature couvrant aussi bien les développements de l'instrumentation que l'emploi de la pyrolyse dans de nombreux domaines sont disponibles (Levy, 1966; Irwin, 1979; Wampler, 1989; Blazso, 1997; Sobeih *et al.*, 2008). Une revue de la littérature couvrant l'utilisation de la pyrolyse pour les polymères synthétiques est fournie par Haken (1998).

La pyrolyse est basée sur l'étude des fragments moléculaires qui résultent de la rupture des liaisons chimiques des molécules d'un matériau par la seule utilisation de l'énergie thermique (Wampler, 2007). L'analyse de ces fragments, appelés *pyrolysats*, fournit des informations sur la nature et l'identité des molécules qui composent le matériau. La production d'une large gamme de petites molécules à partir d'une macromolécule a favorisé l'emploi de la pyrolyse comme technique de préparation étendant l'application d'instruments, prévus pour l'analyse des gaz, aux solides, spécialement pour les matériaux polymériques (Tsuge *et al.*, 2011). Ainsi, la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge couplées à la pyrolyse peuvent être facilement utilisées pour l'analyse de matériaux tels que les polymères synthétiques, les composites ou matériaux industriels complexes (Wampler, 2007). La technique de la pyrolyse permet l'analyse rapide et l'identification de plusieurs élastomères (Erdogan *et al.*, 1991; Hacaloglu et Ersen, 1998) ainsi que la quantification dans des mélanges (Lattimer *et al.*, 1985; Lee *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008).

Plusieurs auteurs ont analysé par Py-GC ou Py-GC/MS des élastomères entrant dans la composition de la bande de roulement (Galin-Vacherot *et al.*, 1969; Galin-Vacherot, 1971; Krishen, 1972; Krishen et Tucker, 1974; Chien et Kiang, 1979; Xigao et Huiming, 1981; Savoca *et al.*, 1985; Hausler *et al.*, 1988; Groves *et al.*, 1991; Cataldo, 1998; Choi, 1999, 2000, 2001a, 2001d, 2001e; Chen et Qian, 2002; Choi, 2002; Yang *et al.*, 2008). Ces études ont démontré la possibilité d'identifier les élastomères présents, seuls ou en mélange, dans un échantillon grâce à l'étude des pyrolysats produits, et ce même lorsque l'échantillon était vulcanisé. Les pyrolysats et leur quantité dépendent notamment de la structure de l'élastomère analysé. Par exemple, le polybutadiène, suivant sa structure (cis-1,4-, trans-1,4-, vinyl-1,2-), ne produit pas les mêmes fragments ou les mêmes pourcentage de fragments lorsqu'il est pyrolysé (Choi, 2001e).

Galin-Vacherot *et al.* (1969) ont analysé par Py-GC/MS des polyisoprènes obtenus par catalyse Ziegler-Natta. Ils ont pu démontrer que les enchaînements 3,4- conduisent à la formation d'un isomère du dipentène. Galin-Vacherot (1971) a étudié les produits de dégradation du polyisoprène par Py-GC dans le but de corrélérer ceux-ci avec la microstructure

du polymère. L'isoprène, le dipentène et le diméthyl-2,4-vinyl-4-cyclohexène (DMVC) sont les trois produits de pyrolyse principaux du polyisoprène et la quantité de dipentène est corrélée à la teneur en configurations 1,4- du polyisoprène. Plusieurs auteurs se sont intéressés aux mécanismes de formation du dipentène, notamment Groves *et al.* (1991), Cataldo (1998) et Chen et Qian (2002). Tous s'accordent sur le fait que la température de pyrolyse et la taille de l'échantillon ont une influence sur la quantité de dipentène produit mais les différentes études divergent quant au mécanisme mis en jeu pour le générer. Groves *et al.* (1991) proposent une recombinaison du monomère (isoprène) via une réaction Diels-Alder pour la formation du dipentène alors que Chen et Qian (2002) expliquent cette formation par une scission beta.

Krishen (1972) a déterminé quantitativement par Py-GC le pourcentage de caoutchouc naturel, de styrène-butadiène et de polybutadiène dans des composés vulcanisés. Cet auteur a également montré que le noir de carbone et autres additifs n'empêchent pas l'identification des élastomères. Toutefois, même si l'identification des élastomères en présence des charges renforçantes est possible, Choi (2000) a démontré que la compatibilité de certains élastomères avec le noir de carbone et la silice a une influence sur le mécanisme de scission lors de la pyrolyse et ainsi sur la quantité des composés produits. Choi a également démontré que l'ajout de silane, comme agent de couplage, affecte la quantité de certains composés produits par pyrolyse du SBR (Choi, 2001a). Ces constatations encouragent l'emploi de la pyrolyse pour l'étude de la bande de roulement des pneumatiques dans un but de différenciation puisque la présence des charges renforçantes et des élastomères, qui peuvent varier, vont engendrer des profils de pyrolyse différents aussi bien qualitativement que quantitativement.

Chien et Kiang (1979) ont étudié le polyisoprène par Py-GC/MS. Certains hydrocarbures ont été identifiés et une proposition du mécanisme de formation de la plupart des composés volatiles est décrite par ces auteurs. Xigao et Huiming (1981) et Choi (1999) ont analysé des polyisoprènes vulcanisés par Py-GC/MS, Hausler *et al.* (1988) du *cis*-1,4-polybutadiène vulcanisé par Py-GC et Savoca *et al.* (1985) du caoutchouc naturel vulcanisé par Py-MS dans le but d'étudier le taux de réticulation. Tous ces auteurs ont rapporté que le rapport entre l'intensité de certains pics caractéristiques des produits d'hydrocarbures change en fonction du degré de réticulation. Pour le caoutchouc naturel, Choi (1999) explique ce phénomène par le fait que l'augmentation des points de réticulation diminue la longueur des chaînes libres et empêche ainsi la production de dimères.

Bien que la majorité des pics du pyrogramme soit due aux produits de dégradation de la matrice polymérique, certains pics peuvent être attribués aux additifs minoritaires comme les antioxydants, les plastifiants, les stabilisants (Jansson *et al.*, 2007) et les résines (Kim, 1999). La Py-GC présente donc l'avantage de pouvoir analyser non seulement les produits de dégradation des composés majoritaires provenant des polymères, mais également ceux des composés minoritaires élargissant encore le potentiel de discrimination des bandes de roulement des pneumatiques et de leurs traces. De plus, la Py-GC est une technique sensible qui ne nécessite que quelques dizaines de microgrammes d'échantillon (Wampler, 2007). Cette technique est ainsi adaptée pour l'analyse des traces de pneumatiques.

4.2.3 Synthèse et conclusion

Bien que plusieurs techniques instrumentales soient reconnues pour l'analyse des élastomères, la bande de roulement des pneumatiques de par sa nature, produit vulcanisé contenant une quantité importante de noir de carbone, restreint drastiquement les techniques directement applicables à son analyse.

Les produits manufacturés à base de caoutchoucs et contenant du noir de carbone sont difficiles à analyser par les méthodes spectroscopiques ou chromatographiques (Matheson *et al.*, 1994). Ces produits sont souvent vulcanisés, ce qui les rend difficilement solubles. De plus, la présence du noir de carbone les rend opaques. Ce dernier peut être retiré par des procédés d'extraction mais il s'agit d'une étape difficile qui n'est pas toujours complètement réussie (Matheson *et al.*, 1994). Les techniques spectroscopiques couramment appliquées aux polymères sans noir de carbone, comme la spectroscopie infrarouge ou Raman, ne peuvent pas être utilisées en sa présence, car celui-ci provoque de grandes bandes d'absorption dans la région d'intérêt. Les analyses thermiques, la spectrométrie de fluorescence X ainsi que la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire ne sont pas concernées par ces problèmes et sont applicables aux produits vulcanisés contenant du noir de carbone. Les problèmes majeurs identifiés avec les analyses thermiques sont au niveau de la quantité et de la forme de l'échantillon pour une exploitation semi-quantitative des résultats. Au niveau de la spectrométrie de fluorescence X, les potentielles contaminations des particules des traces, dues aux minéraux de la surface de la route et/ou des disques de freins des véhicules, peuvent biaiser la (semi-)quantification des éléments et donc la comparaison entre échantillons de sources différentes. La RMN en phase solide semble adaptée à l'analyse des pneumatiques et de leurs traces. Toutefois, seuls dix pneumatiques différents (i.e. marques et/ou modèles

différents) et une trace de pneumatique ont été analysés dans le cadre de la recherche menée au BKA. De plus, des problèmes d'interférences pour les traces ont été rencontrés. La faible envergure de l'analyse des traces de pneumatiques, ainsi que l'absence d'exploitation de données semi-quantitatives, ne permet que difficilement d'évaluer la capacité de discrimination de cette technique. C'est pourquoi celle-ci a été écartée pour la présente recherche.

Pour une discrimination optimale entre échantillons de sources différentes, la technique doit permettre non seulement la qualification des composés majoritaires et minoritaires mais également une semi-quantification de ceux-ci. A cette fin, la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur de spectrométrie de masse (Py-GC/MS) est une technique adaptée et a finalement été choisie. Celle-ci présente les avantages suivants : la possibilité d'analyser des échantillons vulcanisés sans préparation préalable (Nakagawa *et al.*, 1986), le noir de carbone ne pose pas de problème d'interférence, la quantité d'échantillon nécessaire semble compatible pour l'analyse de traces de pneumatiques et la technique est capable non seulement de qualifier et semi-quantifier les composés majoritaires mais également les composés minoritaires.

Lee *et al.* (2007) ont testé plusieurs méthodes pour l'analyse quantitative de mélanges ternaires de caoutchouc naturel, de copolymère du styrène et du butadiène et de polybutadiène, qui sont les élastomères les plus couramment utilisés pour la fabrication de la bande de roulement d'un pneumatique. La Py-GC/MS s'est révélée la méthode la plus précise comparée aux analyses thermiques et à la spectroscopie infrarouge. De plus, cette technique a présenté un bon potentiel de discrimination au sein des bandes de roulement des pneumatiques et de leurs traces (Sarkissian *et al.*, 2004; Sarkissian, 2007).

La Py-GC/MS est donc adaptée à l'analyse des traces de pneumatiques et a ainsi été choisie pour la réalisation de cette recherche puisqu'elle répond à toutes les attentes exposées.

5 La pyrolyse

5.1 Introduction

La pyrolyse couplée à un chromatographe en phase gazeuse est une technique reconnue en sciences forensiques depuis de nombreuses années pour l'identification et la comparaison de matériaux polymériques synthétiques (Saferstein et Manura, 1977). Celle-ci nécessite peu d'échantillon et permet une analyse de ce dernier sans solubilisation préalable ce qui est primordial pour les pneumatiques qui sont difficilement solubles. La norme ASTM D297-93 (ASTM, 2006a) recommande la pyrolyse comme technique instrumentale pour l'identification des élastomères et la norme ASTM D3452-06 (ASTM, 2006b) couvre l'identification de plusieurs élastomères dans des composés vulcanisés ou non par Py-GC. Tsuge *et al.* (2011) présentent un petit historique du développement de la pyrolyse depuis 1948. Les différentes évolutions des instrumentations font qu'actuellement la technique de pyrolyse la plus adaptée pour la caractérisation des polymères est la Py-GC/MS. Les mêmes auteurs ont publié un recueil regroupant les pyrogrammes de 165 standards de polymères analysés par Py-GC/MS avec les spectres de masse pour les 10 pyrolysats majoritaires de chaque pyrogramme.

La pyrolyse peut être simplement décrite comme une technique qui casse les liaisons chimiques d'un matériau par la seule utilisation de l'énergie thermique. L'échantillon à pyrolyser est généralement placé dans un gaz inerte, pour éliminer de potentielles réactions avec l'atmosphère ambiante, puis très rapidement chauffé à de hautes températures. La pyrolyse pourrait ainsi être vue comme une méthode thermique. Toutefois, la pyrolyse s'intéresse à la nature des fragments produits par la chaleur ce qui n'est pas le cas des analyses thermiques (Moldoveanu, 2005). La pyrolyse peut donc être considérée comme une technique particulière des analyses thermiques qui permet d'étudier les produits formés lorsqu'un échantillon est soumis à la chaleur (Moldoveanu, 2005). Les réactions pyrolytiques se produisent à des températures supérieures à 250°C alors que les transformations chimiques qui ont lieu entre 100°C et 300°C sont appelées dégradations thermiques (Moldoveanu, 2005). Un matériau solide qui est pyrolysé va se décomposer en trois états : gazeux, liquide et solide (Wampler, 2007). A partir d'une large molécule originale, une variété de molécules plus petites va être produite. La pyrolyse analytique est l'étude du comportement des molécules durant le processus de pyrolyse et/ou l'étude des fragments moléculaires résultants. L'analyse de ces fragments et des processus permet d'obtenir des informations sur la nature et l'identité de la molécule originale.

5.2 Principes et mécanismes de dégradation

Le principe de la pyrolyse et les exemples décrits ci-après sont principalement tirés du livre « Applied Pyrolysis Handbook » (Wampler, 2007).

Lorsqu'une molécule est pyrolysée, l'énergie thermique apportée entraîne une fragmentation de celle-ci. La molécule se casse en fragments plus petits et stables, appelés *pyrolysats*. Si les paramètres d'énergie (température, taux et temps de chauffage) sont contrôlés de manière reproductible, ainsi que l'atmosphère dans laquelle la réaction a lieu (Moldoveanu, 2005), la fragmentation est caractéristique de la molécule originale, basée sur la force relative des liaisons entre les atomes. A chaque fois qu'un échantillon est pyrolysé dans des conditions similaires, la même distribution des molécules plus petites est produite. Cet ensemble de composés est donc caractéristique de l'échantillon original.

Durant la pyrolyse, la dégradation d'une molécule est causée par la dissociation des liaisons chimiques et la production de radicaux libres. La manière dont une molécule se fragmente durant la pyrolyse et l'identité des fragments produits dépend du type des liaisons chimiques en jeu et de la stabilité de ces fragments. Si la molécule d'intérêt présente une structure en chaîne de carbones, comme pour la plupart des polymères synthétiques, il est attendu que la chaîne se brise d'une façon plus ou moins aléatoire afin de produire des molécules plus petites mais chimiquement similaires à la molécule d'origine. Les fragments produits peuvent ensuite également réagir entre eux et générer de nouveaux composés (Moldoveanu, 2005). Certains des plus gros fragments produits, « arrachés » de la chaîne polymérique, vont préserver l'information structurale de manière intacte. L'identité et les abondances relatives de toutes ces molécules spécifiques vont donner des informations sur la structure macromoléculaire. Les mécanismes traditionnels de dégradation généralement utilisés pour expliquer le comportement des macromolécules pyrolysées sont expliqués ci-après.

5.2.1 La scission aléatoire (random scission)

Lorsqu'une longue chaîne de molécules, comme le squelette d'un polymère synthétique, est soumise à un apport d'énergie thermique, celle-ci se brise en molécules plus petites. Si toutes les liaisons « -C-C- » sont environ de la même force, il n'existe pas de raison que l'une d'elle ait plus de chance de se briser qu'une autre. Conséquemment, le polymère se fragmente et de nombreuses molécules plus petites de nature et de taille variables en résultent.

Les polyoléfines sont de bons exemples de matériaux qui se comportent de cette manière. Par exemple, quand le poly(éthylène) (**Figure 23** : Structure I, avec les atomes d'hydrogènes non

représentés pour simplifier la lecture) est suffisamment chauffé, celui-ci se brise en hydrocarbures (qui peuvent contenir n'importe quel nombre d'atomes de carbone) comme le méthane (CH₄), l'éthane (C₂H₆), le propane (C₃H₈), etc.

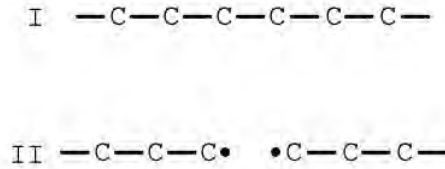


Figure 23 : Illustration du mécanisme de scission aléatoire.
I. Structure du polymère (polyéthylène) avant le processus de pyrolyse
II. Scission de la chaîne après une rupture d'une liaison -C-C- et formation de radicaux libres
 (Wampler, 2007)

La scission de la chaîne produit des hydrocarbures avec en bout de chaîne des radicaux libres (**Figure 23** : Structure II), qui peuvent être stabilisés de plusieurs façons. Si le radical libre saisit un atome d'hydrogène d'une molécule avoisinante, celui-ci se transforme en fin saturée et crée un autre radical libre sur la molécule avoisinante (**Figure 24** : Structure I) qui à son tour peut se stabiliser de plusieurs façons. Le processus de stabilisation le plus probable est la beta scission qui va engendrer deux nouvelles molécules. Cette scission, qui compte le plus pour la dégradation du squelette (chaîne principale) du polymère, produit une molécule avec une fin insaturée et une molécule avec un nouveau radical libre en bout de chaîne (**Figure 24** : Structure II).

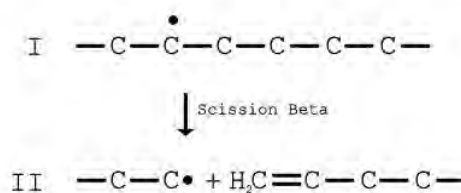


Figure 24 : Illustration de la beta scission
I. Molécule présentant un radical libre
II. Formation de deux molécules après la beta scission de la molécule originale
 (Wampler, 2007)

Ce processus continue, en produisant des hydrocarbures qui sont soit saturés, soit saturés d'un côté et insaturé de l'autre ou encore insaturés de chaque côté.

Les fragments produits vont ensuite être séparés par la colonne du chromatographe dans le cas de la pyrolyse-GC. Par exemple, chaque pic du pyrogramme ci-après (**Figure 25**) représente

les fragments découlant de la pyrolyse d'un échantillon de polyéthylène. Chaque groupe des trois pics majoritaires est composé, dans l'ordre d'élution, du diène, de l'alcène et de l'alcane contenant un nombre spécifique et équivalent de carbones. Le groupe de trois pics majoritaires suivant contient un carbone de plus que le groupe précédent et ainsi de suite du méthane jusqu'à des composés contenant plus de 30 carbones, la limitation étant uniquement due à la température supérieure de la colonne.

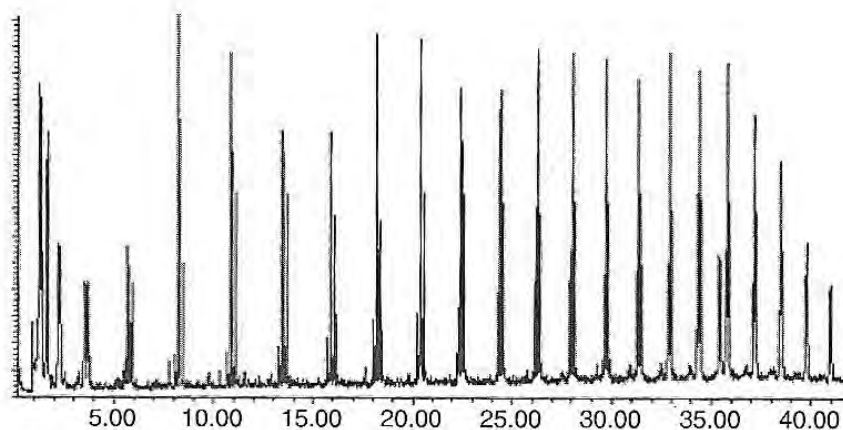


Figure 25 : Pyrogramme du polyéthylène (Wampler, 2007)

5.2.2 La scission latérale (side group scission)

Le mécanisme de la scission latérale se déroule en deux phases. A titre d'exemple, lorsque du poly(vinyl chloride) (PVC) est pyrolysé, celui-ci ne produit pas d'hydrocarbures chlorés par scission aléatoire de la chaîne principale. Des hydrocarbures aromatiques sont produits comme le benzène, le toluène et le naphthalène. Ceux-ci résultent d'un mécanisme de dégradation en deux étapes qui débute par l'élimination du HCl depuis la chaîne de polymère (**Figure 26** : Structure I) en laissant la chaîne principale de carbones insaturée (**Figure 26** : Structure II).

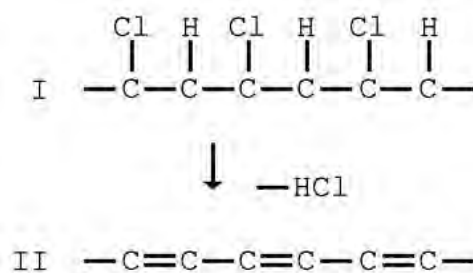


Figure 26 : Illustration de la scission latérale
 I. Structure de la chaîne polymérique du PVC
 II. Chaîne principale carbonée insaturée après l'élimination du HCl (Wampler, 2007)

Sous l'influence de la température, cette chaîne carbonée non saturée produit des aromatiques caractéristiques du PVC (ou du polymère qui subit le même type de scission).

5.2.3 Le retour au monomère (monomer reversion)

Suivant leur structure, la dégradation favorisée de certains polymères est essentiellement un retour au monomère, comme par exemple le poly(méthyle méthacrylate) (**Figure 27** : Structure I). La production du monomère n'est en principe pas affectée par le groupe R, de sorte que le poly(méthyle méthacrylate) forme du méthyle méthacrylate après une scission beta (**Figure 27** : Structure II).

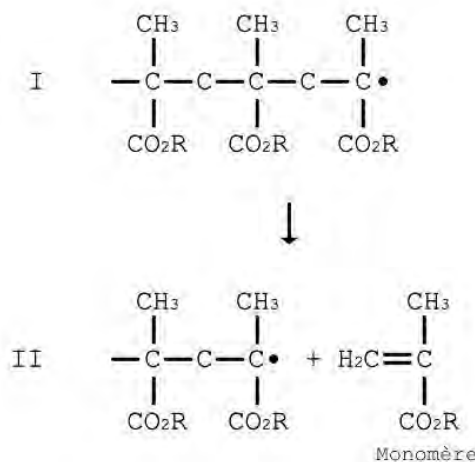


Figure 27 : Illustration du retour au monomère
I. Structure du poly(méthyle méthacrylate)
II. Formation du monomère après une scission beta
(Wampler, 2007)

Ce mécanisme de dégradation se produit également pour des copolymères, avec des productions de chacun des monomères en proportions plus ou moins égales à celles utilisées pour la fabrication du copolymère.

5.2.4 La force relative des liaisons

Les différents mécanismes de dégradation qui peuvent avoir lieu, lors d'un apport d'énergie thermique à une molécule, viennent d'être décrits et illustrés. La scission aléatoire, la scission latérale, le retour au monomère ou une combinaison de ceux-ci peut avoir lieu dans le cas de la dégradation d'un polymère particulier. Sans chercher à déterminer précisément quel(s) mécanisme(s) intervien(ne)t, cette dégradation est simplifiée en la considérant comme un « processus de radicaux libres ».

Tous les produits de dégradation présentés, aussi bien que les constituants mineurs, et les déviations aux règles simplifiées sont compatibles avec les déclarations générales suivantes :

- Les mécanismes de dégradation de pyrolyse sont initiés premièrement par la rupture des liaisons les plus faibles.
- La composition des pyrolysats est basée sur la stabilité des radicaux libres impliqués et sur la stabilité des molécules produites.
- Les réarrangements intramoléculaires, qui produisent des radicaux libres plus stables, jouent un rôle important, comme par exemple le déplacement d'un atome d'hydrogène.

5.3 L'instrumentation

L'analyse des composés produits par pyrolyse nécessite le couplage d'un instrument qui permet de chauffer un échantillon jusqu'à sa température de pyrolyse à un instrument capable d'analyser les fragments produits, appelés pyrolysats. La pyrolyse analytique est, de nos jours, la plus largement pratiquée à l'aide de la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (Py-GC), à la spectrométrie de masse (Py-MS) ou au couplage des deux (Py-GC/MS) où la caractérisation de l'échantillon initial est effectuée par le biais des analyses permettant la séparation et la détection des produits complexes qui en résultent (Tsuge, 1995). Les instruments de pyrolyse les plus couramment couplés à ces appareillages sont les fours isothermes, les pyrolyseurs à point de Curie (chauffage inductif) et les pyrolyseurs à filaments chauffés par résistance (Sobeih *et al.*, 2008; Bower et Blanchet, 2010). Chacun de ces instruments, détaillés ci-après, permet l'obtention de pyrolyses reproductibles pour de petits échantillons et présentent des avantages et des inconvénients suivant le type d'échantillon à analyser.

5.3.1 Pyrolyseur à four isotherme

Les pyrolyseurs à fours isothermes sont conçus pour être montés directement sur l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse. Ils sont généralement composés d'une chambre d'analyse (un tube de métal ou de verre) entourée d'un fil chauffant, le tout placé dans un logement isolant (**Figure 28**).

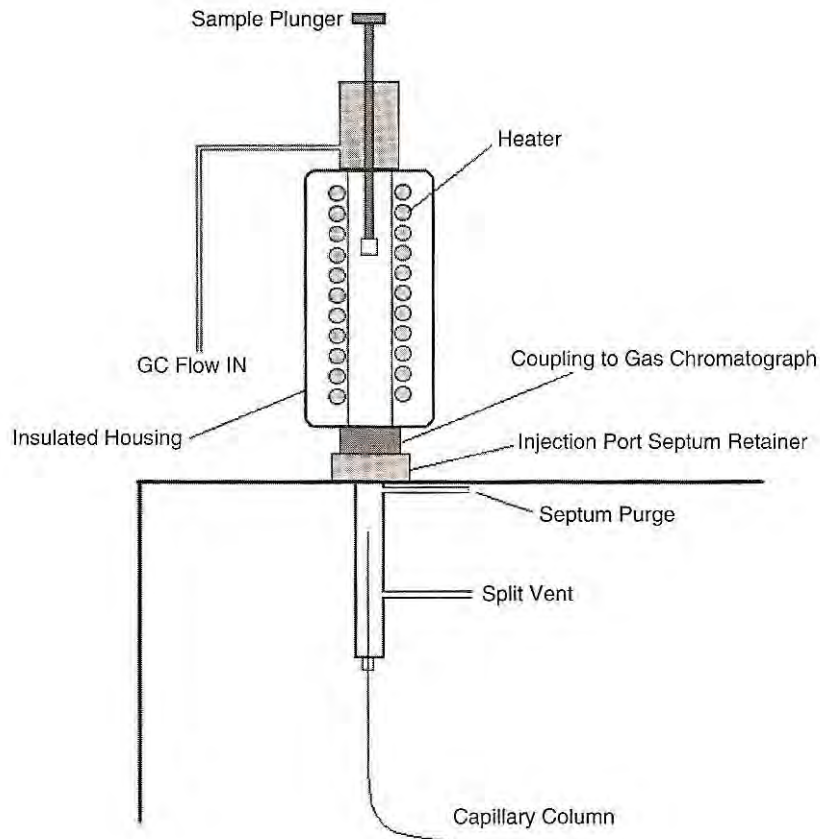


Figure 28 : Illustration d'un pyrolyseur à four isotherme (Wampler, 2007)

La chambre d'analyse est maintenue à une température désirée et l'échantillon est introduit à l'intérieur de celle-ci par exemple par un système de piston coulissant. Le gaz porteur pénètre à l'intérieur du four par le dessus et balaie la chambre d'analyse afin d'entraîner rapidement les composés volatiles produits vers le port d'injection du chromatographe dans le but de minimiser les pyrolyses secondaires. En effet, si les fragments produits entrent en contact avec les parois de la chambre, des pyrolyses secondaires pourraient survenir. Les pyrolyseurs à fours isothermes sont, de par leur construction relativement simple, peu coûteux et faciles d'emploi. Ceux-ci fonctionnent à une température constante et ne nécessitent donc pas de moyen de contrôle pour une rampe de température ou de temps de pyrolyse. Lorsque la température désirée est atteinte par le four et que celle-ci est stable, l'échantillon peut être introduit. Afin de garantir une stabilité thermique, la masse de la chambre de pyrolyse est importante impliquant ainsi une inertie thermique considérable. C'est pourquoi l'effet de la température sur les composés de pyrolyse produits est difficilement testable avec un tel instrument puisqu'il faut attendre que le four soit stabilisé pour chaque température que l'opérateur voudrait tester. La chambre de pyrolyse étant déjà à la température désirée, ce type de pyrolyseur est particulièrement adapté pour l'analyse de liquides ou de gaz.

5.3.2 Pyrolyseur à filaments

Les pyrolyseurs à filaments fonctionnent selon le principe suivant : l'échantillon à analyser est placé sur ou à l'intérieur d'un filament à température ambiante puis le filament est inséré dans une interface, appelée chambre de pyrolyse, où il sera rapidement chauffé à la température désirée. Deux méthodes sont principalement utilisées, le chauffage inductif (pyrolyseur à point de Curie) et le chauffage par résistance. Pour le chauffage inductif, un courant est induit dans le filament qui est fait d'un métal ferromagnétique alors que pour le chauffage par résistance, un courant contrôlé passe à travers le filament. Les taux de chauffe sont extrêmement rapides si les filaments sont petits, impliquant une taille d'échantillon compatible avec la masse du filament. La taille maximum de l'échantillon est ainsi de l'ordre du microgramme.

Filament à chauffage inductif (pyrolyseur à point de Curie)

Les filaments à chauffage inductif sont fabriqués avec un métal ferromagnétique permettant ainsi qu'un courant puisse être induit à l'intérieur de ceux-ci par un aimant. Le courant induit dans le filament va chauffer celui-ci jusqu'à la température à laquelle le métal utilisé n'est plus ferromagnétique. A cette température, le métal devient paramagnétique, plus aucun courant induit ne peut être produit et le filament arrête ainsi de chauffer. Cette température est spécifique au matériau utilisé et diffère pour chaque métal ferromagnétique et les différents alliages de ceux-ci. Cette température, notée T_C , est appelée température ou point de Curie. Par exemple, un filament entièrement constitué de fer a un point de Curie à 770°C alors qu'un alliage de 40% de nickel et 60% de cobalt présente un point de Curie à 900°C (Wampler, 2007).

Un pyrolyseur à chauffage inductif comporte une chambre de pyrolyse entourée d'une bobine à haute fréquence qui doit être suffisamment puissante pour permettre de chauffer le filament jusqu'à son point de Curie. Le système doit permettre l'insertion du filament, sur lequel l'échantillon est déposé, à l'intérieur de la chambre qui est chauffée séparément pour éviter la condensation des fragments produits. Le gaz porteur balaie la chambre de pyrolyse depuis le haut pour entraîner les pyrolysats jusqu'au port d'injection du chromatographe (**Figure 29**).

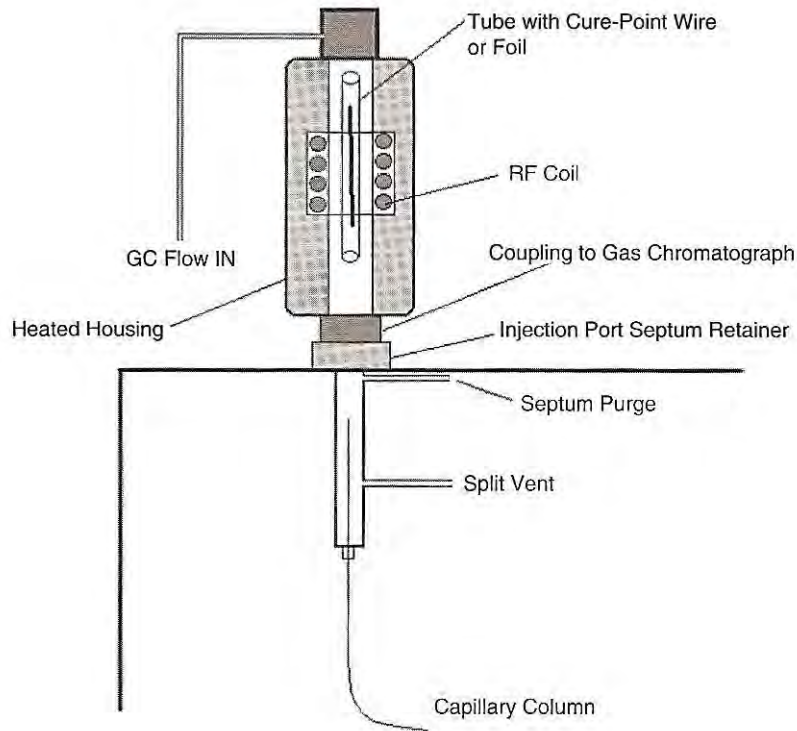


Figure 29 : Illustration d'un pyrolyseur à point de Curie (Wampler, 2007)

La technique fonctionne particulièrement bien lorsque l'échantillon est déposé en fine couche sur l'entièreté du filament permettant un chauffage rapide et uniforme. Les matériaux solubles sont donc préalablement mis en solution dans un solvant approprié. Le filament est ensuite plongé dans la solution puis laissé à l'air libre pour permettre l'évaporation du solvant qui créera ainsi une fine pellicule d'échantillon sur le filament. Les échantillons insolubles peuvent être appliqués sur le filament de différentes façons, par exemple en réduisant l'échantillon en poudre qui est ensuite apposée sur le filament à l'aide d'une presse (Venema et Veurink, 1985).

Comme le filament est chauffé de manière inductive, celui-ci n'a aucune connexion avec l'appareillage facilitant la mise en œuvre d'un passeur automatique. Les échantillons déposés sur des filaments peuvent être placés dans des tubes en verre et ceux-ci insérés dans un magasin qui les distribuera l'un après l'autre dans la chambre de pyrolyse de manière automatique.

En utilisant des filaments provenant d'un même fabricant, l'opérateur peut être confiant que les échantillons sont chauffés à une température spécifique d'une manière rapide et fiable. Toutefois, un désavantage certain réside dans le fait que les températures de pyrolyse dépendent des matériaux utilisés pour la construction des filaments. Bien qu'une large gamme

de température puisse être couverte, les températures entre les points de Curie des différents alliages ne peuvent être testées. De par le principe utilisé, le taux de chauffage ne peut également pas être contrôlé par l'opérateur.

Filament à chauffage par résistance

Les filaments chauffés par résistance sont électriquement connectés au pyrolyseur, via une sonde, permettant ainsi d'être traversés par un courant. Le principe de ce type de pyrolyseur est qu'un courant électrique passant à travers le filament, qui présente une certaine résistance, génère de la chaleur en accord avec la loi de Joule (Moldoveanu, 2005):

$$E = R I^2 t$$

Où E est la quantité de chaleur (en joule), R est la résistance électrique du conducteur (en ohm), I est l'intensité du courant (en ampère) et t est le temps (en seconde).

Les filaments n'ont donc pas besoin d'être ferromagnétiques mais sont fabriqués avec des matériaux présentant une haute résistance électrique comme le fer, le platine et le nichrome³⁶. Le contrôleur du pyrolyseur doit être capable de fournir assez de courant pour chauffer le filament rapidement.

L'échantillon est placé sur ou à l'intérieur du filament qui est lié à la sonde et le tout est ensuite inséré dans la chambre de pyrolyse qui, comme pour les pyrolyseurs à point de Curie, doit être chauffée séparément afin d'éviter la condensation des pyrolysats. Cette chambre est connectée au port d'injection et un système de valve permet de garantir la continuité du flux du gaz porteur qui va entraîner les pyrolysats (**Figure 30**).

³⁶ Le nichrome est un alliage composé de nickel de chrome et de fer.

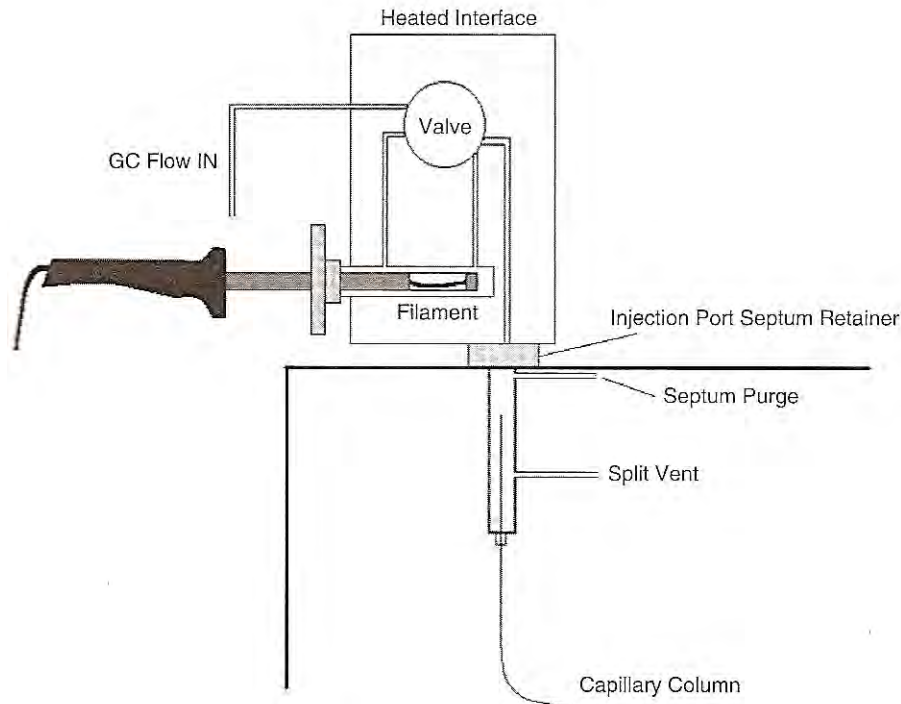


Figure 30 : Illustration d'un pyrolyseur à filament chauffé par résistance (Wampler, 2007)

La construction des filaments peut varier et peut par exemple être un simple fil, une bande avec des rainures ou une bobine. La préparation d'échantillons solubles pour des filaments en forme de fil ou de bande est similaire que pour les pyrolyseurs à point de Curie, à ceci près qu'une seringue est utilisée pour déposer l'échantillon, le filament étant lié à la sonde. Par contre, pour les échantillons insolubles, le filament en forme de bobine est préféré car il offre la possibilité de placer l'échantillon dans un tube en verre qui sera ensuite inséré à l'intérieur de la bobine. Un avantage certain de ce type de filament est la possibilité d'éviter la contamination du filament ainsi que la possibilité de préparer préalablement des échantillons.

La température du filament est liée à la résistance de celui-ci et au courant qui le traverse. Contrairement aux filaments à point de Curie, la température n'est donc pas contrôlée par le filament lui-même mais par le courant. Afin d'obtenir des températures exactes et reproductibles, le courant traversant le filament doit ainsi être parfaitement contrôlé. La température du filament dépend également de sa résistance, elle-même pouvant être affectée par la température et les conditions physiques. Ces problèmes de variation de résistance au sein du filament vont entraîner des différences de température. Afin d'améliorer la reproductibilité, de petits ordinateurs sont incorporés dans les pyrolyseurs actuels. Ces ordinateurs contrôlent le voltage et tiennent compte des changements de résistance lorsque le filament chauffe. Des photodiodes ont été incorporées au pyrolyseur pour permettre à

l'ordinateur de mesurer la température réelle du filament durant une analyse. D'autres instruments incluent un thermocouple soudé directement au filament pour mesurer la température.

Les pyrolyseurs à filaments chauffés par résistance présentent l'avantage que la température et le taux de chauffage du filament sont totalement variables et peuvent être contrôlés indépendamment. La seule restriction réside dans la température maximale que peut atteindre un filament (>1000°C pour un filament en platine). L'utilisateur peut ainsi sélectionner n'importe quelle température de pyrolyse et choisir la rampe de chauffage souhaitée. Les instruments actuels présentent des rampes de chauffage allant de 0.01°C/min à 30'000°C/seconde. Ce type de pyrolyseur permet ainsi d'analyser un échantillon à diverses températures de pyrolyse sans changer de filament. Par rapport à un pyrolyseur à point de Curie, toutes les températures peuvent être étudiées et être beaucoup plus élevées que pour un pyrolyseur à four isotherme.

Le principal désavantage des filaments chauffés par résistance est leur fragilité. Si quelque chose endommage le filament, cela peut avoir des conséquences sur la température réelle produite.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

6 Développement et optimisation d'une méthode analytique

6.1 Introduction

La technique de la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse avec un spectromètre de masse comme détecteur (Py-GC/MS) a été sélectionnée sur la base de plusieurs critères dont l'information recherchée dans un but de discrimination, la nature et la quantité de la trace. La pyrolyse engendre un certain nombre de fragments complexes qui sont séparés par la chromatographie en phase gazeuse et identifiés grâce à la spectrométrie de masse.

Bien que cette technique semble adaptée pour l'analyse de pneumatiques et de leur trace, une étape de développement et d'optimisation de la méthode est nécessaire. En effet, pour que le profil chimique soit exploitable dans un but de comparaison, la méthode analytique doit produire des résultats répétables³⁷. De plus, afin de garantir la meilleure discrimination possible entre des échantillons de sources différentes, la méthode doit permettre la production, la séparation et la détection optimale des composés majoritaires et minoritaires. L'optimisation doit mener à la sélection et à l'ajustement des paramètres de la méthode afin qu'ils produisent les résultats remplissant au mieux les critères ainsi énumérés.

6.2 Définition de la population d'intérêt

Il est attendu que des pneumatiques conçus pour la saison « été » présentent des profils chimiques différents que ceux conçus pour la saison « hiver ». En effet, les polymères entrant dans la fabrication des pneumatiques sont sélectionnés suivant les fonctions désirées du pneumatique (cf. **Chapitre 4.1** à la page 53) dont certaines vont varier suivant la saison. Par exemple, un pneumatique conçu pour la saison « été » présente un mélange de polymères qui doit supporter de hautes températures. Ce mélange devient dure et perd de son élasticité lors de basses températures (Touring Club Suisse, 2008).

³⁷ L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) définit la répétabilité comme étant « l'étroitesse de l'accord entre des résultats indépendants obtenus avec la même méthode sur du matériel d'essai identique, dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareillage, même laboratoire et après un court intervalle de temps) ». Définition tirée du site internet <http://goldbook.iupac.org/R05293.html>, visite du 10.04.2013.

Il est ainsi difficile d'optimiser une méthode pour tous les types de pneumatiques et un choix a dû être opéré. L'optimisation de la méthode s'est ainsi focalisée sur les pneumatiques conçus pour la saison « été ». Ce choix s'est basé sur l'a priori que des traces de pneumatiques ont plus de chance d'être observées et prélevées sur des cas durant la période où des pneumatiques « été » sont montés sur les véhicules.

6.3 Instrumentation

Les caractéristiques générales de l'instrumentation utilisée pour cette recherche sont les suivantes :

Pyrolyseur à filament chauffé par résistance

Modèle 5150 de chez CDS Analytical, Inc.

Caractéristiques techniques

Filament en platine permettant de chauffer l'échantillon de 1°C à 1400°C en 0.01-20.00°C/ms

Interface programmable de 1°C à 350°C (rampe allant de 1°C/min à 100°C/min)

Four de la valve programmable de 1°C à 350°C

Ligne de transfert programmable de 1°C à 350°C

Chromatographe en phase gazeuse

Modèle 6890N de chez Agilent Technologies

Caractéristiques techniques

Gamme de températures du four : température ambiante (+4°C) à 450°C avec rampe max. de 120°C/min

Temps d'analyse maximum 999.99 min (16.7 h)

Injecteur split/splitless - température maximale 400°C

Electronic Pneumatics Control (EPC)

Spectromètre de masse

Modèle 5973Network de chez Agilent Technologies

Caractéristiques techniques

Ionisation par impact électronique (EI)

Température maximale de la source 250°C

Quadrupole (métal et quartz) - température maximale 200°C

Gamme de masse : de 1.6 à 800 uma avec un pas de 0.1 uma

Interface - température maximale 350°C

Pompe à diffusion

6.4 Conditions de la chromatographie et de la spectrométrie de masse

6.4.1 Description générale de la technique

Les composés gazeux produits par la pyrolyse sont acheminés par le gaz vecteur (phase mobile) jusqu'au port d'injection du chromatographe. Suivant les paramètres configurés de l'injecteur, l'entièreté du volume (injection en mode splitless) ou une portion de celui-ci (injection en mode split) est introduit dans la colonne de chromatographie. La phase

stationnaire contenue à l'intérieur de cette colonne va permettre de séparer les différents constituants. Les composés élués sont finalement acheminés en continu par la phase mobile jusqu'au détecteur où ils sont ionisés par la source du spectromètre de masse. Le type d'ionisation de l'appareillage utilisé pour la présente recherche est effectué par impact électronique qui met en jeu un faisceau d'électrons riche en énergie. Les molécules qui arrivent au détecteur passent à travers ce faisceau. L'interaction entre le faisceau d'électrons riche en énergie et les électrons extérieurs de la molécule va conduire à la formation d'un ion moléculaire positif par la perte d'un électron (Hübschmann, 2009). L'excès d'énergie cause une excitation dans les niveaux d'énergie rotationnelle et vibrationnelle de ce cation radicalaire et va conduire à la fragmentation de ce dernier en plusieurs ions de diverses natures plus stables. Les processus subséquents de fragmentation dépendent de la quantité d'énergie en excès et la capacité de la molécule à se stabiliser au niveau interne par des réarrangements (Hübschmann, 2009). Aussitôt formés, les ions sont extraits de la source, focalisés et accélérés pour accroître leur énergie cinétique. Ceux-ci sont ensuite séparés suivant leur rapport masse/charge par l'analyseur et vont frapper le détecteur qui amplifie le courant ionique permettant d'augmenter la sensibilité de détection. Finalement le signal envoyé par le détecteur est traité pour permettre l'affichage du spectre de masse (Rouessac et Rouessac, 2000). Le résultat est un spectre de fragmentation (diagramme en bâtonnets) qui représente l'abondance statistique de chaque type d'ion formé, suivant son rapport masse/charge dans l'ordre croissant des masses. Un composé analysé dans des conditions identiques se fragmente de la même façon. Le spectre de masse est ainsi caractéristique du composé. La fragmentation et les procédés de réarrangement sont connus et servent à l'interprétation manuelle des spectres de masse et ainsi pour l'identification de substances inconnues. Des bases de données de spectres de masse sont utilisées pour l'identification de composés inconnus.

A partir du courant ionique total (**Total Ion Current**), le chromatogramme représentatif des composés élués peut être tracé. La somme des abondances des ions détectés est représentée en fonction du temps. Chaque composé séparé et détecté est ainsi représenté par un pic sur le chromatogramme. Les pics donnent une information qualitative et quantitative sur le mélange étudié. Chaque composé, suivant ses affinités pour la phase stationnaire et mobile, est élué à un temps spécifique, appelé temps de rétention qui est constant sous les mêmes conditions chromatographiques. Le temps de rétention ne dépend pas de la quantité du composé et représente le temps écoulé entre l'instant de l'injection et le maximum du pic qui lui

correspond sur le chromatogramme (Rouessac et Rouessac, 2000). L'aire du pic d'un composé est proportionnelle à sa quantité contenue dans la substance injectée. Lorsque la chromatographie est idéale, les pics élués ont la forme de courbes Gaussiennes qui sont bien séparées (qui ne présentent pas de chevauchement). Un chromatogramme sélectif peut être obtenu en extrayant du TIC un ou des ions particuliers (**Extract Ion Chromatogram**).

Si la séparation est optimale, chaque pic du chromatogramme correspond à un composé qui peut être identifié à l'aide de son temps de rétention et de son spectre de masse. L'aire de chaque pic étant proportionnelle à son abondance dans l'échantillon, l'intégration de celle-ci permet alors de quantifier la proportion du composé dans l'échantillon.

Le résultat de la pyrolyse couplée à un chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur de spectrométrie de masse, appelé pyrogramme, est illustré à la **Figure 31**.

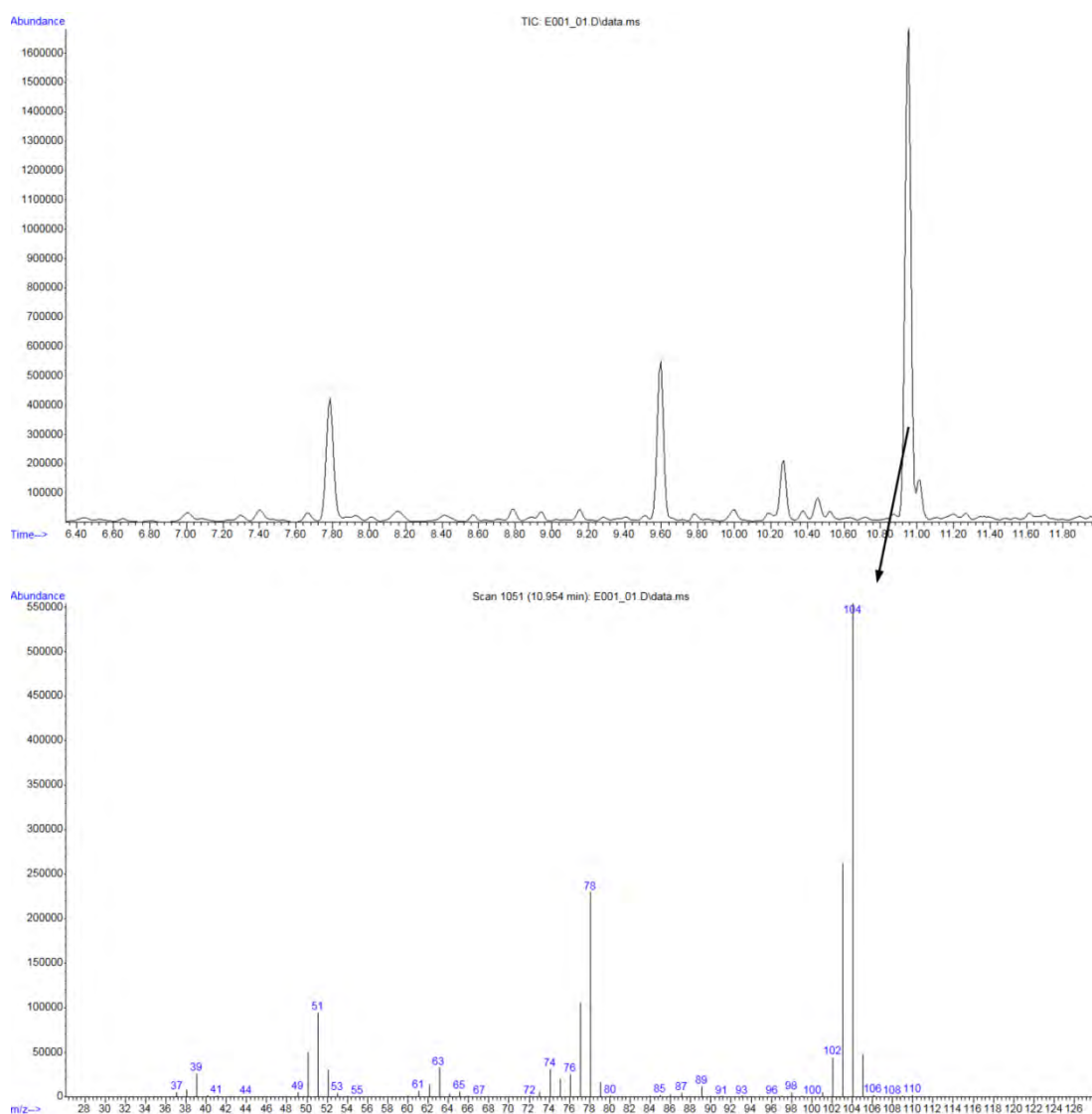


Figure 31 : Illustration d'une partie d'un pyrogramme en mode TIC (en haut) avec le spectre de masse correspondant au pic à 10.954 min (en bas)

Une partie du pyrogramme (**Figure 31** en haut) est illustrée où plusieurs pics sont visibles avec le spectre de masse pour le pic à 10.954 min (**Figure 31** en bas). L'ion principal est le 104^{38} accompagné par ordre décroissant d'abondance des ions majoritaires 103, 78 et 51. Une recherche dans une base de données de spectres de masse permet d'identifier ce pic comme étant du styrène. L'injection d'un standard de styrène permettrait de confirmer que ce composé présente bien le temps de rétention de 10.954 min avec les mêmes conditions chromatographiques.

6.4.2 Choix des conditions de la méthode analytique (TYRE v.0)

Le nombre de paramètres entrant en jeu pour la production, la séparation et la détection des composés produits lors de la pyrolyse sont nombreux. La littérature a permis de déterminer les conditions de départ pour la méthode analytique.

Plusieurs auteurs ont étudié la courbe DTG d'un pneumatique et trois phases de décomposition ont pu être observées : de 200°C à 325°C les huiles, les plastifiants et les additifs se décomposent, la phase entre 325°C et 400°C correspond à la décomposition du caoutchouc naturel et finalement de 400°C à 500°C le polybutadiène et le copolymère du styrène-butadiène réagissent (Chen et Qian, 2003; Berrueco *et al.*, 2005). Une température de pyrolyse de 500°C devrait ainsi être suffisante pour la pyrolyse complète d'un échantillon de pneumatique.

Sarkissian *et al.* (2004) ont pyrolysé, à l'aide d'un pyrolyseur à four isotherme, deux échantillons de pneumatiques à différentes températures (250°C, 350°C, 400°C, 450°C, 550°C, 650°C et 750°C). Le temps de pyrolyse n'est pas indiqué. La température de 450°C a été retenue après une évaluation visuelle des pyrogrammes des deux échantillons. C'est à cette température que les auteurs ont observé le plus de différences entre les deux échantillons. Toutefois, la variabilité entre des répliques effectués sur le même échantillon à une même température n'a pas été étudiée, ne permettant pas de s'assurer que les différences observées sont répétables. La température de 450°C n'étant pas suffisante pour la pyrolyse complète des pneumatiques et la production de gaz étant favorisée par un temps long et de hautes températures de pyrolyse (Berrueco *et al.*, 2005), une température supérieure à 450°C semble plus adaptée pour débiter.

³⁸ Les chiffres indiqués pour les ions correspondent au rapport masse/charge (m/z) qui n'est pas indiqué pour simplifier la lecture.

Le pyrolyseur à filament en forme de bobine, comme celui utilisé pour cette recherche, requiert que l'échantillon soit placé dans un tube en quartz. La température fixée pour le filament est ainsi supérieure à la température de l'échantillon, une partie de la chaleur fournie par le filament allant être absorbée par le tube en quartz. C'est pourquoi il a été décidé de débiter avec une température de pyrolyse de 650°C pendant 15 secondes. Le choix des conditions chromatographiques s'est basé sur les études effectuées par Choi (Choi, 1999, 2000, 2001e, 2002) et Sarkissian (2004) qui ont analysé par Py-GC et Py-GC/MS des pneumatiques ou des élastomères vulcanisés entrant dans leur composition. Les conditions des méthodes analytiques étaient les suivantes :

Sarkissian et al. (2004)	
Colonne	DB-5MS, 60 mètres, diamètre interne de 0.25mm
Programme du four	50°C pendant 2 min Rampe de 10°C/min jusqu'à 290°C
Spectromètre de masse	Vitesse de scan 500 uma/s Gamme des masses scannées 33-500 uma
Choi (1999; 2000; 2001e, 2002)	
Colonne	HP-5, 21 mètres
Programme du four	60°C pendant 3 min Rampe de 8°C/min jusqu'à 160°C

Tableau 8 : Conditions analytiques pour la GC/MS tirées de différentes études

Le type de colonne utilisé est similaire (phase stationnaire composée de 5%-diphényle-95%-diméthylpolysiloxane) mais la longueur varie du simple au triple. Toutes les conditions analytiques ne sont pas détaillées dans ces articles, par exemple l'épaisseur du film de la colonne n'est jamais indiquée. Un compromis entre ces différentes conditions a permis d'élaborer la méthode analytique de cette recherche nommée « TYRE v.0 » dont les détails sont décrits ci-après.

Les spécifications de la méthode TYRE v.0

Une colonne capillaire de même type a été choisie, d'une longueur intermédiaire par rapport à celles utilisées dans les études précitées. En voici les spécifications techniques :

Nom	Agilent HP5-MS
Longueur	30 mètres
Diamètre / épaisseur du film	0.25mm / 0.25 µm
Phase	Apolaire 5%-diphényle-95%-diméthylpolysiloxane

Tableau 9 : Spécifications techniques de la colonne capillaire choisie pour la méthode TYRE v.0

Les paramètres de la méthode TYRE v.0 étaient les suivants :

Pyrolyseur	
Filament	
Température	650°C
Temps	15 secondes
Rampe	20°C/ms (rampe maximale)
Interface	
Température de repos	50°C
Température initiale	275°C
Rampe	100°C/min (rampe maximale)
Température finale	275°C pendant 1 minute
Four de la valve	300°C en continu
Ligne de transfert	300°C en continu
Chromatographe en phase gazeuse	
Programme du four	
Température initiale	45°C pendant 5 minutes
Rampe	10°C/min
Température finale	290°C pendant 10 minutes
Injecteur	
Température	280°C
Split ratio	15:1
Gaz vecteur	Hélium
Flux initial	1.0 ml/min
Spectromètre de masse	
Ligne de transfert	300°C
Température de la source	230°C
Température du quadripôle	150°C
Paramètres de scan	Masses de 20 à 500 uma Seuil de 30 uma Vitesse de scan : 1,63 scans/seconde

Tableau 10 : Conditions analytiques de la méthode TYRE v.0

Deux pneumatiques ont été utilisés pour procéder aux analyses :

Marque	Modèle	Made in	Echantillon N°
Kléber	C701TK	France	01
Michelin	MXV2	Germany	02

Tableau 11 : Détails des pneumatiques utilisés pour la phase de développement et d'optimisation de la méthode analytique

Un prélèvement sur la partie centrale de la bande de roulement de chaque pneumatique a été découpé au scalpel. Les prélèvements mesuraient environ 1 cm de longueur sur 5 mm de largeur avec une profondeur d'environ 4 mm. Ces prélèvements, qui constituent les

échantillons des pneumatiques, ont été numérotés Ech01 pour le pneumatique de la marque Kléber et Ech02 pour le pneumatique de la marque Michelin. Sur chaque échantillon, au minimum trois morceaux d'environ 0.07 mm^3 ont été découpés sur le côté extérieur (partie en contact avec la route). Chacun de ces morceaux a servi de matériel pour une analyse.

6.4.3 Préparation des échantillons à analyser

Afin de minimiser les éventuelles erreurs dues à sa position à l'intérieur du filament, le morceau à analyser a été déposé à la surface de laine de verre remplissant la moitié du tube en quartz (**Figure 32**). Chaque analyse constitue un réplica de l'échantillon et a été numérotée Ech0x_m0y (x représentant le numéro d'échantillon et y le numéro de la mesure).

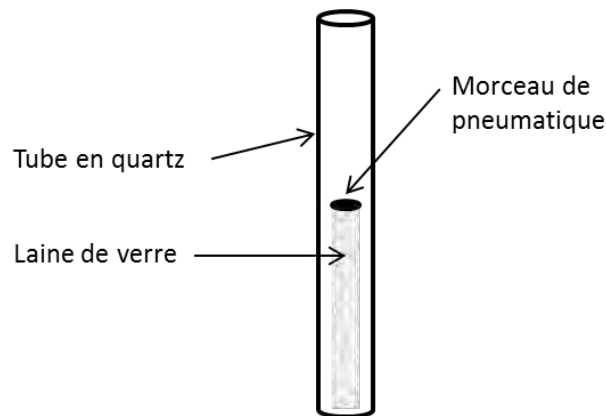


Figure 32 : Illustration du placement de l'échantillon

Pour prévenir d'éventuelles contaminations, la méthodologie suivante a été suivie :

- De la laine de verre est placée à l'intérieur d'un tube en quartz
- Le tube en quartz est inséré à l'intérieur du filament du pyrolyseur
- Le filament est chauffé à 1200°C pendant 30 secondes au minimum trois fois, à l'extérieur de la chambre de pyrolyse
- Le tube en quartz est récupéré à l'aide de microbrucelles
- Le morceau de pneumatique est placé à la surface de la laine de verre
- Le tube est réinséré dans le filament
- La sonde est introduite dans la chambre de pyrolyse et l'analyse est instantanément lancée

6.4.4 Analyse des résultats de la méthode TYRE v.0

Les pyrogrammes obtenus pour les deux échantillons analysés ont été étudiés visuellement en mode courant ionique total (TIC) et en mode d'extraction d'ions (EIC). La superposition des répliques de l'échantillon N°1 en mode TIC montre que les pyrogrammes sont répétables au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention. Cette observation est également vraie pour l'échantillon N°02. A des fins d'illustration, une partie des pyrogrammes de l'échantillon N°01 est observable sur la **Figure 33**, respectivement sur la **Figure 34** pour l'échantillon N°02.

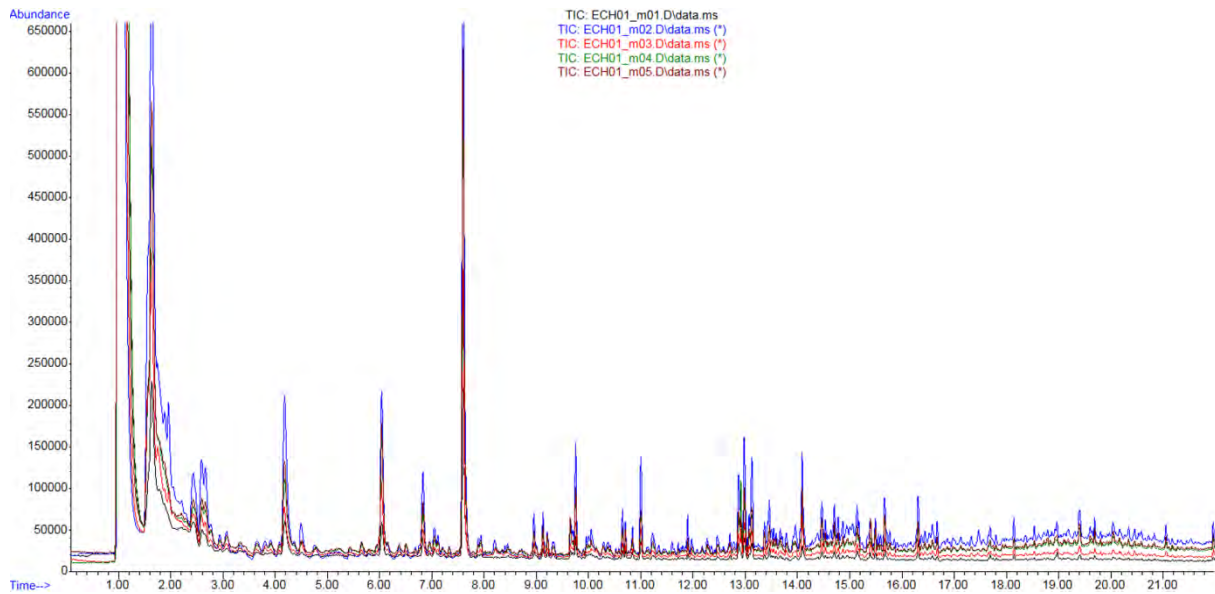


Figure 33 : Illustration d'une partie des pyrogrammes de l'échantillon N°01 (en mode TIC), cinq répliques analysés par la méthode TYRE v.0

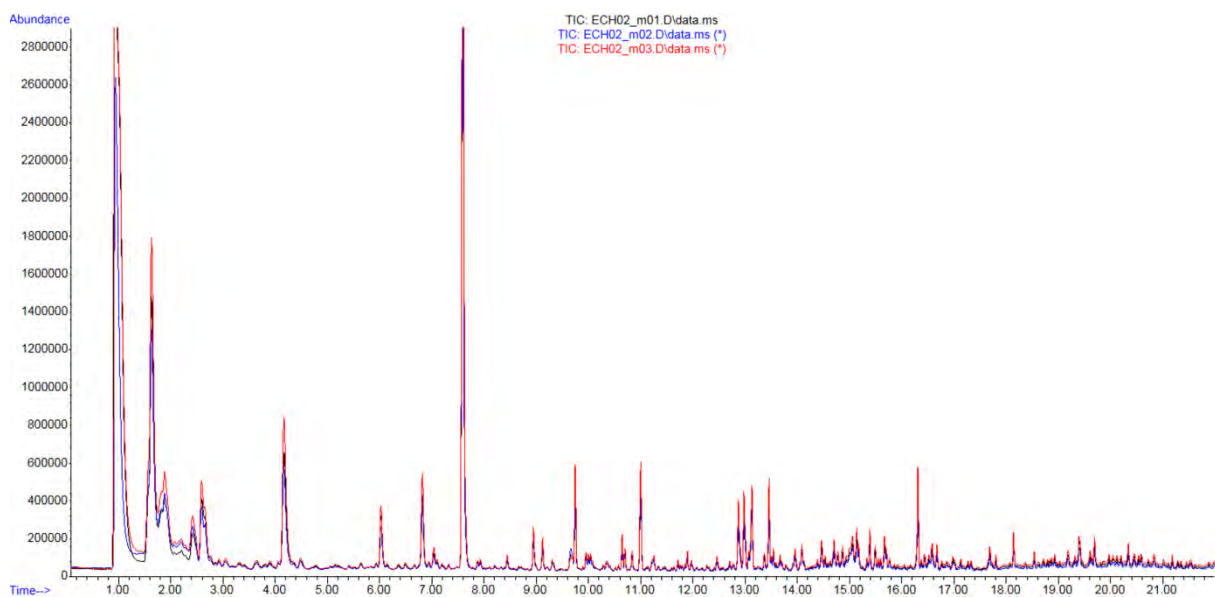


Figure 34 : Illustration d'une partie des pyrogrammes de l'échantillon N°02 (en mode TIC), trois répliques analysés par la méthode TYRE v.0

L'observation des spectres de masse des deux échantillons montre que le pic à 1.00 min, qui présente une grande abondance, n'est pas d'intérêt. Il s'agit du pic de l'air qui est lié à la construction du pyrolyseur (ion majoritaire 28 dû au diazote N₂ accompagné par l'ion 32 dû au dioxygène O₂ et d'une faible trace de l'ion 40 dû à l'argon Ar). Même si la chambre d'analyse du pyrolyseur est balayée par le gaz vecteur, l'ouverture de celle-ci est à l'air libre. Ainsi, lorsque la sonde est introduite, une portion d'air demeure dans la chambre. Celle-ci n'a pas le temps d'être évacuée si l'analyse est lancée dès que la sonde est introduite dans la chambre d'analyse. Ce problème peut être résolu en respectant un délai entre l'introduction de la sonde et le lancement de l'analyse. Toutefois, comme la chambre d'analyse est chauffée, les composés volatiles de l'échantillon vont être évacués par la purge, le chromatographe n'étant en ligne avec le pyrolyseur que lorsque l'analyse est lancée. Une autre solution consiste à débiter le scan des masses à une valeur plus haute que 28 uma qui est l'ion principal de l'air. Les spectres de masse présentés dans le recueil de pyrogrammes établi par Tsuge *et al.* (2011) exposent tous comme masse minimale la masse de 29, démontrant que cette pratique est usitée dans le milieu de la pyrolyse.

La séparation des composés au début du pyrogramme (de 1.40 à 3.00 min) n'est pas optimale pour les deux échantillons, comme illustré sur la **Figure 35** pour l'échantillon N°01. Le pic qui débute à 1.50 min ne présente pas une forme gaussienne. Sa grande largeur et la présence de plusieurs petits pics et épanchements indiquent la présence de plusieurs composés mal séparés.

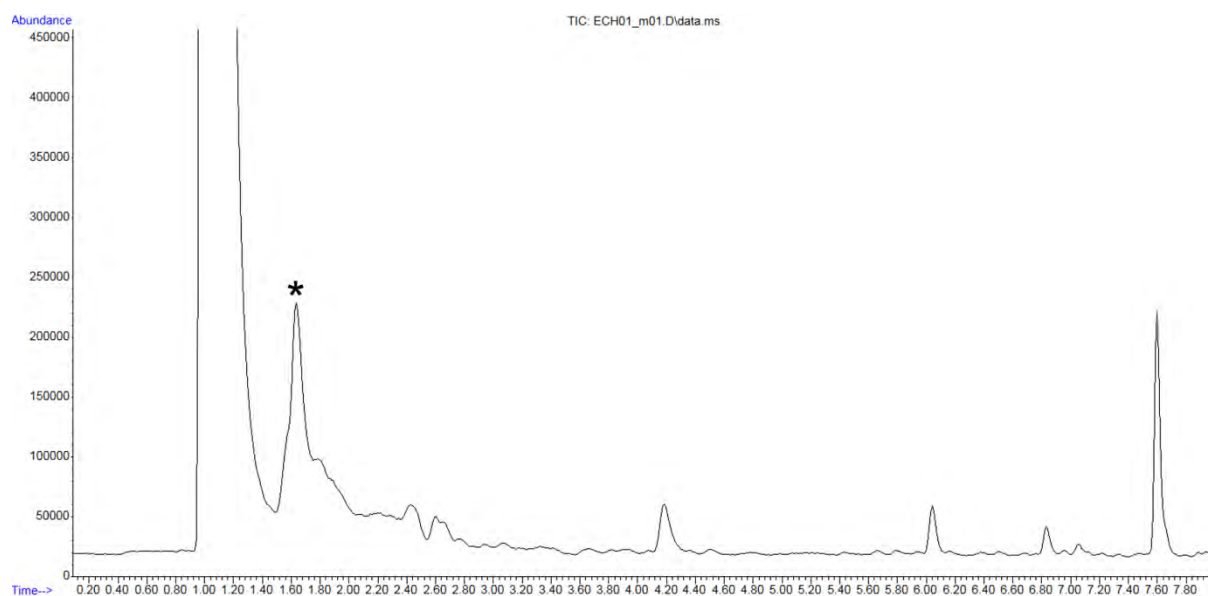


Figure 35 : Illustration d'une partie du pyrogramme de l'échantillon N°01 (en mode TIC) obtenu par la méthode TYRE v.0, l'étoile (*) indique le pic du 1,3-butadiène

Le spectre de masse enregistré au sommet de ce pic à 1.64 min (désigné par une étoile sur la **Figure 35**) indique qu'il s'agit de 1,3-butadiène qui est le monomère du polybutadiène (cf. **Chapitre 4.1.2**). Les bandes de roulement des pneumatiques contiennent actuellement toutes du polybutadiène ou du copolymère de styrène et de butadiène. Ce composé est donc d'une grande importance et doit être bien séparé afin de permettre la bonne intégration de son aire pour les comparaisons ultérieures.

Une observation plus minutieuse des spectres de masse dans la région de 1.60 à 2.20 min confirme que plusieurs composés ne sont pas séparés. Une extraction des ions majoritaires dans cette région (ions 67, 66 et 53) indique qu'au moins trois composés, encadrés en couleur sur la **Figure 36**, sont mal séparés. Le cadre coloré en rouge présente un composé dont l'ion majoritaire est le 66. Ce composé vient se superposer à au moins deux composés (cadres noir et bleu) dont l'ion majoritaire 67 est suivi de l'ion 53. L'abondance de l'ion 53 par rapport au 67 est plus importante pour le composé encadré en noir par rapport au composé encadré en bleu. Ce constat est identique pour l'échantillon N°02.

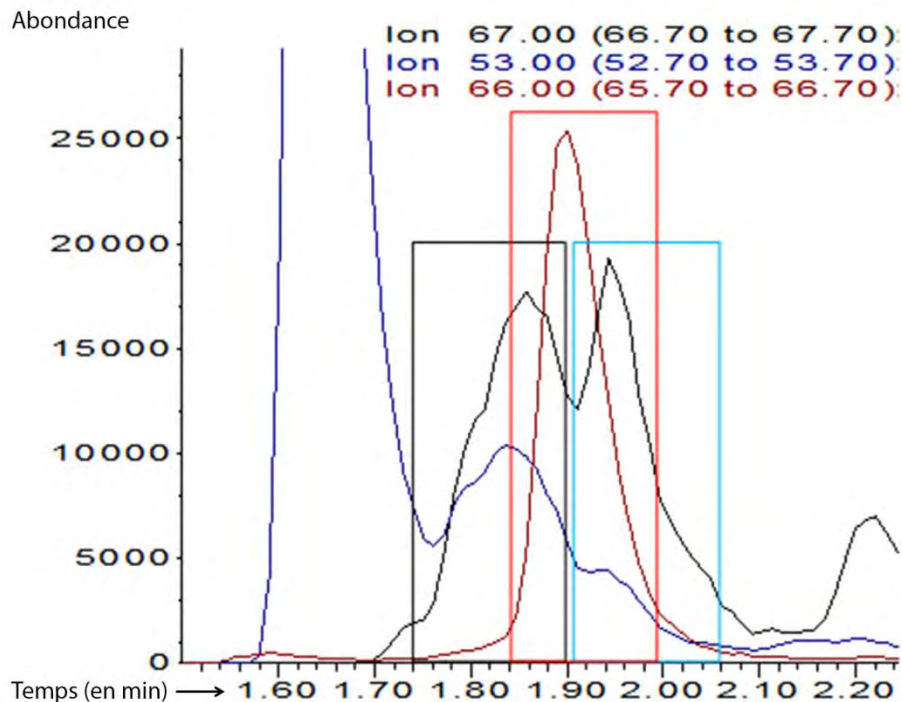


Figure 36 : Illustration d'une partie du pyrogramme de l'échantillon N°01 (en mode EIC) obtenu par la méthode TYRE v.0

Cette mauvaise séparation est d'autant plus problématique que les composés encadrés en noir et en bleu peuvent être de l'isoprène (2-méthyle-1,3-butadiène). L'isoprène est le monomère du polyisoprène (naturel ou synthétique) qui est attendu d'être retrouvé lors de la pyrolyse de pneumatique (cf. **Chapitre 4.1.2**). Ce composé, comme le 1,3-butadiène, est important et doit

être bien séparé afin de permettre la bonne intégration de son aire pour les comparaisons ultérieures.

6.4.5 Changement des conditions de la méthode TYRE v.0

Suite aux observations effectuées sur les premiers pyrogrammes, des modifications ont été apportées à la méthode TYRE v.0. La méthode corrigée a été nommée « TYRE v.1 ». Pour améliorer la séparation des composés élués dans les premières minutes de la chromatographie, une nouvelle colonne a été testée dont les spécifications techniques sont détaillées ci-après :

Nom	Agilent HP5-MS
Longueur	30 mètres
Diamètre / épaisseur du film	0.32mm / 1.00 µm
Phase	Apolaire 5%-diphényle-95%-diméthylpolysiloxane

Tableau 12 : Spécifications techniques de la colonne capillaire choisie pour la méthode TYRE v.1

Cette colonne est de même type que la précédente mais présente un film plus épais. L'augmentation de cette épaisseur devrait améliorer la résolution des composés volatiles (Hübschmann, 2009).

Concernant les paramètres de la méthode, quelques transformations ont été opérées. La gamme des masses scannées a été changée pour éviter que des composés soient masqués par le pic de l'air. Le seuil minimal a été augmenté à 35 uma. Le flux du gaz vecteur a dû être adapté en fonction de la nouvelle colonne (de 1.0 à 1.4 ml/min).

Les paramètres de la méthode TYRE v.1 sont décrits ci-après :

Pyrolyseur	
Filament	
Température	650°C
Temps	15 secondes
Rampe	20°C/ms (rampe maximale)
Interface	
Température de repos	50°C
Température initiale	275°C
Rampe	100°C/min (rampe maximale)
Température finale	275°C pendant 1 minute
Four de la valve	300°C en continu
Ligne de transfert	300°C en continu
Chromatographe en phase gazeuse	
Programme du four	
Température initiale	45°C pendant 5 minutes
Rampe	10°C/min
Température finale	290°C pendant 10 minutes
Injecteur	
Température	280°C
Split ratio	15 :1
Gaz vecteur	Hélium
Flux initial	1.4 ml/min
Spectromètre de masse	
Ligne de transfert	300°C
Température de la source	250°C
Température du quadripôle	130°C
Paramètres de scan	Masses de 35 à 500 uma Seuil de 30 uma Vitesse de scan : 1,63 scans/secondes

Tableau 13 : Conditions analytiques de la méthode TYRE v.1

Afin de permettre la comparaison avec les résultats de la méthode TYRE v.0, les mêmes échantillons ont été analysés par la méthode TYRE v.1, à savoir les échantillons N°01 et N°02.

6.4.6 Analyse des résultats de la méthode TYRE v.1 et discussion

Les pyrogrammes obtenus pour les deux échantillons analysés ont été étudiés visuellement en mode TIC et en mode EIC. La superposition des répliques pour chaque échantillon en mode TIC montre que les pyrogrammes sont répétables au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention. La séparation des composés au début du pyrogramme (de 1.40 à 3.00

min) a été nettement améliorée pour les deux échantillons, comme l'illustre la **Figure 37** pour l'échantillon N°01.

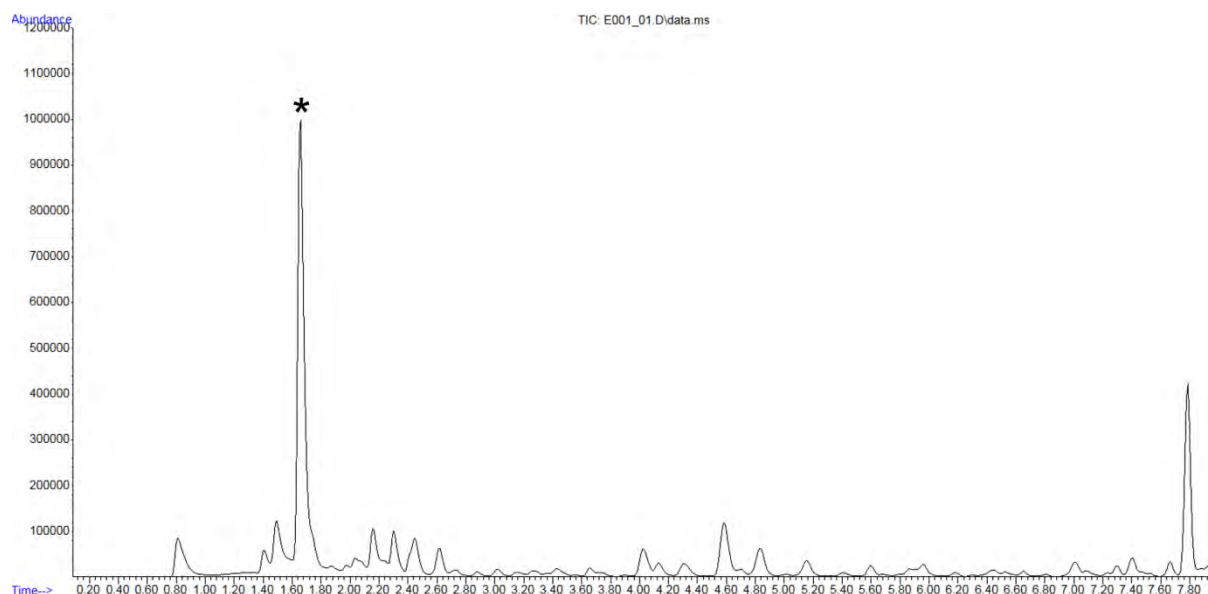


Figure 37 : Illustration d'une partie du pyrogramme de l'échantillon N°1 (en mode TIC) obtenu par la méthode TYRE v.1, l'étoile (*) indique le pic du 1,3-butadiène

Le pic du 1,3-butadiène à 1.64 min (indiqué par une étoile sur la **Figure 37**) est beaucoup mieux séparé des autres composés qu'avec la méthode TYRE v.0. L'observation des spectres de masse de ce pic sur toute sa largeur montre que les ions majoritaires sont les mêmes. La séparation du 1,3-butadiène est ainsi jugée suffisante pour permettre son intégration destinée aux comparaisons futures. Il convient de constater que de nouveaux composés sont visibles avant le pic du 1,3-butadiène. L'observation de leurs spectres de masse et une comparaison avec les pyrogrammes obtenus par la méthode TYRE v.0 ont montré que ces composés étaient précédemment mélangés au pic de l'air et au pic du 1,3-butadiène. L'élimination du pic de l'air, en augmentant le seuil minimal des masses scannées, et la nouvelle colonne de chromatographie ont ainsi permis la séparation et la visualisation de ces nouveaux composés. Une extraction des ions 67, 66 et 53, illustrés sur la **Figure 38**, permet de comparer la séparation avec les résultats de la méthode TYRE v.0.

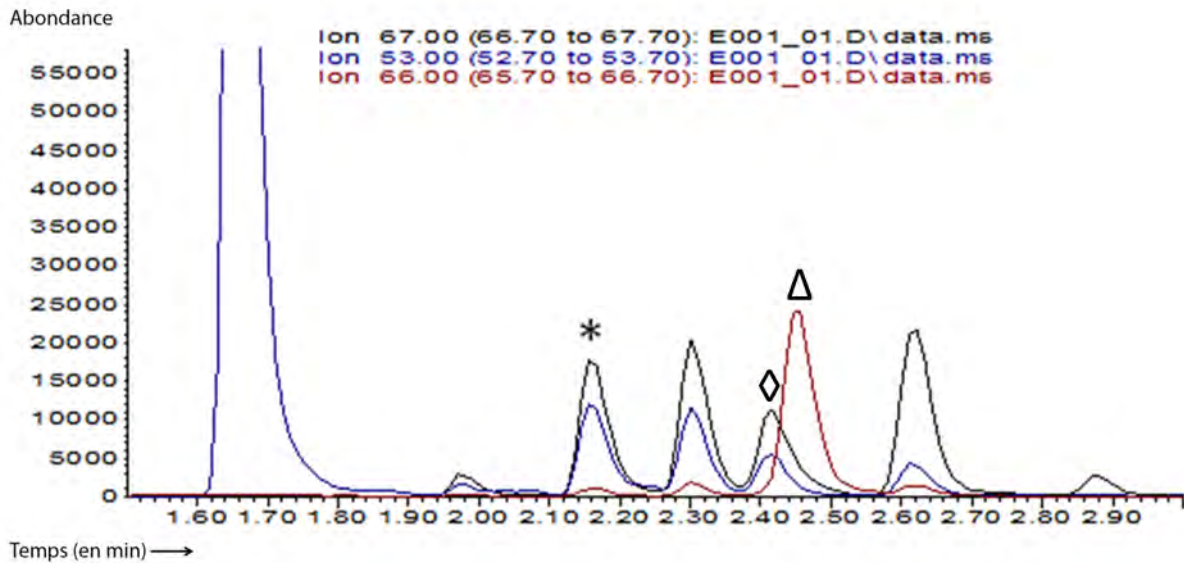


Figure 38 : Illustration d'une partie du pyrogramme de l'échantillon N°01 (en mode EIC) obtenu par la méthode TYRE v.1, l'étoile (*) indique le pic de l'isoprène

La séparation des composés dont les ions majoritaires sont le 67 et le 53 a été grandement améliorée par le changement de colonne. Le pic de l'isoprène (indiqué par une étoile sur la **Figure 38**) est bien séparé des autres composés, permettant sa bonne intégration future. Par contre, le composé à 2.42 min dont l'ion majoritaire est le 67 (indiqué par un losange sur la **Figure 38**) et le composé à 2.46 min dont l'ion majoritaire est le 66 (indiqué par un triangle sur la **Figure 38**) présentent toujours un chevauchement. Toutefois, l'intégration des composés est basée sur l'intégration de l'ion majoritaire. Les ions majoritaires pour ces deux composés qui se chevauchent étant différents, il a été jugé que l'obtention d'une meilleure séparation entre ces deux composés n'était pas nécessaire.

La colonne de chromatographie utilisée pour la méthode TYRE v.1 a montré de meilleures capacités de séparation pour les composés volatiles légers. Cette nouvelle colonne a ainsi été choisie pour la suite du travail. L'augmentation du seuil minimal des masses scannées a permis d'éliminer le pic de l'air et le bruit de fond dû à celui-ci. Cette augmentation semble ainsi adéquate, mais elle pourrait rendre difficile l'identification d'un composé qui présenterait des ions importants dont le rapport masse/charge est inférieur au seuil de 35 uma. Il faudra donc tenir compte de cet éventuel problème lors de la phase d'identification des spectres de masse.

6.5 Optimisation des conditions de la pyrolyse

La pyrolyse est un processus généralement complexe et il n'existe pas de règle précise concernant la température et le temps auxquels un type d'échantillon devrait être pyrolysé (Moldoveanu, 2005). La température va dépendre non seulement du type d'échantillon mais également du but poursuivi par l'analyste. Le choix de la température de pyrolyse est important car les composés formés et leur abondance dépendent de ce paramètre (Moldoveanu, 2005). C'est pourquoi les paramètres de la pyrolyse ont été définis comme la partie de la méthode instrumentale à optimiser à l'aide de plans d'expériences.

6.5.1 Les plans d'expériences

Pour comprendre à quoi servent les plans d'expériences et dans quel but ceux-ci ont été utilisés dans la présente recherche, le schéma d'un processus, qui peut représenter une méthode analytique, est illustré sur la **Figure 39**.

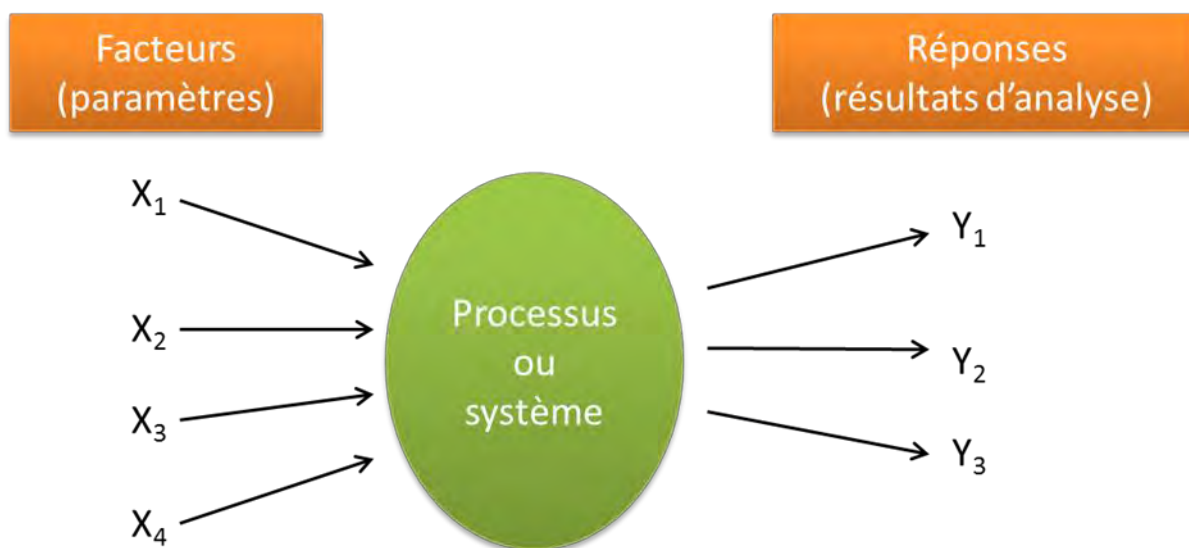


Figure 39 : Illustration d'un processus qui peut représenter une méthode analytique

Le processus arbore différents facteurs qui peuvent varier dans une certaine mesure et ainsi avoir une influence sur le processus. La méthode analytique, représentée par le processus (ou système), arbore plusieurs paramètres dont les réglages peuvent varier dans une certaine gamme. D'autres facteurs externes à la méthode peuvent aussi intervenir, par exemple la taille de l'échantillon, l'humidité et la température de la pièce. Les paramètres sont appelés facteurs dans les plans d'expériences. Certains de ces paramètres peuvent influencer le processus et ainsi indirectement présenter des effets sur la réponse du système, en l'occurrence les résultats d'analyse.

Lors du développement et de l'optimisation d'une méthode, les questions d'intérêt sont généralement les suivantes :

- Quels sont les paramètres de la méthode analytique qui influencent le plus les résultats d'analyse ? Comment ces paramètres influencent-ils les résultats, c'est-à-dire qu'elle est la valeur de leur influence ? Est-elle positive ? etc.
- Une fois que ces paramètres ont été identifiés et que leurs effets ont pu être estimés : quels sont les meilleurs réglages de ces paramètres pour atteindre le but fixé ?

Les plans d'expériences, qui peuvent être décrits comme un procédé statistique pour mener des expériences, permettent de répondre à ces questions tout en optimisant les efforts investis et le temps à disposition. En effet, ils permettent de couvrir la région expérimentale avec le nombre d'expériences nécessaires, d'estimer les effets importants, d'identifier les interactions possibles entre les facteurs et d'interpréter correctement les résultats obtenus (Box *et al.*, 2005).

Plusieurs termes utilisés dans les plans d'expériences méritent d'être décrits et/ou transposés en termes analytiques (**Tableau 14**).

Termes des plans d'expériences	Définitions et transpositions en termes analytiques
Expérience	Analyse
Facteur	Composant du système qui peut être varié et présente potentiellement une influence sur le système Les facteurs d'une méthode analytique sont par exemple les paramètres de la méthode, la nature et la préparation de l'échantillon
Niveaux d'un facteur	Valeurs définies par l'expérimentateur que prendra le facteur pour le déroulement des expériences (valeurs des paramètres)
Effet d'un facteur	Influence d'un paramètre sur la réponse (peut être positif ou négatif) Les plans d'expériences, qui respectent l'orthogonalité, permettent de calculer la valeur de ces effets à partir des résultats obtenus
Points du plan	Points qui représentent les différentes combinaisons possibles des niveaux des facteurs Les valeurs de ces points sont les conditions analytiques auxquelles les analyses sont menées
Facteur réponse	Variable choisie par l'expérimentateur pour caractériser la réponse (le résultat d'analyse)
Surface réponse	Surface qui représente les valeurs que prend le facteur réponse en fonction des niveaux des facteurs.

Tableau 14 : Définitions et transpositions des termes utilisés en plans d'expériences en termes analytiques

Lorsque des plans d'expériences sont utilisés, les analyses ne sont donc pas effectuées aléatoirement mais suivent un plan préalablement défini. Ce plan est formé de différents points qui représentent les combinaisons des niveaux de tous les facteurs auxquels les expériences sont conduites. Par exemple un plan à trois facteurs avec deux niveaux par facteur sera constitué de 8 points (2^n avec n =nombre de facteurs). Les résultats obtenus à chaque point du plan font partie de la surface réponse. Suivant certaines conditions (par exemple si le nombre d'analyses est suffisant) cette surface pourra être estimée grâce à la construction d'un modèle à partir des résultats obtenus.

L'exemple ci-après³⁹ illustre l'apport des plans d'expérience par rapport à un procédé non statistique pour mener des expériences. Sur la **Figure 40**, la méthode non statistique « pas à pas » est illustrée. Les carrés montrent où des expériences ont été conduites pour une méthode présentant deux facteurs : le temps et la température. Les ellipses représentent la surface réponse qui est inconnue. Le temps pour les expériences a tout d'abord été fixé et la température a été variée. Puis la température a été fixée à 200°C et le temps varié. Par ce procédé, le maximum de la réponse ne sera jamais obtenu car ce procédé ne tient pas compte de l'interaction du temps et de la température.

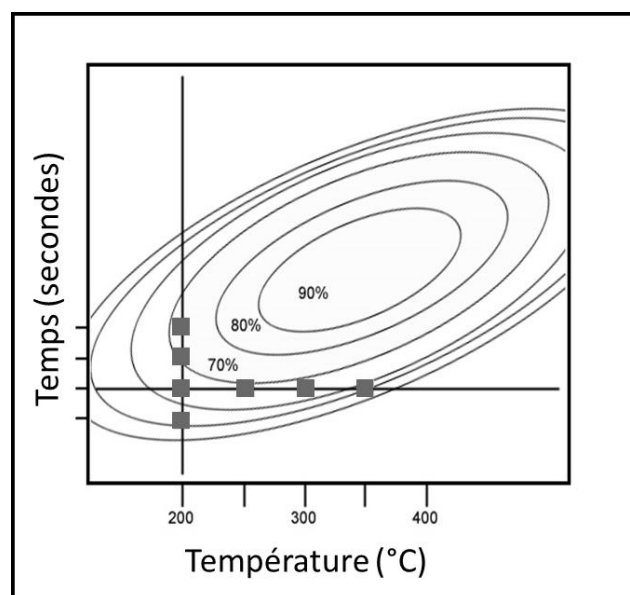


Figure 40 : Illustration de la méthode dite « pas à pas », les carrés représentent les points où des expériences ont été conduites

³⁹ Cet exemple est tiré du cours « Statistical Modelling and Design of Experiments » du Dr. Y.L. Grize, donné dans le cadre du postgrade en statistiques à l'Université de Neuchâtel.

Sur la **Figure 41**, un plan d'expériences est illustré : le Central Composite Design. La surface réponse est beaucoup mieux couverte et l'utilisation de ce plan permet d'estimer l'interaction entre le temps et la température. A partir des résultats obtenus, un modèle pourrait être construit pour estimer la surface réponse (construction des ellipses) et ainsi optimiser les conditions de la méthode pour atteindre un optimum.

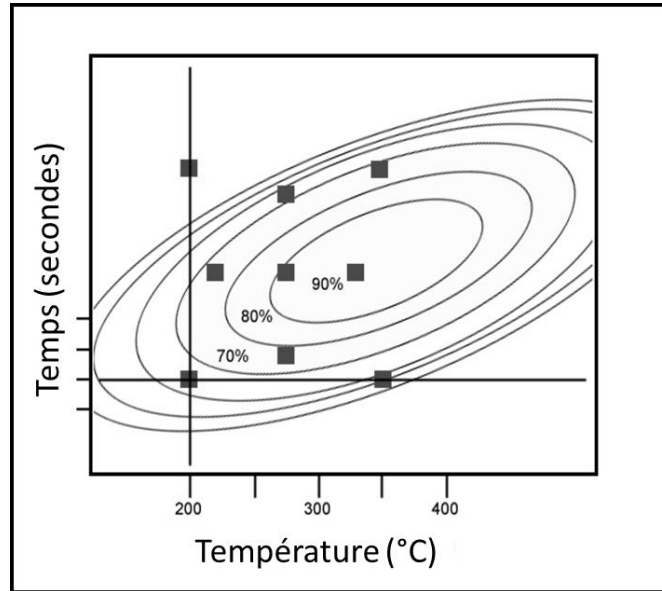


Figure 41 : Illustration d'un Central Composite Design, les carrés représentent les points où des expériences ont été conduites

6.5.2 Description de l'approche expérimentale

L'optimisation des conditions de la pyrolyse s'est déroulée en plusieurs étapes résumées par le processus itératif ci-dessous :

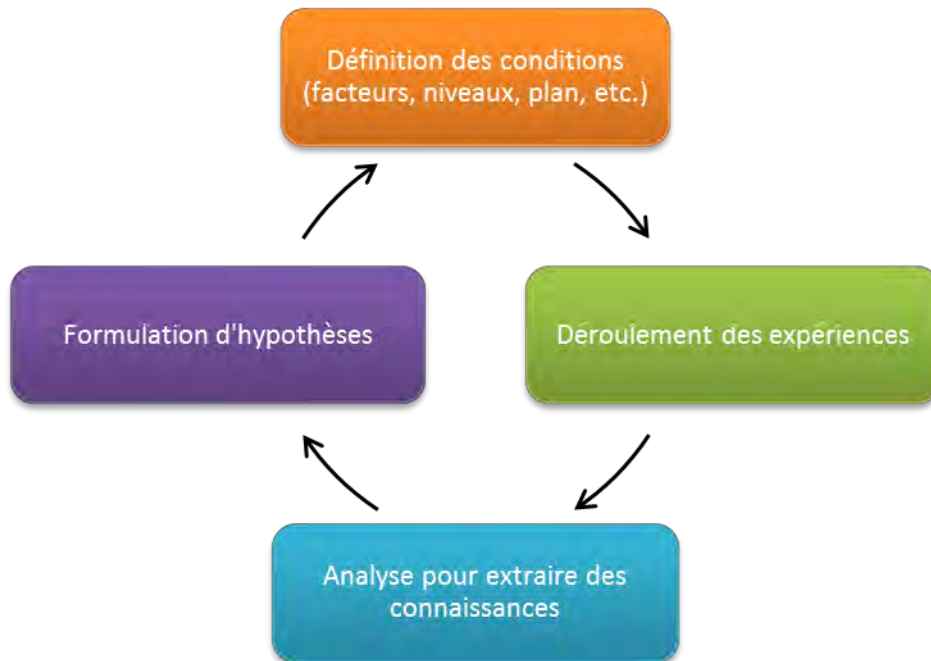


Figure 42 : Description de l'approche expérimentale pour l'optimisation des conditions de la pyrolyse

L'utilisation des plans d'expériences nécessite la définition d'un facteur réponse, qui dépend d'un but préalablement fixé. L'évaluation des résultats de ce facteur réponse permettra de déterminer dans quelle mesure le but fixé aura été atteint. Le choix du facteur réponse a ainsi été une étape primordiale dans ce processus. Les facteurs de la méthode jugés importants par rapport à leur influence potentielle sur la surface réponse ont ensuite été identifiés. Une fois les facteurs définis, les niveaux de chacun de ceux-ci ainsi que le type de plan d'expériences à réaliser ont été choisis. Les expériences ont ensuite été effectuées avec les conditions analytiques définies pour chaque point du plan. Des connaissances ont pu être extraites à partir des résultats obtenus pour le facteur réponse. Des hypothèses ont ensuite pu être formulées puis vérifiées à l'aide de nouvelles expériences, etc.

6.5.3 Définition du but et du facteur réponse

La phase d'optimisation a visé à identifier les paramètres de la pyrolyse influençant la variabilité des résultats. Cette variabilité peut être vue comme la *surface réponse* que cette recherche a modélisée dans le but de pouvoir identifier les conditions expérimentales qui produisent la plus faible variabilité. Cette surface étant inconnue, une méthode de travail la couvrant largement a été élaborée dans le but d'en extraire des connaissances. Il a donc fallu trouver un facteur réponse qui mesure la variabilité des résultats en vue de son évaluation. Pour la première étape, cette variabilité a été évaluée qualitativement par rapport à la présence/absence des pics observés et de leur temps de rétention. Pour la suite du travail, la variabilité a été évaluée quantitativement à l'aide de diverses mesures sur une partie des composés détectés. Cette variabilité a été mesurée à l'aide de la variance totale, des écarts-types et des écarts-types relatifs calculés à partir des abondances relatives des composés sélectionnés.

6.5.4 Définition des facteurs

La première étape a été de définir les facteurs importants de la pyrolyse qui peuvent influencer la surface réponse. Ces facteurs sont les suivants :

- La température de pyrolyse (T°)
- Le temps de pyrolyse (t)
- La rampe de chauffage de pyrolyse
- Le type d'échantillon

Les trois facteurs liés à la pyrolyse peuvent varier dans une large échelle, le temps de pyrolyse pouvant aller d'une seconde à plusieurs minutes, la température de 1°C à 1400°C et la rampe de 0.01 à $20.00^\circ\text{C}/\text{ms}$. La température la plus basse dépend toutefois de la température ambiante. Même si un ventilateur est installé pour refroidir la chambre de pyrolyse, il est plus raisonnable d'estimer que la température peut varier de 25°C à 1400°C , le laboratoire dans lequel l'instrumentation est installée comprenant un système de climatisation fixé à 20°C . La rampe de chauffage n'a pas été prise en compte pour la phase d'optimisation et a été fixée à son niveau maximal afin que le filament atteigne la température de pyrolyse fixée le plus rapidement possible ($20.00^\circ\text{C}/\text{ms}$). Ce mode de pyrolyse est appelé « pyrolyse éclair ».

Le but de cette recherche étant d'analyser des traces de pneumatiques de sources différentes, la méthode optimisée doit être adéquate pour un maximum de pneumatiques de la population d'intérêt. Le type d'échantillon est donc un facteur important qui doit être pris en compte pour

la phase d'optimisation. C'est pourquoi deux pneumatiques ont été choisis pour l'optimisation des conditions de la pyrolyse (**Tableau 15**).

Marque	Modèle	Made in	N° Echantillon	Notation
Kléber	C701TK	France	N°001	E001
Pirelli	Euforia Run Flat	Germany	N°027	E027

Tableau 15 : Détails des pneumatiques utilisés pour la phase d'optimisation des conditions de la pyrolyse

Ces deux pneumatiques ont été sélectionnés car des analyses préalables ont montré que ceux-ci présentaient des compositions différentes aux niveaux des quantités relatives des polymères utilisés pour leur fabrication. La **Figure 43** présente leur pyrogramme respectif où il peut être observé que les deux pneumatiques contiennent du copolymère du styrène et du butadiène et du polyisoprène (naturel et/ou synthétique) mais en quantités relatives différentes. En effet, le pneumatique Pirelli présente comme pics majoritaires l'isoprène et le dipentène (dimère de l'isoprène) soutenant la présence d'une plus large quantité de polyisoprène par rapport au copolymère du styrène et du butadiène. A contrario, le pneumatique Kléber présente comme pics majoritaires le butadiène et le styrène soutenant la présence d'une plus large quantité de leur copolymère comparé au polyisoprène. En se basant sur ces deux échantillons, l'optimisation couvre ainsi une certaine variation existante au sein des pneumatiques conçus pour la saison « été ».

Chaque pneumatique a fait l'objet d'un prélèvement d'environ 50 mm³ provenant de la partie centrale de leur bande de roulement. Ces prélèvements constituent les échantillons, notés E001 et E027.

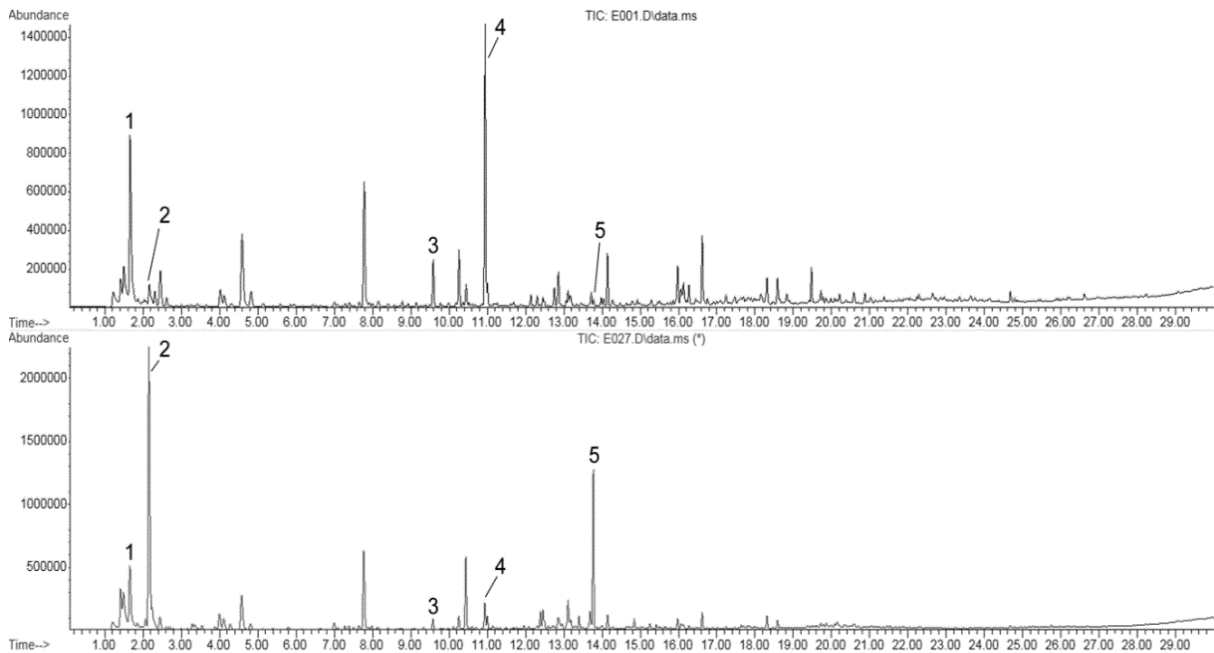


Figure 43 : Pyrogrammes (en mode TIC) des échantillons E001 (en haut) et E027 (en bas) entre 1.0 et 30.0 min.

**1 : 1,3-butadiène, 2 : isoprène, 3 : dimère du butadiène (4-vinylcyclohexène),
4 : styrène, 5 : dimère de l'isoprène (dipentène)**

6.5.5 Préparation des échantillons à analyser

La taille et l'épaisseur des échantillons analysés par pyrolyse peuvent influencer sur les résultats (Hancox *et al.*, 1991). Le fait que les polymères sont de mauvais conducteurs de la chaleur peut l'expliquer (Galín-Vacherot, 1971). Les échantillons à analyser devraient présenter une taille et une épaisseur similaires entre eux afin de minimiser l'influence de la différence de température qui peut exister entre l'intérieur et l'extérieur d'un échantillon. Cependant, pour l'analyse des traces de pneumatiques, ces paramètres ne peuvent pas être maîtrisés et il est attendu que les traces présentent des formes et épaisseurs variables. Toutefois, la taille générale des particules est prévue d'être de l'ordre de 0.07 mm^3 ($0.8 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$). Pour garantir une comparaison optimale entre les traces et les pneumatiques, il faut donc que les échantillons de pneumatiques pour les analyses soient de taille similaire aux traces et que leur forme et épaisseur représentent la variabilité attendue au sein des traces.

Afin de tenir compte des paramètres qui viennent d'être discutés, les prélèvements à analyser ont été préparés de la manière suivante : les échantillons d'environ 50 mm^3 provenant de la partie centrale de la bande de roulement ont été découpés en morceaux de l'ordre de 0.07 mm^3 (représentant environ 30-35 μg) de différentes formes et épaisseurs. Ceux-ci ont ensuite été dispersés dans une boîte en plastique. Pour chaque expérience des points du plan, un morceau a ensuite été pris aléatoirement dans la boîte et placé dans un tube en quartz neuf

préalablement nettoyé des éventuelles contaminations (**Chapitre 6.4.3** à la page 110). L'influence de la forme et de la taille de l'échantillon est ainsi répartie de manière aléatoire entre les analyses. Si l'échantillon original présentait une certaine variation dans sa composition, celle-ci a également été répartie aléatoirement entre les différentes expériences menées. En répétant plusieurs fois chaque point du plan, la variabilité mesurée a été considérée comme provenant essentiellement des conditions analytiques plutôt que de l'échantillon lui-même.

6.5.6 Echantillon N°001

6.5.6.1 Ech001 - Première série d'expériences : Planification

Une première série d'expériences a été menée afin d'acquérir des connaissances sur la surface réponse. Un plan à deux facteurs a été effectué, avec deux niveaux par facteur. Ce type de plan, appelé « plan factoriel complet » est particulièrement bien adapté pour débiter une étude expérimentale lorsque les influences et les effets des facteurs, ainsi que leurs potentielles interactions, ne sont pas connus (Otto, 2007). Plusieurs analyses à des conditions identiques ont été produites le même jour dans le but d'évaluer la répétabilité des résultats.

Les niveaux pour la température et le temps de pyrolyse ont été choisis en fonction de la littérature traitant de la pyrolyse des pneumatiques ou des polymères entrant dans la fabrication de la bande de roulement. La littérature traitant de la pyrolyse des pneumatiques est particulièrement abondante dans le domaine de l'écologie (Williams *et al.*, 1990; Conesa *et al.*, 1996a; Sainz-Diaz *et al.*, 1997; Cunliffe et Williams, 1998, 1999; Laresgoiti *et al.*, 2000; De Marco Rodriguez *et al.*, 2001; Gonzalez *et al.*, 2001; Kaminsky et Mennerich, 2001; Conesa *et al.*, 2004; Berrueco *et al.*, 2005; Kyari *et al.*, 2005). Les pneumatiques, en raison de leur nature complexe, sont des produits difficiles à recycler (Laresgoiti *et al.*, 2000) ou à éliminer. Ceux-ci sont ainsi souvent stockés dans des décharges (Cunliffe et Williams, 1999) ce qui pose des problèmes écologiques évidents. La quantité mondiale annuelle de déchets de pneumatiques avoisine les cinq millions de tonnes (Berrueco *et al.*, 2005). C'est pourquoi nombre de chercheurs se sont intéressés à trouver des moyens pour éliminer ces déchets tout en essayant d'en obtenir de l'énergie ou de recycler une partie des matériaux composant les pneumatiques. La pyrolyse est reconnue dans ce domaine car les pneumatiques possèdent un pouvoir calorifique supérieur à celui du charbon tout en présentant une teneur faible en cendres (Berrueco *et al.*, 2005). Les pneumatiques sont ainsi idéaux pour la combustion. La pyrolyse des pneumatiques connaît également un regain d'intérêt, car elle conduit à la production d'un résidu solide de carbone, d'une partie liquide ainsi que d'une fraction de gaz

(Berrueco *et al.*, 2005). Le résidu solide peut notamment être utilisé comme combustible ou comme noir de carbone (Napoli *et al.*, 1997; Cunliffe et Williams, 1998). De même, la fraction de gaz peut se révéler utile comme combustible (Cunliffe et Williams, 1998). La partie liquide est quant à elle constituée d'un mélange très complexe de composés organiques constitués de 5 à 20 carbones avec une très forte proportion d'aromatiques (Laresgoiti *et al.*, 2000). Ainsi, les huiles dérivées peuvent être utilisées directement comme combustible ou comme matière première des raffineries de pétrole (Berrueco *et al.*, 2005). Certains produits chimiques raffinés, par exemple le limonène (dimère du polyisoprène), peuvent également être obtenus par la pyrolyse des pneumatiques. Le rendement des fractions (solide, liquide, gazeux) et leurs compositions dépendent des conditions de la réaction et du système expérimental (Cunliffe et Williams, 1999). La majorité des études dans le domaine de l'écologie s'intéressent principalement aux conditions expérimentales permettant de produire la plus grande fraction solide, liquide ou gazeuse ou le plus grand taux d'un pyrolysats recherché pour ses propriétés (e.g. le limonène). Les réacteurs utilisés dans ces recherches peuvent être vus comme des pyrolyseurs isothermes de grande dimension (la température à l'intérieur du réacteur étant fixe). Ces réacteurs permettent la pyrolyse de quelques kilos à plusieurs tonnes de pneumatiques. Ceux-ci peuvent être alimentés en continu par des pneumatiques préalablement déchiquetés. L'instrumentation utilisée dans ces études ainsi que la quantité d'échantillon à disposition sont ainsi très différents de la présente recherche. Toutefois, les températures utilisées sont un bon point de départ pour fixer les niveaux de ce paramètre.

Seules quelques études ont procédé à une analyse de la fraction gazeuse qui résulte de la pyrolyse des pneumatiques ou des polymères entrant dans leur fabrication. Une partie de ces études a été considérée pour fixer les niveaux des facteurs. Les conditions expérimentales de la pyrolyse, utilisées dans ces études, sont présentées dans le **Tableau 16**. Les conditions expérimentales des articles qui traitent de la pyrolyse des pneumatiques dans un but de discrimination sont également présentées dans ce tableau.

Auteurs de l'article	Instrumentation	Température	Temps
(Berrueco <i>et al.</i> , 2005)	Réacteur	Min. 400°C Max. 700°C	2 heures
(Cunliffe et Williams, 1998)	Réacteur	Min. 450°C Max. 600°C	1 heure 30 minutes
(Kaminsky et Mennerich, 2001)	Réacteur	Min. 500°C Max. 600°C	2 heures à 4 heures
(Conesa <i>et al.</i> , 2004)	Réacteur	Min. 450°C Max. 1000°C	2 heures
(De Marco Rodriguez <i>et al.</i> , 2001)	Réacteur	Min. 300°C Max. 700°C	30 minutes
(Conesa <i>et al.</i> , 1996a)	Pyrolyseur à filament	Min. 600°C Max. 900°C	20 secondes
(Choi, 2000)	Pyrolyseur à point de Curie	590°C	5 secondes
(Alekseeva, 1980)	Pyrolyseur à point de Curie	Min. 650°C Max. 770°C	Min. 5 secondes Max. 10 secondes
(Kim <i>et al.</i> , 1990)	Pyrolyseur à point de Curie	670°C	5 secondes
(Sarkissian <i>et al.</i> , 2004)	Pyrolyseur à four isotherme	450°C	<i>Non indiqué</i>
(Ding et Liu, 1989)	Pyrolyseur à point de Curie	610°C	7 secondes

Tableau 16 : Etudes qui ont permis de sélectionner les niveaux des facteurs

Les températures de pyrolyse minimales et maximales sont respectivement de 400°C et 1000°C. Bien que Berrueco *et al.* (2005) aient testé une température de 400°C, ces auteurs conseillent une température de pyrolyse minimale de 450°C. Les temps de pyrolyse s'étendent de 5 secondes à 4 heures. Les temps de pyrolyse des études ayant utilisé un réacteur dépassent 1 heure. Ces temps de pyrolyse sont très longs comparés à ceux utilisés pour des pyrolyseurs à filament ou à point de Curie. Cela peut s'expliquer par le fait que des quantités très importantes de pneumatiques (plusieurs kilos ou tonnes) ont été analysées par ces réacteurs. Pour les niveaux du temps de pyrolyse, il a ainsi été jugé plus adéquat de se baser sur les études ayant utilisé une instrumentation proche de celle de la présente recherche, à savoir des pyrolyseurs à filament ou à point de Curie. Les niveaux choisis pour la température et le temps de pyrolyse sont présentés dans le **Tableau 17**. Comme il y avait peu de connaissance préalable de la surface réponse, des niveaux jugés extrêmes ont été choisis pour tenter de couvrir largement cette surface.

Facteur	Niveau inférieur	Niveau supérieur
Température	450°C	900°C
Temps	5 secondes	40 secondes

Tableau 17 : Facteurs et niveaux choisis pour la première série d'expérimentations

Un point central a également été défini à 650°C et 15 secondes. Il s’agit des conditions de pyrolyse utilisées lors de la phase d’évaluation des conditions chromatographiques (cf. **Chapitre 6.4.2** à la page 107). Les pyrogrammes obtenus avec ces conditions de pyrolyse présentaient une densité importante de pics et leur abondance a été jugée suffisante. Ce plan à cinq points a permis de faire un large screening de la surface réponse.

Le **Tableau 18** résume la première série d’expériences conduites :

N° d’analyse pour l’échantillon N°01	Température de repos de l’interface (en °C)	Température initiale de l’interface (en °C)	Température de pyrolyse (en °C)	Temps de pyrolyse (en secondes)	Date
E001_01	50	275	650	15	19.08.08
E001_02	50	275	650	15	20.08.08
E001_03	275	275	450	5	21.08.08
E001_04	275	275	450	5	21.08.08
E001_05	275	275	450	40	25.08.08
E001_06	275	275	450	40	25.08.08
E001_07	275	275	900	5	27.08.08
E001_08	275	275	900	5	27.08.08
E001_09	275	275	900	40	28.08.08
E001_010	275	275	900	40	28.08.08
E001_011	275	275	650	15	04.09.08
E001_012	275	275	650	15	04.09.08
E001_013	275	275	650	15	04.09.08

Tableau 18: Conditions expérimentales pour la première série d’expériences pour l’échantillon E001

La température de repos de l’interface (chambre de pyrolyse) au moment où l’échantillon est inséré dans celle-ci est indiquée dans la deuxième colonne du **Tableau 18**. La troisième colonne présente la température initiale que l’interface doit atteindre (depuis la température de repos) avant que l’échantillon puisse être pyrolysé. Celle-ci a été fixée à 275°C pour éviter que les pyrolysats condensent contre les parois de l’interface. Le délai d’attente jusqu’à ce que la chambre de pyrolyse ait atteint la température initiale peut entraîner des différences entre les expérimentations (Moldoveanu, 2005). En effet, l’échantillon n’est pas mis en relation avec le chromatographe durant cette phase et les éventuels produits de dégradations créés sont éliminés. La production et l’élimination de ces produits n’est pas maîtrisée, ce qui peut entraîner des différences d’une analyse à l’autre. Les deux premières expériences ont été effectuées avec une température de repos de l’interface à 50°C. Avant que l’échantillon puisse être pyrolysé, l’interface devait donc chauffer de 50°C à 275°C. La rampe maximale de température pour l’interface étant de 100°C/min, l’échantillon ne pouvait être pyrolysé qu’après un délai de plus de 2 minutes. Ce laps de temps pouvant entraîner une perte des

composés volatiles, un changement de la température de repos a été opéré. Celle-ci a été fixée à 275°C permettant que l'échantillon soit pyrolysé dès son introduction dans l'interface. Les analyses E001_01 et 02, effectuées avec une température de repos à 50°C, n'ont pas été prises en compte pour l'évaluation des résultats.

6.5.6.2 Ech001 - Première série d'expériences : Résultats

Toutes les analyses effectuées aux mêmes conditions expérimentales ont été appréciées visuellement par superposition de leur pyrogramme. Cela a permis d'évaluer facilement et rapidement les pyrogrammes obtenus au niveau du nombre de pics observés avant de procéder à une analyse plus approfondie.

Les analyses à 450°C

La comparaison visuelle des analyses menées à 450°C et 5 secondes, respectivement 40 secondes, a montré que leurs pyrogrammes présentent très peu de pics entre 1.00 et 10.00 min (**Figure 44** et **Figure 45**). Les pics ont une abondance très faible comparée aux résultats obtenus avec d'autres conditions de température. Les analyses à 450°C et 5 secondes de pyrolyse montrent également une pauvre répétabilité, plusieurs pics n'étant présents que sur le pyrogramme E001_04 (en bleu sur la **Figure 44**).

Ces conditions analytiques ont ainsi été jugées mauvaises et les analyses à 450°C ont été abandonnées pour la suite de ce travail.

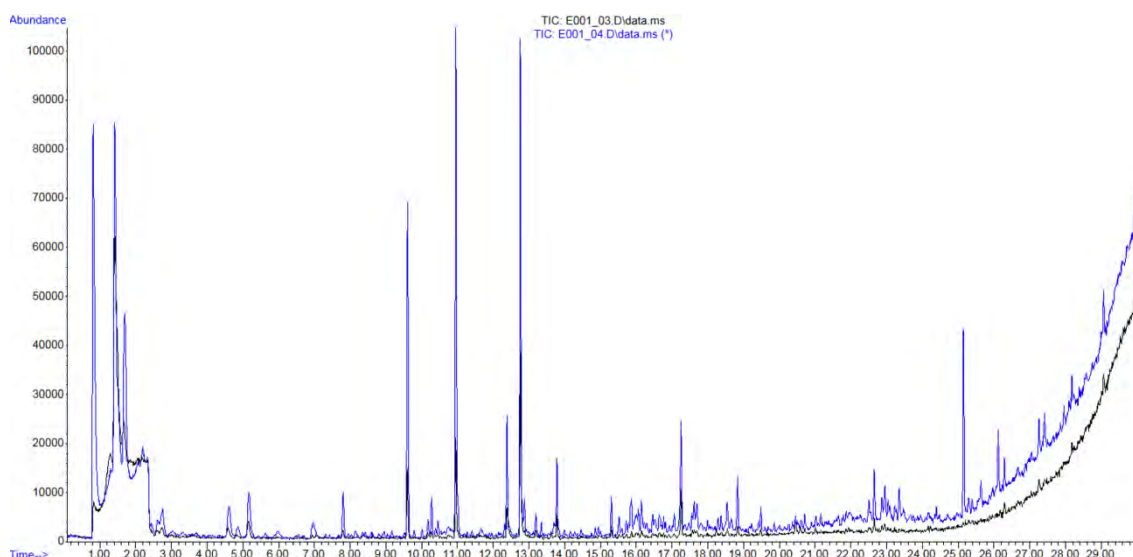
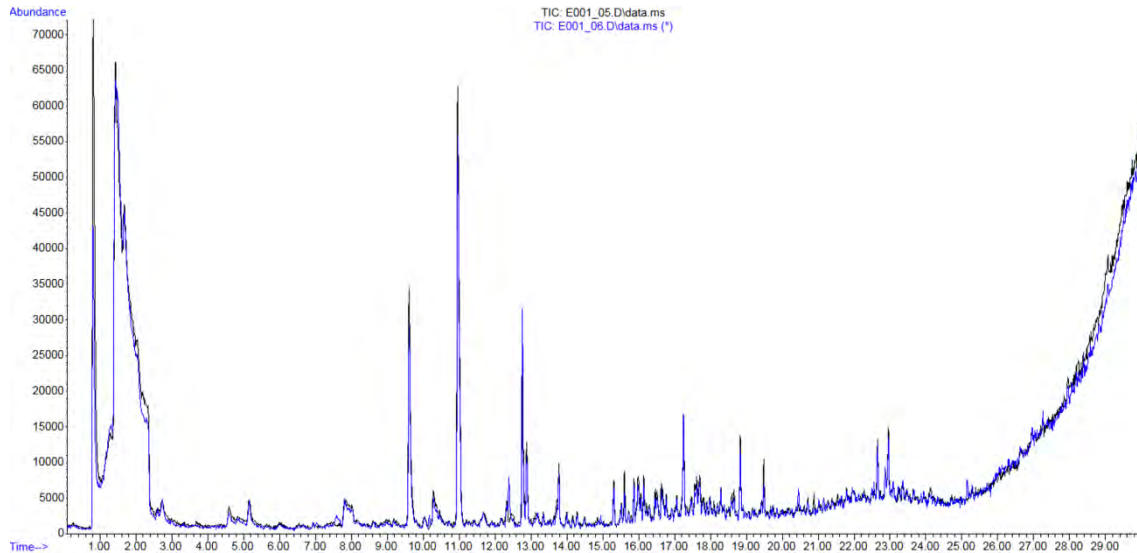


Figure 44 : Pyrogrammes de l'échantillon E001 (en mode TIC), obtenus avec 450°C et 5 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

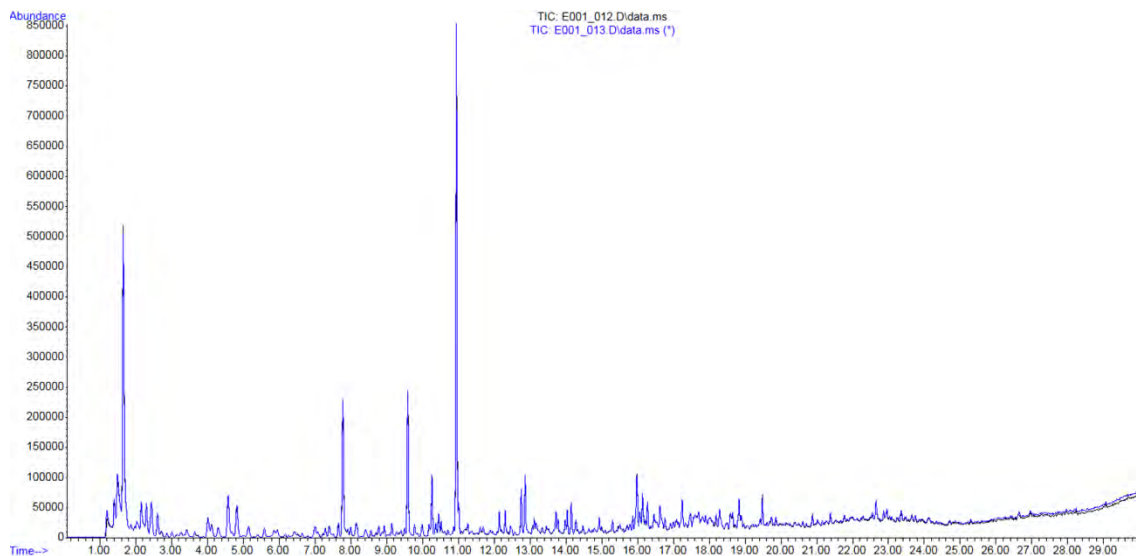


**Figure 45 : Pyrogrammes de l'échantillon E001 (en mode TIC),
obtenus avec 450°C et 40 secondes de pyrolyse
(entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)**

Les analyses à 650°C

L'analyse E001_011 présente des abondances de pics très faibles. Cela est certainement dû à une trop petite quantité d'échantillon introduite. Cette mesure a donc été écartée pour les comparaisons car les pics de trop faible abondance n'étaient pas exploitables.

Les pyrogrammes E001_012 et 013 montrent une bonne répétabilité au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention (**Figure 46**). Ceux-ci sont nombreux et présentent une abondance jugée suffisante.



**Figure 46 : Pyrogrammes de l'échantillon E001 (en mode TIC),
obtenus avec 650°C et 15 secondes de pyrolyse
(entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)**

Les analyses à 900°C

Les pyrogrammes à 900°C avec un temps de pyrolyse de 5 secondes (E001_07 et 08) montrent une bonne répétabilité au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention (**Figure 47**). De nombreux pics sont présents et leur abondance respective est jugée satisfaisante. Les mêmes constatations peuvent être faites pour les analyses avec un temps de pyrolyse de 40 secondes (**Figure 48**).

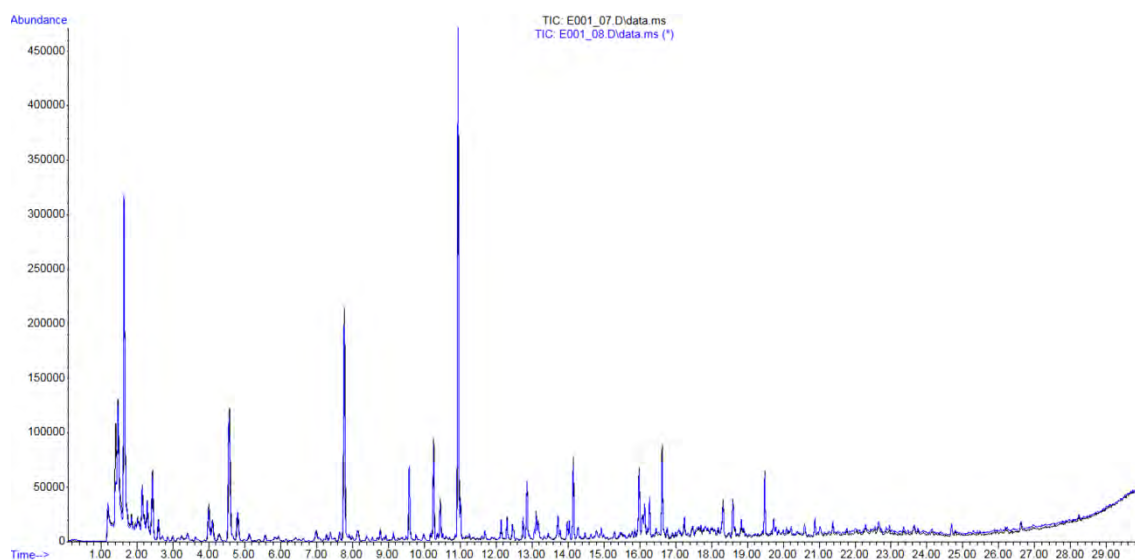


Figure 47 : Pyrogrammes de l'échantillon E001 (en mode TIC), obtenus avec 900°C et 5 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

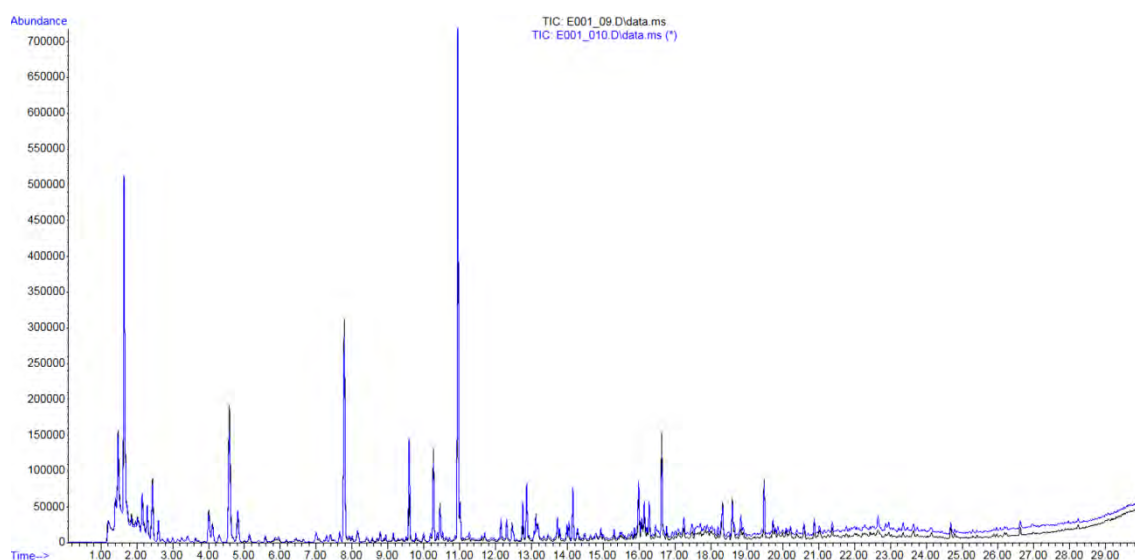


Figure 48 : Pyrogrammes de l'échantillon E001 (en mode TIC), obtenus avec 900°C et 40 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

6.5.6.3 Ech001 - Première série d'expériences : Conclusion

Ce premier plan conduit pour l'échantillon E001 a permis de rapidement observer que les analyses effectuées à une température de 450°C présentent une pauvre répétabilité. Non seulement les pics ne sont pas répétables mais ceux-ci sont peu nombreux et ont une abondance très faibles. Ces constatations, qui ont été faites aussi bien pour les analyses effectuées à 5 secondes qu'à 40 secondes, ont conduit à formuler l'hypothèse que la *température* présente une plus grande influence sur le résultat d'analyse que le *temps* de pyrolyse. Les analyses conduites à 650°C et 900°C présentent une bonne répétabilité au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention. Une évaluation tenant compte de l'abondance relative des composés est toutefois nécessaire pour comparer les résultats entre ces points du plan.

6.5.6.4 Ech001 - Deuxième série d'expériences : Planification

Une deuxième série d'analyses a été planifiée. Celle-ci fait partie du premier plan choisi car les facteurs et les niveaux testés sont les mêmes. Néanmoins les points à 450°C ont été écartés pour les raisons déjà explicitées. Le but consiste alors à évaluer si des analyses effectuées aux mêmes conditions mais avec un certain laps de temps entre elles présentent une bonne répétabilité au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention.

N° d'analyse pour l'échantillon N°01	Température de pyrolyse (en °C)	Temps de pyrolyse (en secondes)	Date
E001_016	650	15	10.10.08
E001_017	650	15	10.10.08
E001_018	900	5	04.11.08
E001_019	900	5	04.11.08
E001_020	900	5	04.11.08
E001_021	900	40	04.11.08
E001_022	900	40	04.11.08
E001_023	900	40	04.11.08
E001_024	650	15	05.11.08

Tableau 19: Conditions expérimentales pour la suite des expériences (Echantillon E001)

Pour les expériences conduites à 650°C et 15 secondes, les analyses N°016 et 017 ont été effectuées un mois après les analyses N°011 à 013 (cf. **Tableau 18** page 129) et l'analyse E001_024 environ deux mois plus tard⁴⁰.

Pour les expériences conduites à 900°C, un peu plus de deux mois séparent les premières analyses (cf. **Tableau 18** page 129) des suivantes.

6.5.6.5 Ech001 - Deuxième série d'expériences : Résultats

Une comparaison visuelle par superposition des pyrogrammes obtenus aux mêmes conditions a montré que ceux-ci sont bien répétables au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention (**Figure 49**, **Figure 50** et **Figure 51**).

Pour les répliques à 650°C et 15 secondes, les abondances relatives des pics sont également visuellement répétables. Pour les analyses à 900°C, aussi bien à 5 qu'à 40 secondes, les abondances relatives de certains pics semblent moins répétables entre les répliques. Cette observation nécessite toutefois une inspection plus détaillée, à l'aide de l'intégration des aires des ions cibles, pour être confirmée.

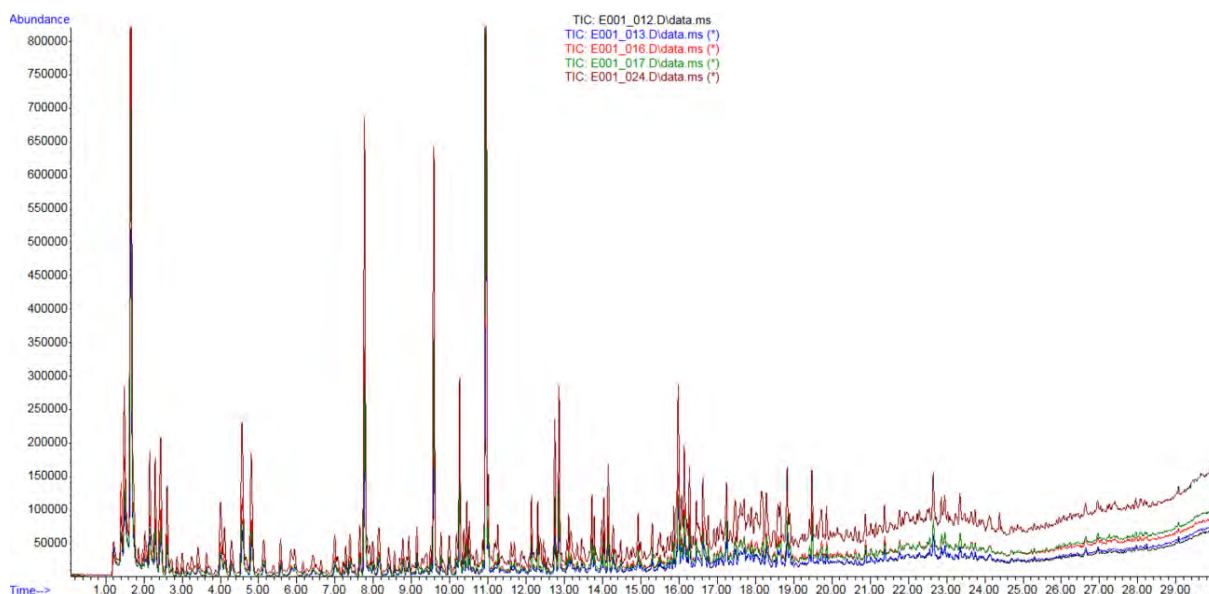


Figure 49 : Pyrogrammes de l'échantillon E001 (cinq répliques en mode TIC), obtenus avec 650°C et 15 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

⁴⁰ Les analyses E001_014 et 015 à 650°C et 15 secondes ont dû être écartées suite à un problème technique d'entrée d'air dans la colonne de chromatographie.

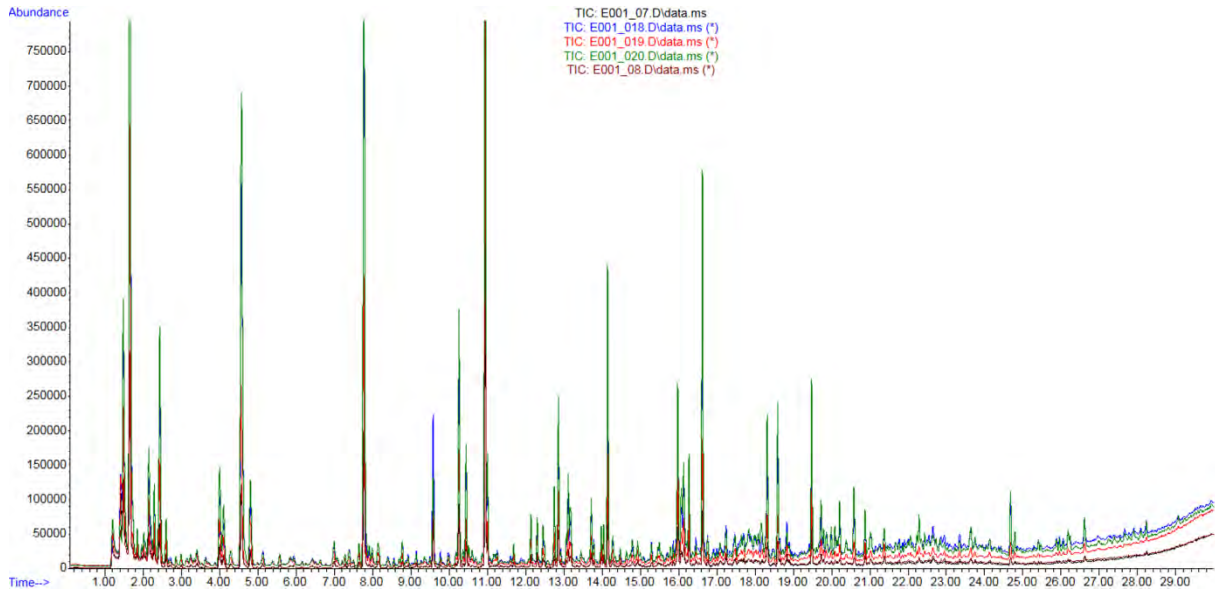


Figure 50 : Pyrogrammes de l'échantillon E001 (cinq réplicas en mode TIC), obtenus avec 900°C et 5 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

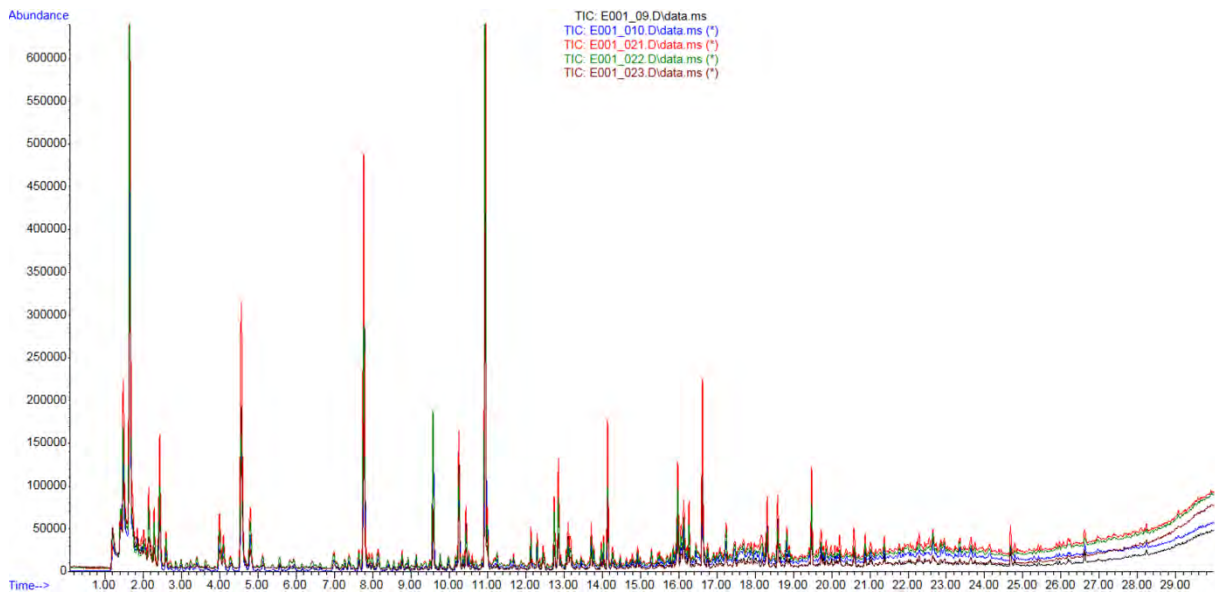


Figure 51 : Pyrogrammes de l'échantillon E001 (cinq réplicas en mode TIC), obtenus avec 900°C et 40 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

En effectuant plusieurs analyses à chaque point du plan, la variabilité de l'abondance relative de certains composés produits, en fonction des conditions d'analyse, a pu être évaluée. Cette variabilité de l'abondance relative a servi de facteur réponse pour cette première série d'expériences. L'évaluation de cette variabilité a nécessité les étapes suivantes sur les pyrogrammes obtenus :

- 1) Sélection de composés
- 2) Intégration de l'aire de l'ion cible des composés sélectionnés
- 3) Vérification des composés intégrés et transfert des données dans un tableau Excel
- 4) Normalisation des aires des composés
- 5) Traitement auxiliaire
- 6) Calcul de la moyenne et des écarts-types

Etape 1)

Le choix des composés à intégrer s'est basé sur leur abondance et la qualité de leur séparation. Ainsi, les composés qui se détachaient bien du bruit de fond et qui présentaient des spectres de masse similaires sur la largeur de leur base ont été sélectionnés. Au total, huitante-cinq composés ont été sélectionnés sur l'ensemble du pyrogramme de façon ordonnée (composé N°01 à 1.40 min jusqu'au composé N°085 à 24.12 min). Les composés sont donc listés par leur temps de rétention croissant.

Etape 2)

Une macro a été construite pour l'intégration de l'aire de l'ion cible des composés sélectionnés à l'aide du programme Enhanced Data Analysis MSD Chemstation (version D.02.00.275) de chez Agilent Technologies.

La construction de la macro s'est basée sur le pyrogramme E001_012. Le temps de rétention de chaque composé sélectionné, l'ion cible (généralement l'ion qui présente la plus grande abondance) et plusieurs ions qualificatifs (généralement entre 2 et 4) sont déclarés à la macro pour chaque composé. Il s'agit des ions qui doivent être présents pour le composé élué à ce temps de rétention. La macro se basera ainsi en premier lieu sur un intervalle de temps préalablement défini (temps de rétention +/- 0.50 min) pour déterminer la zone du pyrogramme où le composé sélectionné doit se trouver. La macro recherche ensuite dans cet intervalle si l'ion cible est présent ainsi que les ions qualificatifs. L'aire de l'ion cible est ensuite intégrée pour ce composé. Cette aire représente l'abondance de cet ion pour le composé sélectionné à ce temps de rétention.

Etape 3)

Bien que la macro créée se base sur le temps de rétention et les ions introduits pour l'intégration du bon composé, des erreurs peuvent survenir. Celles-ci se produisent typiquement lorsque plusieurs composés, présentant les mêmes ions majoritaires, sont élués dans un intervalle de temps proche. Cela a été souvent observé pour les composés produits lors de la pyrolyse d'un échantillon de pneumatique. Pour pallier ce problème, chaque intégration a été revue manuellement par la procédure décrite ci-après. La macro est lancée et l'opérateur peut visualiser quel composé a été intégré pendant un laps de temps défini avant que la macro passe au composé suivant. Pour un opérateur qui connaît les composés recherchés, une durée minimale de 10 secondes par composé a été estimée suffisante pour ce contrôle. Le temps de rétention, désigné dans la macro pour le composé recherché, est indiqué par une droite verticale permettant de situer le composé intégré par rapport à ce qui est attendu. Les abondances de chaque ion introduit dans la macro pour le composé recherché sont également représentées par des couleurs différentes. Cette double information (temps de rétention + ions spécifiques) permet de vérifier que le composé intégré est bien celui qui est recherché. Lorsqu'une erreur est remarquée, la macro peut être arrêtée pour permettre à l'opérateur d'intégrer manuellement le bon composé. Une vérification complémentaire est possible par comparaison du spectre de masse du composé intégré (avec tous les ions détectés) avec le spectre de masse du composé introduit dans la macro.

Cette étape a été jugée essentielle puisqu'environ 15 à 20% des composés se sont révélés être faussement ou mal intégrés pour chaque analyse. Ces corrections manuelles ont été coûteuses en temps étant donné qu'environ 15-20 min par analyse ont été nécessaires.

Etape 4)

Comme la quantité de pneumatique introduite diffère d'un échantillon à un autre (cf. **Chapitre 6.5.5** à la page 125), une normalisation des aires de chaque composé sélectionné sur la somme totale des aires des composés pris en considération est nécessaire. Cette normalisation est indispensable pour comparer quantitativement les analyses. Le calcul est effectué comme suit :

$$A_i \text{ norm.} = \frac{A_i}{\sum_{j=1}^{85} A_j}$$

A : aire intégrée pour l'ion cible

i, j : indices des composés intégrés (de 1 à 85)

Etape 5)

Les aires normalisées (A_i norm.), qui représentent l'abondance relative de chaque composé intégré, ont ensuite subi un traitement de double racine carrée pour réduire les erreurs. Ce prétraitement a été choisi car il permet également de normaliser les variables (i.e. les composés). Ce prétraitement tend à mettre à la même échelle les composés de faible et de grande abondance relative. Les composés de grande abondance relative sont plus réduits par ce prétraitement que les composés de faible abondance relative, ramenant tous les composés à une échelle similaire. Ce point sera potentiellement important pour certains traitements statistiques subséquents afin que les composés de faible et de grande abondance relative aient un poids similaire.

Etape 6)

La moyenne et l'écart-type ont été calculés pour chaque composé sur la base des aires normalisées (A_i norm.) et prétraitées (double racine carrée). L'écart-type relatif (**Relative Standard Error**) de chaque composé a également été calculé comme suit :

$$RSD_i \text{ (en \%)} = \frac{(Ecart - type)_i}{Moyenne_i} * 100$$

Avec *i* : indice du composé *i* (allant de 1 à 85)

(Equation 6-1)

Ech001 - Les analyses à 650°C

Pour étudier la variabilité des abondances relatives des composés sélectionnés au point central, cinq expériences ont été utilisées⁴¹ :

- E001_012 et 013 du 04.09.08
- E001_016 et 017 du 10.10.08
- E001_024 du 05.11.08

Celles-ci ont subi les traitements qui viennent d'être explicités (étapes 1 à 6). Les écarts-types relatifs des composés ont ensuite été confrontés à une borne préalablement fixée. Les composés dont l'écart-type relatif était supérieur à cette borne, ont été jugés non-répétables. Ces composés devraient être écartés pour l'étape de comparaison entre échantillons de sources différentes car ils présentent une trop grande variabilité au niveau de leur abondance relative. Pour une discrimination optimale entre échantillons de sources différentes, l'idéal est d'avoir des composés qui présentent des écarts-types de faible valeur pour des analyses effectuées sur un même échantillon (RSD_{intra}) et de forte valeur pour des analyses effectuées sur des échantillons de sources différentes (RSD_{inter}). Comme un des buts de l'analyse chimique des pneumatiques et de leur trace est la mise en place d'une méthode permettant la comparaison et la discrimination des échantillons provenant de sources différentes, ces écarts-type relatifs constituent un facteur réponse intéressant. La borne dépend de l'instrumentation et de la méthode mise en place. Pour la GC/MS, une valeur de 5% est généralement admise et a été choisie pour la présente recherche.

⁴¹ Les analyses E001_014 et 015 ont dû être écartées suite à un problème technique d'entrée d'air dans la colonne de chromatographie.

La **Figure 52** présente la distribution de ces écarts-types relatifs.

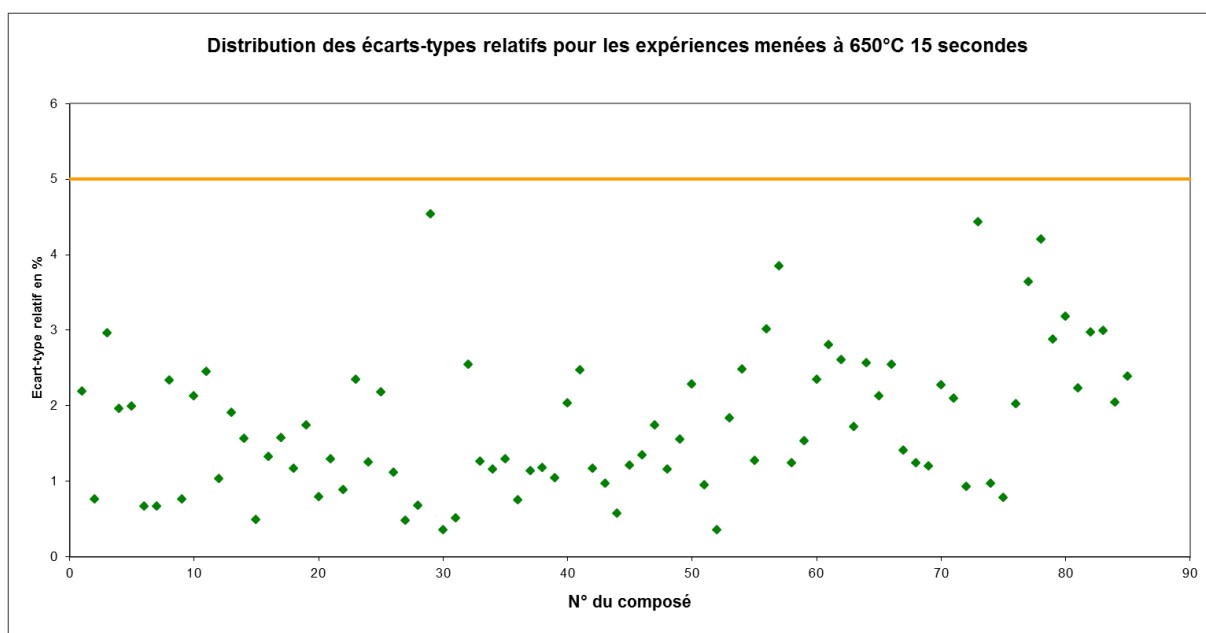


Figure 52 : Distribution des écarts-types relatifs pour les expériences menées à 650°C pendant 15 secondes pour l'échantillon E001

Tous les écarts-types relatifs sont inférieurs à 5% et la distribution ne montre pas de tendance particulière sur l'entièreté du pyrogramme.

Ech001 - Les analyses à 900°C pendant 5 secondes

Pour étudier la variabilité des abondances relatives des composés sélectionnés à ce point du plan, cinq expériences ont été utilisées :

- E001_07 et 08 du 27.08.08
- E001_018 à 020 du 04.11.08

Celles-ci ont subi les mêmes traitements que les expériences menées à 650°C.

La **Figure 53** présente la distribution des écarts-types relatifs.

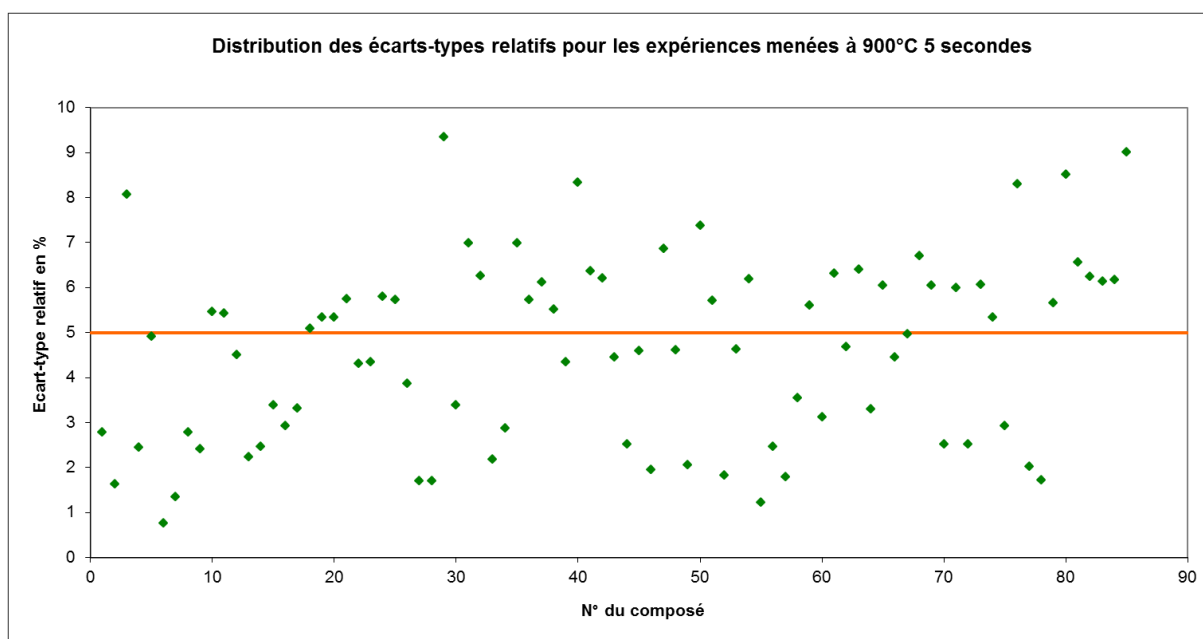


Figure 53 : Distribution des écarts-types relatifs pour les expériences menées à 900°C pendant 5 secondes pour l'échantillon E001

Cette distribution semble aléatoire mais contrairement aux expériences du point central, beaucoup des écarts-types relatifs ont une valeur supérieure à 5%. Presque la moitié de ceux-ci présentent une valeur supérieure à la valeur seuil d'acceptabilité fixée (40 écarts-type relatifs >5%). Les composés qui présentent des écarts-types relatifs élevés se trouvent aussi bien au début, qu'au milieu ou à la fin du pyrogramme.

Ech001 - Les analyses à 900°C pendant 40 secondes

Pour étudier la variabilité des abondances relatives des composés sélectionnés à ce point du plan, cinq expériences ont été utilisées :

- E001_09 et 010 du 28.08.08
- E001_021 à 023 du 04.11.08

Celles-ci ont subi les mêmes traitements que les expériences précédentes.

La **Figure 54** présente la distribution des écarts-types relatifs.

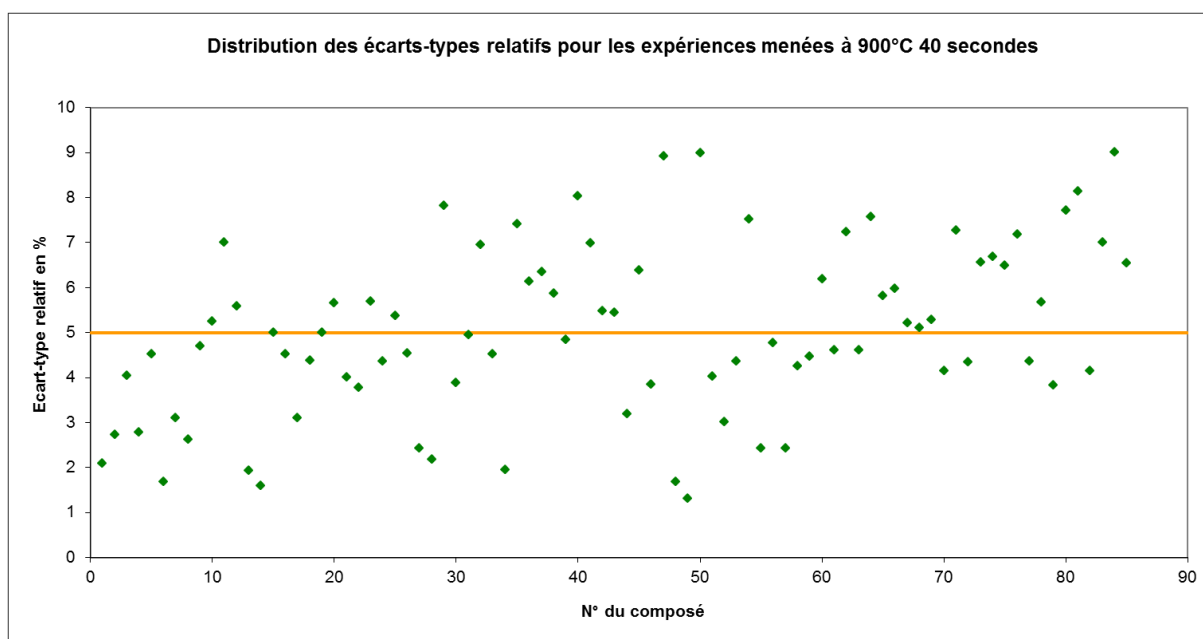


Figure 54 : Distribution des écarts-types relatifs pour les expériences menées à 900°C pendant 40 secondes pour l'échantillon E001

Cette distribution présente beaucoup de valeurs supérieures à la limite des 5%. Comme pour les expériences menées à 900°C pendant 5 secondes, pratiquement la moitié des composés présentent des valeurs supérieures à la borne de 5%. Une légère tendance est visible : les composés en fin de pyrogramme présentent en moyenne des écarts-types relatifs supérieurs aux composés au début du pyrogramme.

6.5.6.6 Ech001 - Comparaison des résultats

Les résultats pour chaque point du plan ont été présentés séparément. Ceux-ci vont maintenant être comparés afin de tirer un maximum de connaissances pour la suite du travail. Pour estimer la variabilité totale des abondances relatives des composés sélectionnés, à chaque point du plan, les variances de chaque composé intégré ont été calculées puis sommées (variance totale).

Point du plan	Variance totale	Nombre de RSD > 5%
450°C 5 secondes	<i>Pyrogrammes inexploitable</i>	
450°C 40 secondes	<i>Pyrogrammes inexploitable</i>	
650°C 15 secondes (centre)	~0.00263	0
900°C 5 secondes	~0.01235	40
900°C 40 secondes	~0.01550	41

Tableau 20 : Comparaison des résultats des différents points du plan pour l'échantillon E001

Les expériences effectuées à 450°C ont donné des pyrogrammes inexploitable et ont dû être abandonnées. Il ressort du **Tableau 20** que le point central entraîne une variabilité environ cinq fois moins élevée que pour les points à 900°C et le nombre d'écart-types relatifs supérieurs à 5% est également très différent. La **Figure 55** montre que la distribution des écart-types relatifs pour le point central est différente des distributions à 900°C avec une dispersion beaucoup plus faible des valeurs et une médiane significativement inférieure. Plus de 75% des écart-types relatifs pour les expériences menées à 650°C et 15 secondes se trouvent largement en dessous des 3%. Les composés intégrés et produits avec ces conditions expérimentales sont donc jugés répétables au niveau de leur abondance relative.

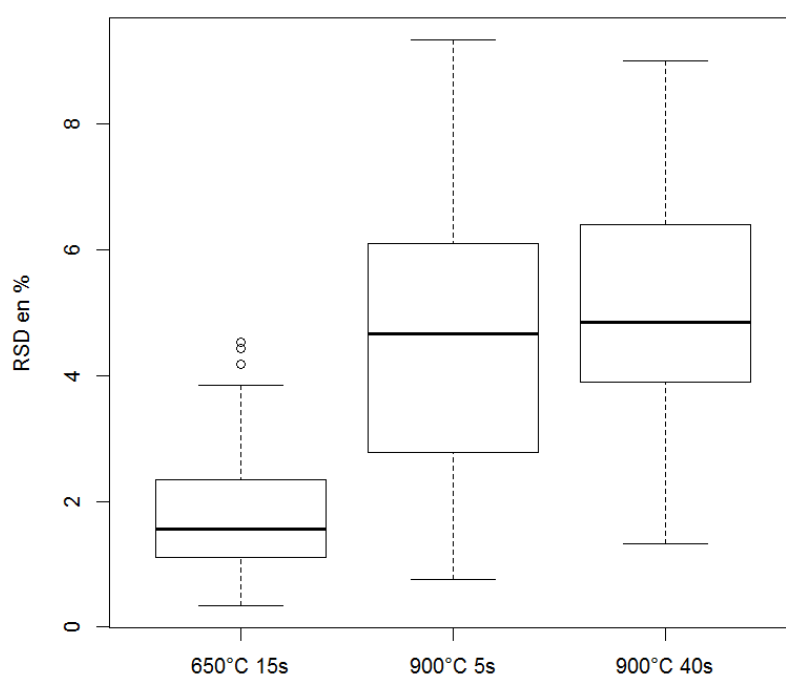


Figure 55 : Box plots des écart-types relatifs (en %) pour les expériences menées aux différents points du plan (Echantillon E001)

Les expériences menées à 900°C présentent quant à elles un nombre important d'écart-types relatifs supérieurs à 5%. Pratiquement la moitié des composés intégrés ne sont donc pas répétables à ces conditions d'analyse au niveau de leur abondance relative. Le box plot des expériences menées à 900°C et 5 secondes montre une plus large étendue des valeurs que celles menées à 40 secondes. Les expériences menées à 900°C et 40 secondes ont un pourcentage plus élevé de composés présentant de plus hautes valeurs d'écart-type relatif.

Les résultats obtenus pour l'échantillon E001 indiquent que la *température* influence davantage les résultats d'analyse que le *temps* de pyrolyse. Il apparaît également que

l'augmentation du *temps* de pyrolyse tend à faire augmenter la variabilité de l'abondance relative des composés.

6.5.7 Echantillon N°027

Les analyses effectuées pour l'échantillon E027 ont été menées après celles pour l'échantillon E001. Les connaissances acquises concernant la température de la chambre de pyrolyse pour l'échantillon E001 ont donc permis de produire cette série directement avec une température de repos de 275°C. Les choix concernant les facteurs testés et leurs niveaux se sont fait selon les mêmes justifications que pour l'échantillon E001.

6.5.7.1 Ech027 - Première série d'expériences : Planification

Le **Tableau 21** ci-après résume la première série d'expériences pour l'échantillon E027.

N° d'analyse pour l'échantillon E027	Température de pyrolyse (en °C)	Temps de pyrolyse (en secondes)	Date
E027_01	900	40	11.11.08
E027_02	900	40	11.11.08
E027_03	450	5	12.11.08
E027_04	450	5	12.11.08
E027_05	900	5	12.11.08
E027_06	900	5	12.11.08
E027_07	650	15	13.11.08
E027_08	650	15	13.11.08
E027_09	450	40	13.11.08
E027_010	450	40	13.11.08
E027_011	900	40	17.11.08
E027_012	900	40	17.11.08
E027_013	900	40	18.11.08
E027_014	650	15	18.11.08
E027_015	650	15	18.11.08
E027_016	650	15	18.11.08
E027_017	450	5	20.11.08
E027_018	450	5	20.11.08
E027_019	450	5	20.11.08

Tableau 21 : Conditions expérimentales pour la première série d'expérience pour l'échantillon E027

Les expériences se sont déroulées sur dix jours avec au minimum deux expériences à des conditions similaires effectuées le même jour afin de tester la répétabilité des résultats à chaque point du plan.

6.5.7.2 Ech027 - Première série d'expériences : Résultats

Toutes les analyses effectuées aux mêmes conditions expérimentales ont été évaluées visuellement par superposition de leur pyrogramme. Cela a permis d'évaluer facilement et rapidement les résultats obtenus avant de procéder à une analyse plus approfondie de ceux-ci. Pour toutes les conditions expérimentales testées, les pyrogrammes (E027_01 à 019) présentent une bonne répétabilité au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention. Ceux-ci présentent beaucoup de pics avec des abondances relativement élevées pour tous les points du plan.

6.5.7.3 Ech027 - Première série d'expériences : Discussion des résultats

Cette première série d'analyses a permis de constater que tous les points du plan présentent des pyrogrammes visuellement répétables au niveau du nombre de pics observés. En ce qui concerne les analyses à 450°C, ce résultat diffère par rapport à l'échantillon E001. Deux hypothèses sont alors possibles :

- 1) Le type d'échantillon entraîne des différences importantes sur les résultats d'analyse
- 2) Un problème est survenu entre les analyses de l'échantillon E001 et l'échantillon E027

L'hypothèse 1 semble peu probable. En effet, un échantillon de composition différente peut entraîner la formation d'autres composés. Des différences peuvent survenir au niveau des composés formés, de leur nombre, de leur abondance, etc. Mais il s'agit ici de passer de pyrogrammes au profil quasi inexistant pour les points à 450°C (pour l'échantillon E001) à des pyrogrammes avec beaucoup de pics d'abondance jugée élevée (pour l'échantillon E027). L'hypothèse 2 semble alors plus probable. Avant de poursuivre les expériences il a fallu examiner cette hypothèse et identifier l'origine de l'éventuel problème.

6.5.7.4 Ech027 - Identifier l'origine du problème

Pour vérifier l'hypothèse qu'un problème est survenu, de nouvelles analyses avec l'échantillon E001 ont été entreprises. Comme le point central présentait la plus faible variabilité totale, celui-ci a été choisi pour réaliser de nouvelles analyses.

L'analyse E001_025 (du 20.11.08) a été traitée comme antérieurement et comparée aux mesures précédentes (cf. page 121). L'ajout de cette nouvelle mesure a fait passer la variance totale de 0.00263 à 0.03220 et le nombre d'écart-types relatifs supérieurs à 5% de 0 à 55. Ces constatations vérifient l'hypothèse qu'un problème instrumental est survenu entre le 05.11.08 et le 11.11.08.

Plusieurs manipulations techniques ont été entreprises afin de pallier ce problème. A chaque étape de la maintenance, une analyse de l'échantillon E001 aux conditions du point central a été produite pour détecter si le problème avait été réglé. Finalement, le problème a pu être résolu par le changement du filament du pyrolyseur. Celui-ci produisait, dû à l'usure, une température plus haute que celle sélectionnée. Ce problème de température explique pourquoi les expériences menées à 450°C présentaient des pyrogrammes quasi similaires aux autres points du plan. L'explication de ce problème illustre parfaitement le fait que les connaissances préalablement acquises ont permis d'identifier un problème instrumental et de le résoudre. Les analyses pour l'échantillon E027 n'ont donc pas pu être utilisées et une nouvelle série d'expériences a dû être produite.

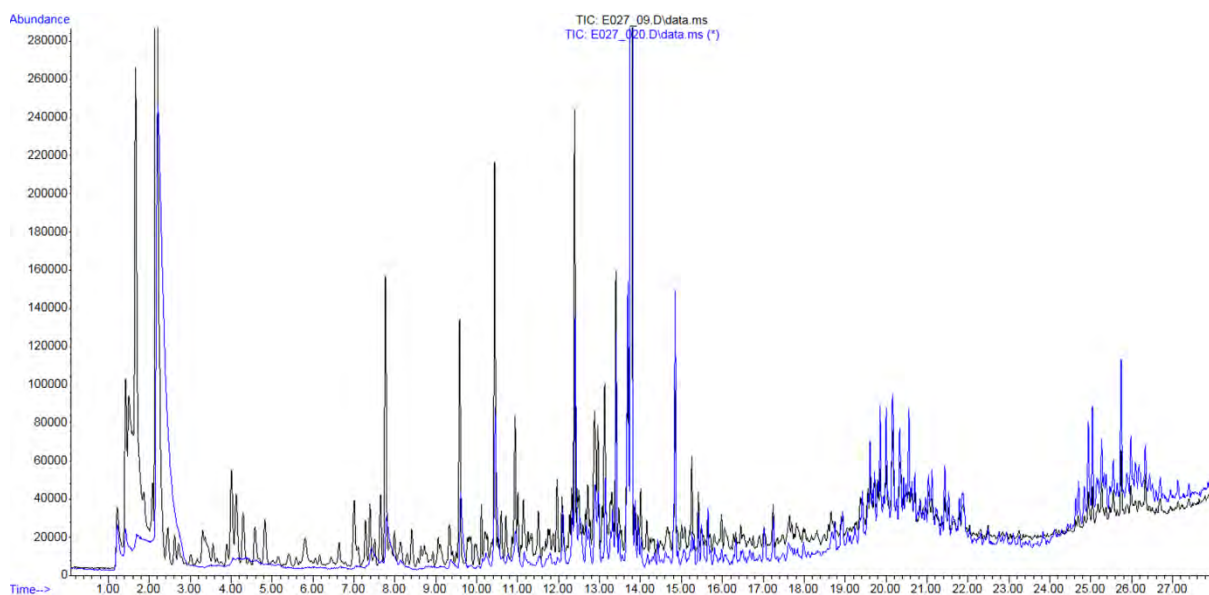
6.5.7.5 Ech027 - Deuxième série d'expériences : Planification

Le **Tableau 22** résume la nouvelle série d'expériences pour l'échantillon E027 après la résolution du problème technique.

N° d'analyse pour l'échantillon E027	Température de pyrolyse (en °C)	Temps de pyrolyse (en secondes)	Date
E027_020	450	40	15.12.08
E027_021	450	40	15.12.08
E027_022	900	5	15.12.08
E027_023	900	5	15.12.08
E027_024	650	15	17.12.08
E027_025	650	15	17.12.08
E027_026	900	5	17.12.08
E027_027	650	15	18.12.08
E027_028	900	40	18.12.08
E027_029	900	40	18.12.08
E027_030	900	40	18.12.08

Tableau 22 : Conditions expérimentales pour la deuxième série d'expériences pour l'échantillon E027

Les analyses E027_020 et 021 à 450°C et 40 secondes ont montré peu de pics entre 1.00 et 10.00 min. Une comparaison avec les analyses E027_09 et 010 (effectuées avant le changement du filament) a montré que les pyrogrammes étaient différents, principalement entre 1.00 et 10.00 min (**Figure 56**).



**Figure 56 : Pyrogrammes de l'échantillon E027 à 450°C pendant 40 secondes (en mode TIC)
(entre 1.00 et 28.00 min pour une meilleure visualisation)
en noir : avant le changement du filament
en bleu : après le changement du filament**

Ces observations sont comparables aux résultats obtenus pour l'échantillon E001 pyrolysé aux mêmes conditions. Cette température est donc définitivement abandonnée et le point à 450°C et 5 secondes n'a pas été testé pour cet échantillon.

6.5.7.6 Ech027 - Deuxième série d'expériences : Résultats

Comme précédemment, les pyrogrammes aux mêmes conditions analytiques ont été superposés pour évaluer la répétabilité. Cette comparaison visuelle a montré que les pyrogrammes sont bien répétables au niveau du nombre de pics observés et de leur temps de rétention (**Figure 57, Figure 58 et Figure 59**).

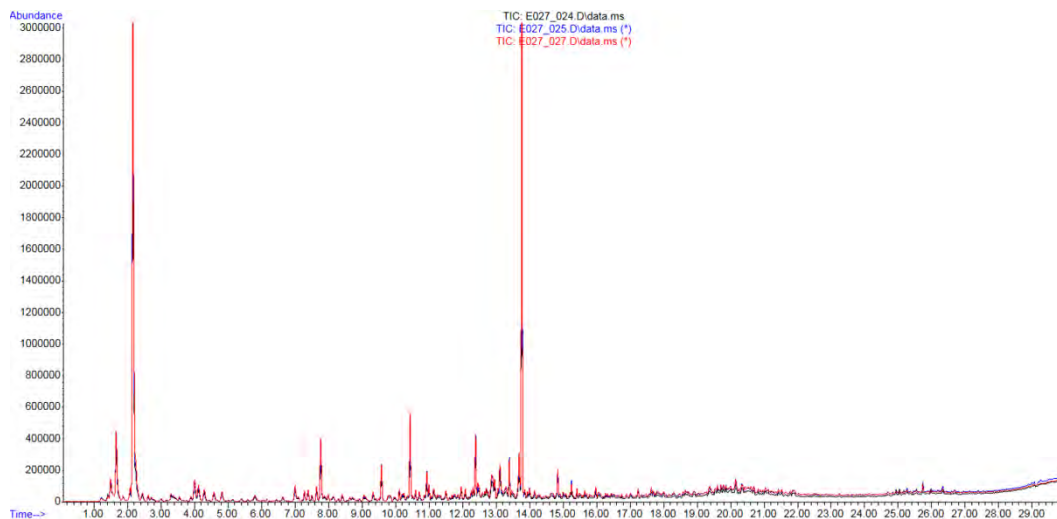


Figure 57 : Pyrogrammes de l'échantillon E027 (trois réplicas en mode TIC), obtenus avec 650°C et 15 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

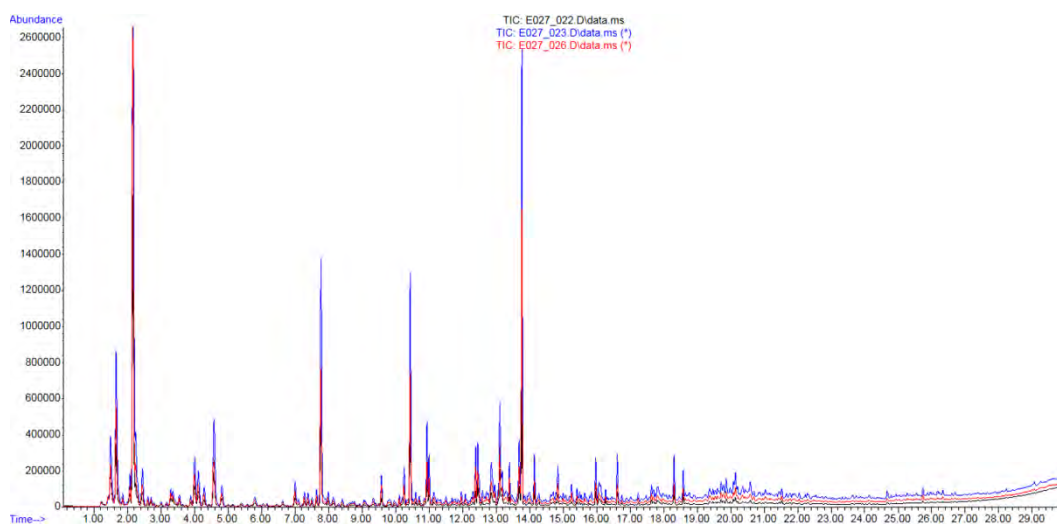


Figure 58 : Pyrogrammes de l'échantillon E027 (trois réplicas en mode TIC), obtenus avec 900°C et 5 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

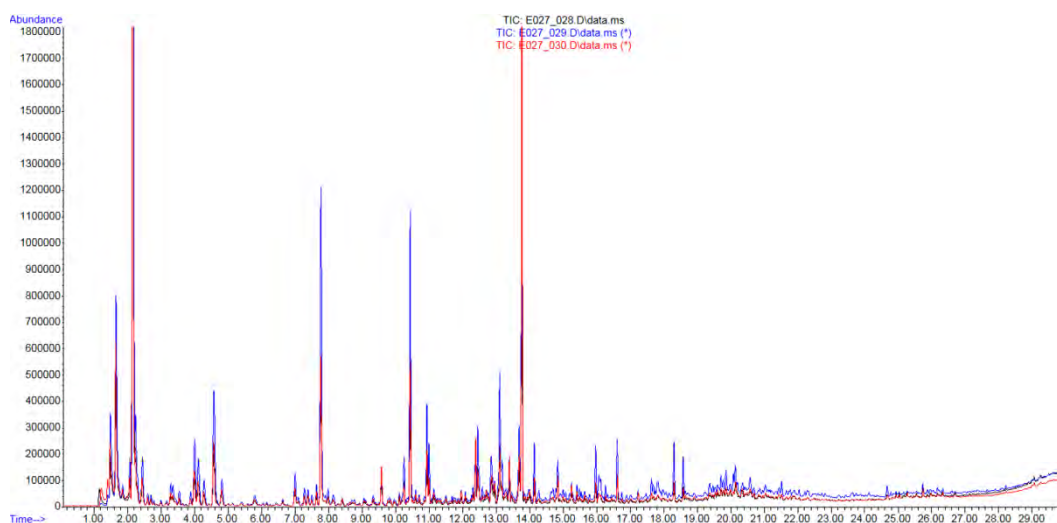


Figure 59 : Pyrogrammes de l'échantillon E027 (trois réplicas en mode TIC), obtenus avec 900°C et 40 secondes de pyrolyse (entre 1.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

Les expériences ont ensuite subi des traitements pour intégrer les composés sélectionnés suivant la méthode déjà explicitée (étapes 1 à 6 pages 123-126). Néanmoins lors de la phase d'intégration des pics, il a été remarqué qu'une majorité des composés étaient faussement intégrés. L'étape de correction manuelle demandait ainsi un temps considérable à l'opérateur pour garantir que les bons composés étaient intégrés. Ainsi, pour permettre une bonne évaluation de la variabilité de l'abondance relative des composés au sein de cet échantillon, et cela de manière efficace, une nouvelle macro a été créée à partir de cet échantillon. Cela a permis de comparer de manière optimale les résultats de cet échantillon. Au final, septante composés allant du temps de rétention 1.50 min pour le composé N°1 à 26.70 min pour le composé N°70 ont été intégrés et traités (à nouveau de manière ordonnée en fonction du temps de rétention). Comme chaque point du plan comporte au minimum trois analyses, la variabilité a pu être mesurée.

Ech027 - Les analyses à 650°C

La **Figure 60** présente la distribution des écarts-typés relatifs, ceux-ci sont inférieurs à 5% mis à part le composé N°64 qui présente un écart-typé relatif légèrement au-dessus (RSD_{pic64} de 5.03). La distribution montre une légère dispersion des valeurs, plus importante sur la fin du pyrogramme.

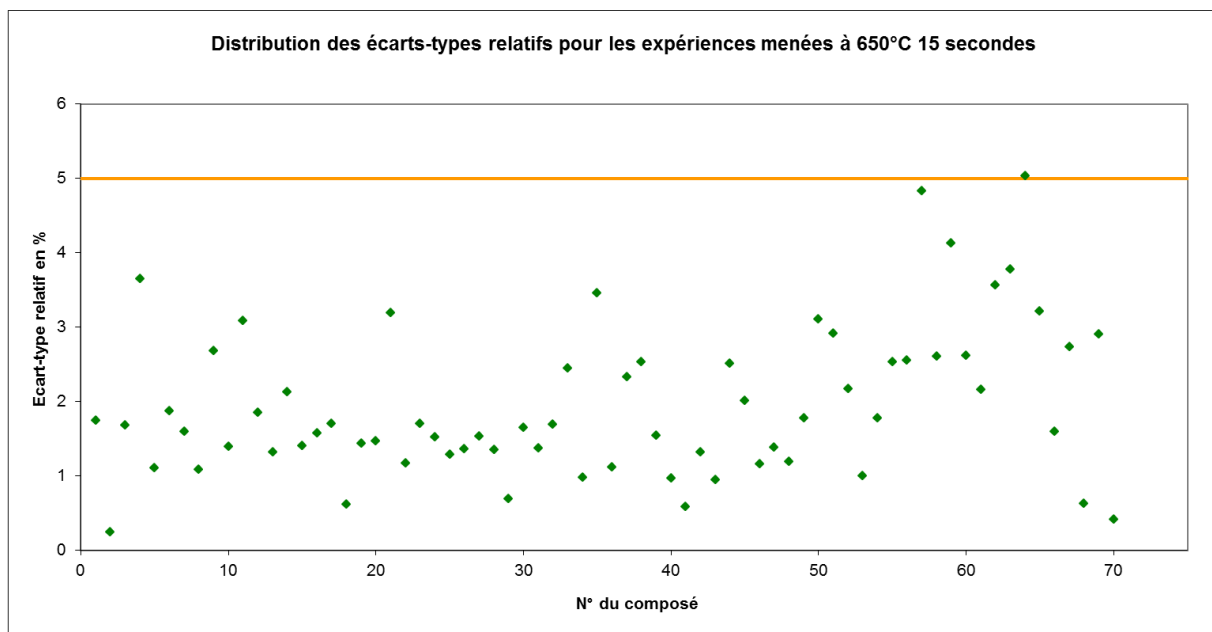


Figure 60 : Distribution des écarts-typés relatifs pour les expériences menées à 650°C pendant 15 secondes pour l'échantillon E027

La **Figure 61** et la **Figure 62** illustrent les distributions des écarts-types relatifs :

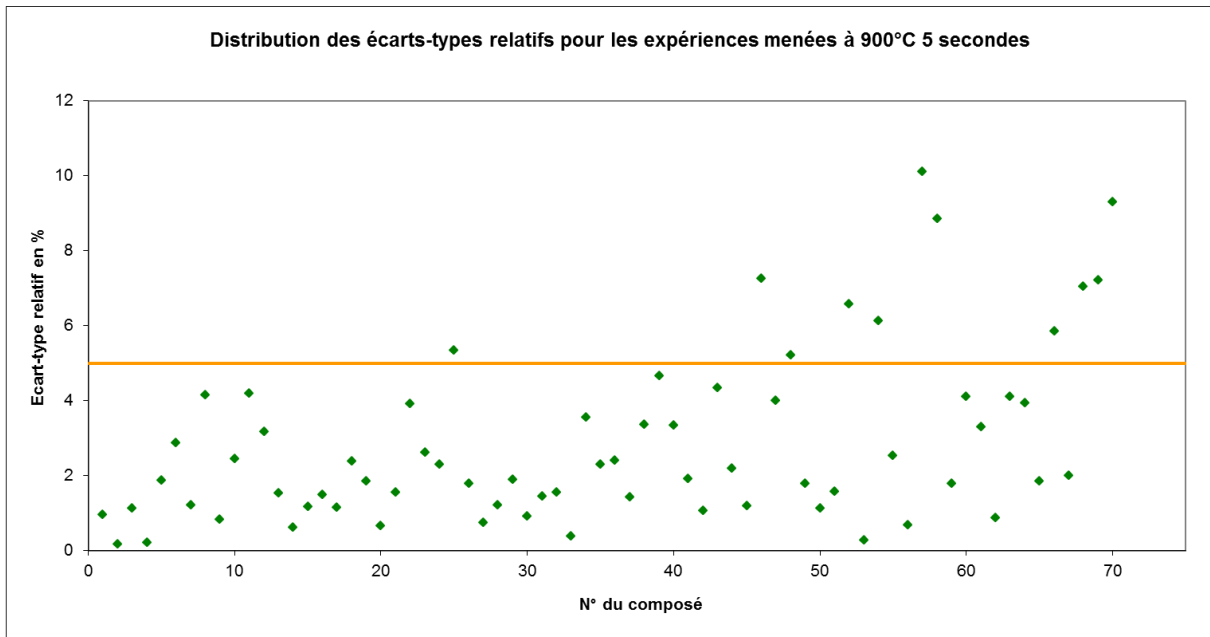


Figure 61 : Distribution des écarts-types relatifs pour les expériences menées à 900°C pendant 5 secondes pour l'échantillon E027

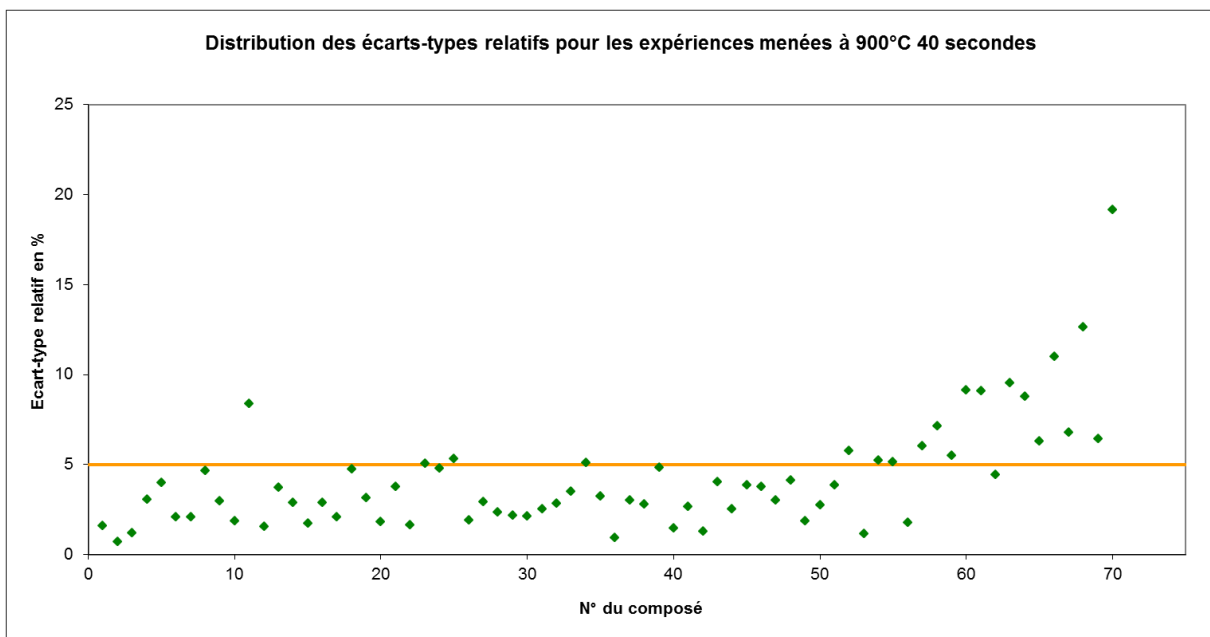


Figure 62 : Distribution des écarts-types relatifs pour les expériences menées à 900°C pendant 40 secondes pour l'échantillon E027

Ces deux distributions montrent que les écarts-type relatifs augmentent en fonction du temps. Cette tendance est particulièrement visible pour le point du plan à 900°C et 40 secondes. Le point à 900°C et 5 secondes possède onze écarts-types relatifs supérieurs à 5% contre vingt pour le point à 40 secondes.

6.5.7.7 Ech027 - Comparaison des résultats

Les résultats pour chaque point du plan ont été comparés afin de tirer un maximum de connaissances pour la suite du travail. Pour estimer la variabilité totale des abondances relatives des composés considérés, à chaque point du plan, les variances de chaque composé intégré ont été calculées puis sommées (variance totale).

Point du plan	Variance totale	Nombre de RSD > 5%
450°C 5 secondes	<i>Point non étudié</i>	
450°C 40 secondes	<i>Pyrogrammes inexploitable</i>	
650°C 15 secondes (centre)	~0.00243	1
900°C 5 secondes	~0.00574	11
900°C 40 secondes	~0.01268	20

Tableau 23 : Comparaison des résultats des différents points du plan pour l'échantillon E027

Les expériences effectuées à 450°C pendant 40 secondes ont donné des pyrogrammes inexploitable et ont dû être abandonnées. Ce résultat étant similaire à l'échantillon E001, les expériences avec 5 secondes de pyrolyse n'ont pas été réalisées. Il ressort du **Tableau 23** que le point central entraîne une variabilité moins élevée que pour les points à 900°C et le nombre d'écart-types relatifs supérieurs à 5% est également inférieur. Les expériences menées au point central présentent une bonne répétabilité au niveau de l'abondance relative de leur composé puisqu'un seul composé sur septante présente un écart-type relatif supérieur à 5%.

Les expériences menées à 900°C présentent, quant à elles, un nombre non négligeable de composés dont les écart-types relatifs sont supérieurs à 5%. Cela semble appuyer l'hypothèse selon laquelle la *température* influence majoritairement les résultats d'analyse. Néanmoins le nombre de composés avec des écart-types relatifs supérieurs à 5% pour les expériences à 40 secondes est le double de celles effectuées à 5 secondes et la variance totale est également plus de deux fois supérieure. Le *temps* de pyrolyse semble alors également influencer sur la variabilité des résultats.

6.5.8 Echantillons N°001 et N°027 - Discussion intermédiaire

Cette première série d'expériences pour les deux échantillons a permis de réaliser un large balayage de la surface réponse. Des plans à deux facteurs à deux niveaux avec un point central ont été opérés. Les répliques à chaque point du plan ont permis d'étudier la variabilité de l'abondance relative d'un certain nombre de composés qui a servi de facteur réponse. Cette variabilité a été étudiée à travers l'examen de la variance totale, des écarts-types et des écarts-types relatifs calculés sur les abondances relatives des composés sélectionnés.

Pour les deux échantillons testés, voici les connaissances qui peuvent être tirées de ces premières expériences.

- La température de 450°C est trop basse pour produire des résultats exploitables. Celle-ci ne permet pas une décomposition suffisante de l'échantillon. Sarkissian *et al.* (2004) ont utilisé cette température lors de leur recherche sur la pyrolyse des pneumatiques. Ils ont choisi cette température car celle-ci produisait les pyrogrammes les plus différents entre deux échantillons de sources différentes. Toutefois, cette différence n'a été évaluée que visuellement et la répétabilité des résultats à ce niveau n'est pas discutée. Le nombre d'analyses par échantillon pour le choix de la température n'est pas présenté.
- Le point central présente les résultats les plus répétables par rapport aux différents points du plan étudiés pour les deux échantillons analysés au minimum trois fois. Les analyses de l'échantillon N°1 ont été effectuées avec plusieurs mois d'écart. L'étude de la variabilité sur ces analyses montre que la répétabilité des composés sur ce laps de temps est bonne.
- Les points à 900°C ont permis d'observer que cette température semble trop haute pour le type d'échantillon analysé. Cette température crée de nombreux composés qui présentent une variabilité importante quant à leur abondance relative. Cette variabilité augmente au fur et à mesure du pyrogramme (les écarts-type augmentant avec le temps). Krishen (1972) avait également remarqué que la température de 900°C diminuait la répétabilité des composés produits lors de la pyrolyse de polyisoprène et du copolymère du styrène et du butadiène.
- Le point à 900°C pendant 40 secondes possède la plus grande variance totale et présente le plus grand nombre d'écarts-types relatifs supérieurs à 5%.

Ces résultats indiquent que :

- *Une température de pyrolyse trop basse entraîne des résultats inexploitable.*
- *Une température de pyrolyse trop haute entraîne une augmentation de la variabilité des composés produits (au niveau de leur abondance relative).*
- *Un temps de pyrolyse trop long tend à augmenter la variabilité des composés produits (au niveau de leur abondance relative).*

Les hypothèses suivantes ont ainsi pu être formulées :

- Hypothèse 1 : La température influence plus les résultats analytiques que le temps de pyrolyse.
- Hypothèse 2 : A partir d'un seuil de température de pyrolyse, l'augmentation de celle-ci accroît la variabilité de l'abondance relative des composés produits.
- Hypothèse 3 : A partir d'un seuil de temps de pyrolyse, l'augmentation de celui-ci accroît la variabilité de l'abondance relative des composés produits.

Des expériences supplémentaires ainsi que la construction d'un modèle pour la surface réponse a permis de tester ces hypothèses.

Les résultats obtenus pour les deux échantillons sont comparables. Ce point est intéressant car il indique que l'échantillon analysé n'influence pas la répétabilité des résultats. Comme le but final de la méthode est d'analyser des échantillons différents pour tenter de les discriminer, une méthode d'analyse applicable à des pneumatiques de marques et/ou modèles différents est nécessaire. Ces premiers résultats permettent d'envisager qu'une telle méthode est possible.

6.5.9 Echantillons N°001 et N°027: Troisième série d'expérimentations

6.5.9.1 Planification

Les points à 450°C (5 secondes et 40 secondes) ont dû être abandonnés pour les deux échantillons testés. Pour augmenter la surface réponse couverte par le plan, de nouveaux points ont été définis à 650°C avec 5 ou 40 secondes de pyrolyse.

N° d'analyse pour l'échantillon E001	Date	Température de pyrolyse (en °C)	Temps de pyrolyse (en secondes)	N° d'analyse pour l'échantillon E027	Date
E001_032	14.01.09	650	5	E027_031	28.01.09
E001_033	19.01.09	650	5	E027_032	28.01.09
E001_034	19.01.09	650	40	E027_033	28.01.09
E001_035	19.01.09	650	40	E027_034	02.02.09
E001_036	20.01.09	650	40	E027_035	03.02.09
E001_037	20.01.09	650	5	E027_036	03.02.09
E001_038	09.02.09	650	40	---	---
E001_039	09.02.09	650	5	---	---

Tableau 24 : Conditions expérimentales pour les échantillons E001 et E027

Pour les deux échantillons, les analyses effectuées au même point du plan sont séparées de plusieurs jours, ce qui a permis de tester la répétabilité des résultats sur ce laps de temps.

6.5.9.2 Résultats

Les analyses⁴² ont été traitées selon la démarche déjà explicitée au point 6.5.6.5 à la page 136. Les figures illustrant les distributions des écarts-types relatifs pour l'échantillon E001 et l'échantillon E027 (points 650°C pendant 5 secondes et 40 secondes) sont disponibles en annexe (cf. ANNEXE I, Figures 1 à 4, pages 1-2). Aucune distribution ne montre une tendance particulière. La majorité des composés présentent des écarts-types relatifs inférieurs à 5%.

Afin de tester si la variabilité de l'abondance relative d'un composé est liée à son abondance relative, la relation entre les écarts-types et les moyennes de chaque composé, pour l'échantillon E001 pyrolysé à 650°C pendant 5 secondes, est représentée sur la **Figure 63**.

⁴² L'analyse E027_034 a rencontré un problème et a dû être écartée pour les comparaisons.

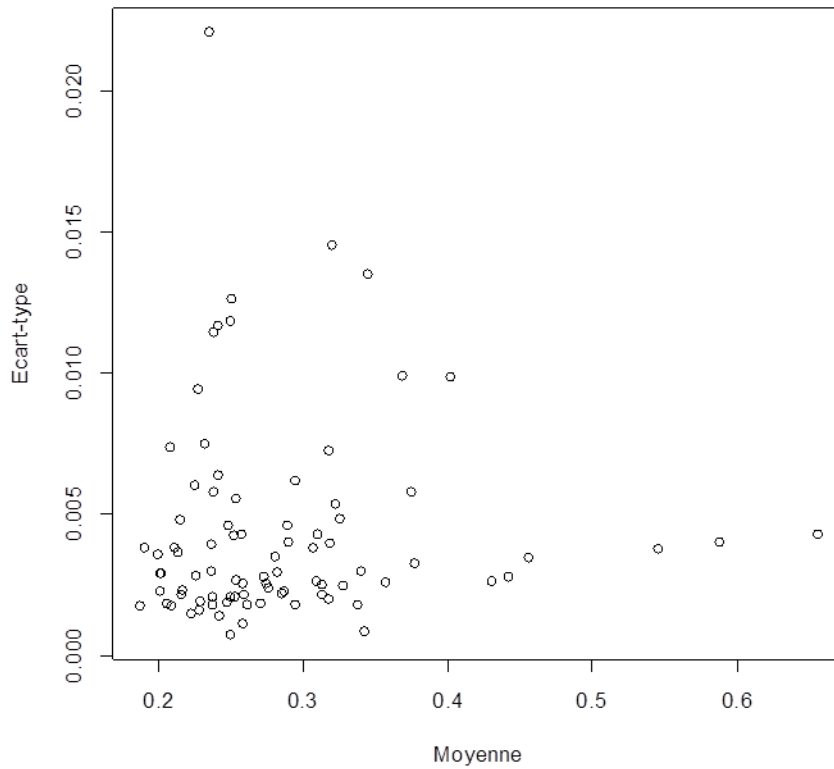


Figure 63 : Relation entre les écarts-types et les moyennes des composés sélectionnés pour l'échantillon E001 (650°C 5 secondes)

La **Figure 63** montre que les écarts-types et les moyennes ne semblent pas corrélés. Cette observation est confirmée par la faible valeur de la corrélation de Spearman calculée entre ces deux variables ($Rho_{\text{Spearman}} \approx 0.128$). La corrélation de Spearman est un test non paramétrique qui présente l'avantage de ne faire aucune hypothèse sur la distribution des données à analyser. Ainsi, ce test est valable quelle que soit la distribution que suivent les valeurs.

Le **Tableau 25** présente les valeurs de la corrélation de Spearman calculée pour les expériences réalisées à chaque point du plan pour les échantillons E001 et E027.

Point du plan	Rho_{Spearman}	
	pour l'échantillon E001	pour l'échantillon E027
650°C – 5 secondes	0.128	0.305
650°C – 15 secondes	0.257	0.335
650°C – 40 secondes	-0.001	-0.209
900°C – 5 secondes	0.138	0.022
900°C – 40 secondes	0.210	0.256

Tableau 25 : Corrélations de Spearman calculées entre les écarts-types et les moyennes aux différents points du plan

Même si les valeurs diffèrent d'un point du plan à un autre, ces corrélations sont toutes faibles. La variabilité de l'abondance relative d'un composé ne semble donc pas liée à son abondance relative. Ce résultat est important puisque que cela signifie que pour les comparaisons futures entre échantillons de sources différentes, les composés aussi bien majoritaires (i.e. grande abondance relative) que minoritaires (i.e. faible abondance relative) pourront être utilisés.

Le **Tableau 26** ci-dessous résume les principaux résultats :

Point du plan	Echantillon E001		Echantillon E027	
	Variance totale	Nombre de RSD >5%	Variance totale	Nombre de RSD > 5%
650°C – 5 secondes	~0.00270	2	~0.00962	8
650°C – 40 secondes	~0.00531	7	~0.00553	7

Tableau 26 : Résumé des résultats pour les nouveaux points du plan pour les deux échantillons

Les résultats sont jugés similaires entre les deux échantillons pour le point à 650°C et 40 secondes mais différent pour le point à 5 secondes. Une observation des analyses pour ce point a permis de constater que la mesure E027_031 présente des valeurs légèrement différentes que les deux autres mesures effectuées au même point (E027_032 effectuée le même jour et E027_035 effectuée six jours plus tard). La mesure E027_031 a été effectuée directement après une maintenance technique, ce qui a pu avoir une influence sur celle-ci. Si cette mesure est écartée, la variance totale passe de ~0.00962 à ~0.00185 et le nombre d'écart-types relatifs supérieurs à 5% de huit à deux. Les résultats sont alors similaires pour le point du plan à 650°C et 5 secondes entre les deux échantillons.

6.5.10 Discussion et conclusion des deux premiers cycles d'expériences

Le premier plan choisi pour les deux échantillons, augmenté par la deuxième série d'expériences (deux nouveaux points), a permis d'acquérir des connaissances sur la surface réponse. Les différentes expériences menées ont permis de couvrir largement cette surface et ainsi de définir des zones qui ne semblent pas exploitables. Ces zones sont illustrées sur la **Figure 64**.

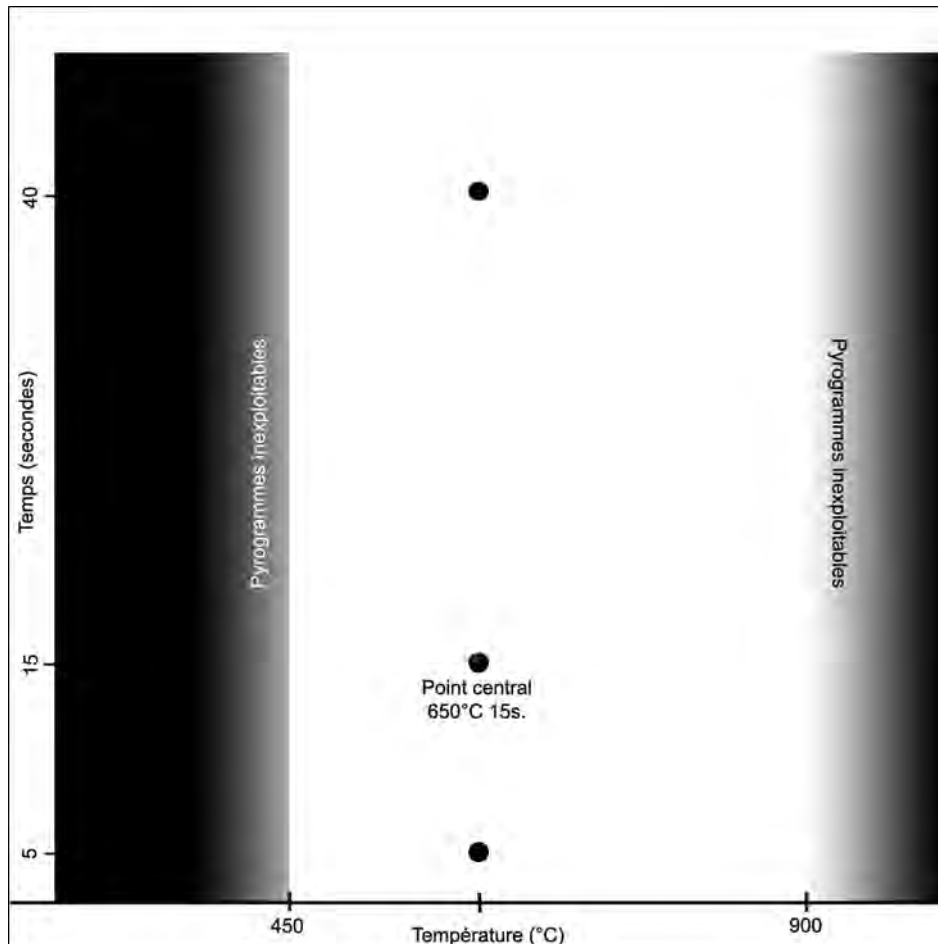


Figure 64 : Illustration de la surface réponse avec les zones jugées inexploitables

Les expériences menées à 450°C ont présenté des pyrogrammes inexploitables : très peu de pics sont détectés, leur abondance a été jugée faible et certains pics ne sont pas répétables au niveau de leur présence. Les expériences menées à 900°C ont montré la formation de beaucoup de pics. Les composés intégrés ont toutefois présenté une pauvre répétabilité au niveau de leur abondance relative par rapport aux autres points du plan. Les expériences menées à 450°C et 900°C ont permis de définir des seuils de température qu'il semble souhaitable de ne pas franchir sous peine de nuire à la possibilité de discriminer des échantillons de sources différentes. La surface réponse à explorer se retrouve largement

réduite grâce aux expériences menées. Bien que le point central présente la plus faible variabilité au niveau de l'abondance relative des composés intégrés, le point à 650°C et 5 secondes a également permis d'obtenir de bons résultats. A contrario, le point à 650°C et 40 secondes a montré une augmentation de la variabilité au niveau de l'abondance relative de certains composés. Ce résultat tend à confirmer que l'augmentation du *temps* de pyrolyse, à partir d'un certain seuil, influence négativement les résultats.

6.5.11 Modélisation de la surface réponse

6.5.11.1 Choix d'un nouveau facteur réponse

Des connaissances sur la surface réponse ont pu être obtenues par les expériences menées. Toutefois, pour modéliser cette surface à l'aide d'un modèle, un nouveau facteur réponse a été choisi. Jusqu'à présent, la variabilité de l'abondance relative de certains composés a servi de facteur réponse mais celle-ci ne peut être étudiée que lorsque plusieurs expériences menées au même point sont conduites. Etant donné que la méthode d'analyse est relativement longue, un nouveau facteur réponse permettant de produire une seule expérience par point semble préférable. Les expériences conduites jusqu'à présent ayant montré des résultats comparables pour les deux échantillons, seul l'échantillon E001 a été utilisé pour la construction d'un modèle. Le composé qui présente la plus grande abondance relative pour cet échantillon est le styrène. La **Figure 65** illustre la relation entre l'abondance relative moyenne de styrène et le nombre d'écart-types relatifs supérieurs à 5% à chaque point du premier plan:

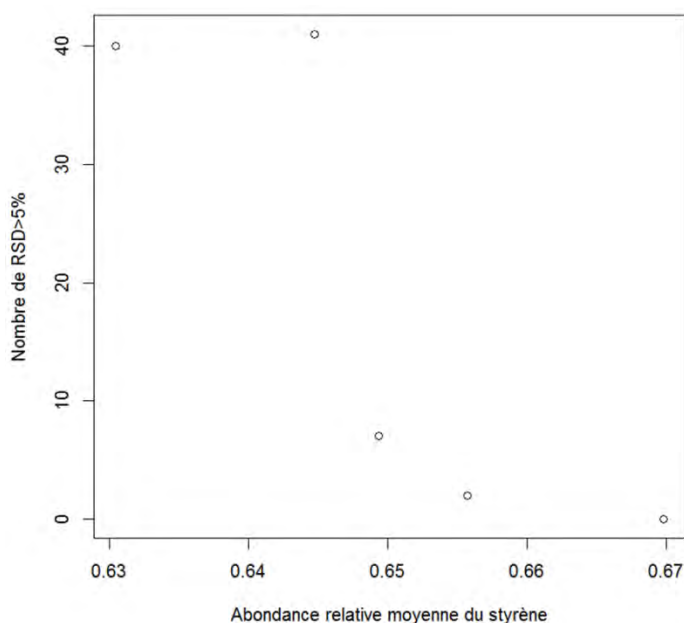


Figure 65 : Relation entre l'abondance relative moyenne de styrène et le nombre d'écart-types relatifs supérieurs à 5% pour l'échantillon E001

Même si la **Figure 65** présente peu de points, une tendance est observée : le nombre d'écart-types relatifs supérieurs à 5% diminue avec l'augmentation de l'abondance relative du styrène. Ce composé semble alors un facteur réponse indirecte adéquat pour évaluer la variabilité de l'abondance relative des composés et a été choisi comme nouveau facteur réponse. En optimisant l'abondance relative du styrène (i.e. en augmentant cette abondance relative), le nombre d'écart-types relatifs supérieurs à 5% devrait être réduit, améliorant la répétabilité des résultats.

6.5.11.2 Planification

Un nouveau plan a été produit en fonction des connaissances acquises. Le point central du premier plan présentait la variabilité des abondances relatives des composés la plus faible, conséquemment il a, à nouveau, servi de point central pour cette nouvelle série d'expériences. De nouveaux niveaux pour les facteurs température et temps de pyrolyse ont été choisis de manière plus restreinte autour du point central pour éviter de tomber dans des régions qui ont été jugées inexploitable :

Les facteurs	Les niveaux		Codification des niveaux	
			Bas	Haut
Température (°C)	550	750	-	+
Temps (secondes)	5	25	-	+

Tableau 27 : Choix et codification des niveaux

Des niveaux de température de $\pm 100^{\circ}\text{C}$ et de temps de ± 20 secondes autour du point central ont été choisis. Les variables de température (X1) et de temps (X2) peuvent ainsi être codifiées de la manière suivante :

$$X1 = \frac{\text{Température} - 650}{100}$$

$$X2 = \frac{\text{Temps} - 15}{10}$$

Le **Tableau 28** présente les analyses conduites et leurs conditions expérimentales.

N° d'analyse pour l'échantillon N°01	Température de pyrolyse (en °C)	Température X1	Temps de pyrolyse (en secondes)	Temps X2	Date
01PE019	650	0	15	0	08.04.09
01PE020	650	0	15	0	08.04.09
01PE021	650	0	15	0	14.04.09
01PE022	550	-1	5	-1	14.04.09
01PE023	550	-1	25	+1	14.04.09
01PE024	750	+1	5	-1	14.04.09
01PE025	750	+1	25	+1	14.04.09

Tableau 28 : Conditions expérimentales pour le deuxième plan (Echantillon E001)

6.5.11.3 Quantification du facteur réponse

Afin de quantifier le facteur réponse, les analyses ont dû subir un certain nombre de traitements. La démarche est la même qu'au point 6.5.6.5 à la page 136 mais avec un nombre de composés limité à six, afin d'extraire plus rapidement les données. Le choix s'est porté sur des composés présentant une abondance relative importante et des écarts-types relatifs faibles. L'abondance du styrène a été normalisée sur la somme totale des abondances de six composés sélectionnés. Un prétraitement de double racine carrée a ensuite été entrepris.

6.5.11.4 Résultats et calculs des effets

Voici les résultats obtenus à chaque point du plan :

N° d'analyse pour l'échantillon N°01	Température de pyrolyse (en °C)	Température X1	Temps de pyrolyse (en secondes)	Temps X2	Abondance relative du styrène (données prétraitées)
01PE019	650	0	15	0	0.78820
01PE020	650	0	15	0	0.78561
01PE021	650	0	15	0	0.78910
01PE022	550	-1	5	-1	0.80002
01PE023	550	-1	25	+1	0.78880
01PE024	750	+1	5	-1	0.77250
01PE025	750	+1	25	+1	0.77495

Tableau 29 : Résultats pour le deuxième plan conduit (Echantillon N°01)

Pour comprendre comment les facteurs agissent sur l'abondance relative du styrène (réponse), les effets principaux peuvent être calculés comme suit (Box *et al.*, 2005):

Effets principaux = « Moyenne des facteurs hauts » - « Moyenne des facteurs bas »

Ainsi :

$$\text{Effet de la température} : \left(\frac{0.77250 + 0.77495}{2} \right) - \left(\frac{0.80002 + 0.78880}{2} \right) \cong -0.021$$

$$\text{Effet du temps} : \left(\frac{0.78880 + 0.77495}{2} \right) - \left(\frac{0.80002 + 0.77250}{2} \right) \cong -0.004$$

Ces résultats montrent que la température a un effet environ 5 fois supérieur à celui du temps de pyrolyse sur l'abondance relative du styrène. Cela soutient l'hypothèse 1 de la page 153 selon laquelle la température influence plus les résultats analytiques que le temps de pyrolyse.

Les deux facteurs présentent des effets négatifs. Cela signifie que l'augmentation de la température et du temps de pyrolyse entraînent une diminution de l'abondance relative du styrène. Le but est d'augmenter cette abondance, étant donné que l'augmentation de l'abondance relative du styrène est corrélée avec la diminution du nombre de composés dont les écarts-types relatifs sont supérieurs à 5%. Pour atteindre le but fixé, la température et le temps de pyrolyse doivent donc être diminués. Cette observation tend à confirmer les hypothèses 2 et 3 de la page 153 selon lesquelles une augmentation de la température et du temps de pyrolyse, à partir d'un seuil, augmentent la variabilité des résultats.

Afin de tester l'existence d'une interaction entre la température et le temps, un diagramme d'interaction a été produit.

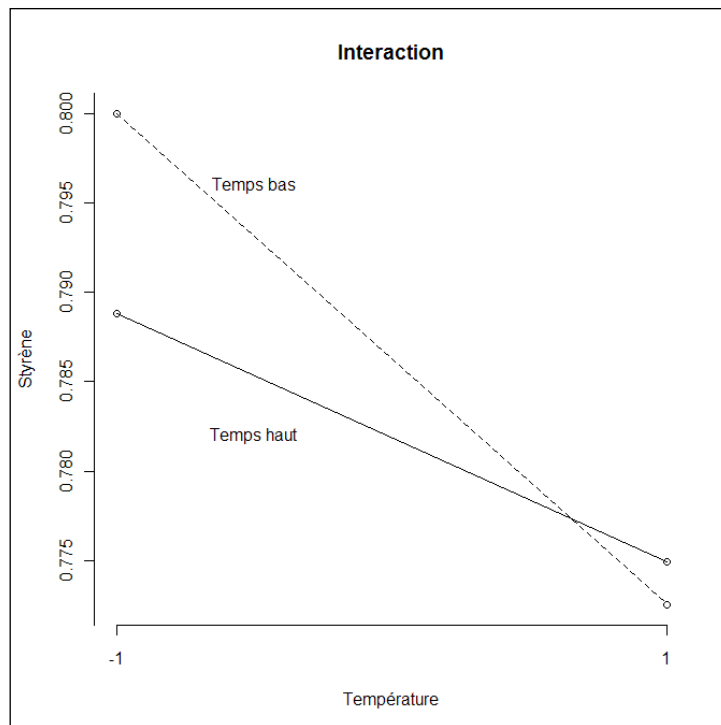


Figure 66 : Diagramme d'interaction entre la température et le temps de pyrolyse (avec -1 et 1 sur l'axe de la température qui représentent respectivement le niveau bas et haut de ce facteur)

Il ressort de ce diagramme qu'une interaction entre la température et le temps existe. Si le niveau de la température est bas, l'abondance relative du styrène dépend du niveau du temps (de même si le niveau de la température est haut). Cette interaction devra être prise en compte pour la construction du modèle.

Comme pour les effets principaux, l'effet de l'interaction peut être calculé par la différence entre les deux moyennes (moyenne « facteur haut » - moyenne « facteur bas ») (Box *et al.*, 2005).

Température X1	Temps X2	Température*Temps X1 * X2	Abondance relative du styrène (données prétraitées)
-1	-1	(-1*-1) = 1	0.80002
-1	1	(-1*1) = -1	0.78880
1	-1	(1*-1) = -1	0.77250
1	1	(1*1) = 1	0.77495

Tableau 30 : Détermination des niveaux pour l'interaction Temps*Température

*Effet de l'interaction Température * Temps :*

$$\left(\frac{0.80002 + 0.77495}{2}\right) - \left(\frac{0.78880 + 0.77250}{2}\right) \cong 0.007$$

L'effet de l'interaction est presque le double de l'effet du temps de pyrolyse. Cette interaction a donc une importance certaine pour le modèle car son effet est aussi important qu'un des effets principaux.

6.5.11.5 Construction et choix du modèle

Pour modéliser la réponse, un modèle de régression utilisant les variables prédictives température, temps et leur interaction a été effectué.

Une première régression prenant en compte uniquement les variables *température* et *temps* a donné les résultats suivants :

Modèle 01 :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2$$

Avec : $Y = \text{abondance relative du styrène}$

$X_1 = \text{température}$

$X_2 = \text{temps}$

STATISTIQUES DE LA REGRESSION	
Coefficient de détermination multiple	0.92525239
Coefficient de détermination R^2	0.856091985
Coefficient de détermination R^2 (ajusté)	0.784137978
Erreur-type	0.00433531
Observations	7

ANALYSE DE VARIANCE					
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Valeur critique de F
Régression	2	0.000447235	0.000223617	11.89776658	0.020709517
Résidus	4	7.51796E-05	1.87949E-05		
Total	6	0.000522415			

	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Probabilité
Constante	0.785596838	0.001638593	479.4337711	1.1356E-10
Variable X 1 (Température)	-0.010343707	0.002167655	-4.771842394	0.008828141
Variable X 2 (Temps)	-0.00219464	0.002167655	-1.012449172	0.368589438

La valeur du test de Fisher, disponible dans le tableau de l'analyse de variance, montre que l'hypothèse selon laquelle tous les coefficients des variables (excepté la constante) sont égaux à zéro peut être rejetée. L'une au moins de ces variables est donc utile. Pour déterminer quelle(s) variable(s) est/sont significative(s), un test de Student est recommandé. Pour un seuil de confiance à 95%, il ressort du **Modèle 01** que *la température* est significative (probabilité ~0.00882) mais pas *le temps* (probabilité ~0.36859). Néanmoins, la variable *temps* est nécessaire pour réaliser les expériences et ne peut donc pas être enlevée du modèle. Le R^2 vaut environ 85%, ce qui signifie que 85% de la variabilité de la réponse peut être expliquée

par le modèle. Les coefficients pour les variables *température* et *temps* sont égaux à la moitié des effets calculés à la page 160. En effet, les coefficients de régression pour des plans orthogonaux à deux niveaux valent toujours la moitié des effets correspondants (Box *et al.*, 2005).

Afin de voir si l'interaction mise en évidence (cf. page 161) influence l'abondance relative du styrène, un deuxième modèle a été testé.

Modèle 02 :

$$Y = a_0 + a_1 X1 + a_2 X2 + a_3 X1X2$$

Avec : *Y*=abondance relative du styrène
X1=température
X2=temps
X1X2=température*temps (interaction)

STATISTIQUES DE LA REGRESSION	
Coefficient de détermination multiple	0.972377449
Coefficient de détermination R ²	0.945517903
Coefficient de détermination R ² (ajusté)	0.891035807
Erreur-type	0.003080164
Observations	7

ANALYSE DE VARIANCE					
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Valeur critique de F
Régression	3	0.000493952	0.000164651	17.35465337	0.021232484
Résidus	3	2.84622E-05	9.48741E-06		
Total	6	0.000522415			

	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Probabilité
Constante	0.785596838	0.001164193	674.7996346	7.177E-09
Variable X1 (Température)	-0.010343707	0.001540082	-6.716334347	0.006736842
Variable X2 (Temps)	-0.00219464	0.001540082	-1.425015033	0.249374419
Variable X1X2 (interaction)	0.003417506	0.001540082	2.219041503	0.113144123

A nouveau, seule *la température* est significative. Le R² est de 94%, ce modèle capture donc mieux la variabilité de la réponse. Mais c'est le R² ajusté qui permet de choisir le meilleur modèle de régression en tenant compte du nombre de variables utilisées (principe de parcimonie). Comme le coefficient R² ajusté passe de 78% (pour le **Modèle 01**) à 89%, le deuxième modèle est préféré.

Un autre moyen pour comparer les modèles est le test de Fisher partiel pour :

Paramètres du **Modèle 01** : constante, X1 et X2

Paramètres du **Modèle 02** : constante, X1, X2 et X1X2

Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
4	7.5121e-05			4.9342	0.1129
3	2.8404e-05	1	4.6717e-05		

Tableau 31 : Test du Fisher partiel pour comparer les Modèles 01 et 02

Selon ce test le **Modèle 02** est rejeté au profit du **Modèle 01** qui ne prend pas en compte l'interaction. Néanmoins, le R^2 ajusté présente une valeur plus élevée pour le **Modèle 02** et le diagramme d'interaction avait montré qu'il existait une interaction entre *la température* et *le temps*. C'est pourquoi malgré le test de Fisher partiel, le **Modèle 02**, qui tient compte de l'interaction, semble préférable.

6.5.12 Optimisation de la méthode

6.5.12.1 Central Composite Design (CCD)

De nouvelles analyses ont été produites pour augmenter le plan et ainsi former un « Central Composite Design ». Ce type de plan consiste en une combinaison d'un plan factoriel complet (ou fractionné) et d'un plan supplémentaire généralement en étoile (Otto, 2007). La distance entre les points du plan en étoile et le centre (désignée par la lettre α) peut être arbitrairement choisie. Toutefois, si tous les points du plan sont à une distance égale du centre, un plan rotatif est obtenu, ce qui donne à chaque point une influence équivalente pour l'estimation des coefficients de régression (Stoyanov et Walmsley, 2006). Suivant la valeur d'alpha, un bloc orthogonal entre le plan factoriel et le nouveau plan en étoile peut être obtenu. Un bloc orthogonal assure qu'il n'y a pas d'effet sur l'estimation des coefficients lorsqu'un assemblage séquentiel est réalisé (Box *et al.*, 2005). La valeur d'alpha ($\alpha = \pm 1.41$) a été choisie de sorte à former un bloc orthogonal entre le plan factoriel déjà effectué et les points du plan en étoile qui ont été produits ultérieurement. Avec cette valeur, un plan rotatif est également obtenu.

Les points du plan en étoile ont ainsi pris les valeurs ± 1.41 pour chaque facteur dans le système des variables codifiées (X1 et X2). Les températures et temps de pyrolyse correspondants sont disponibles dans le **Tableau 32** (analyses 01PE026 à 029).

N° d'analyse pour l'échantillon E001	Température de pyrolyse (en °C)	X1	Temps de pyrolyse (en secondes)	X2	Dates
01PE019	650	0	15	0	08.04.09
01PE020	650	0	15	0	08.04.09
01PE021	650	0	15	0	14.04.09
01PE022	550	-1	5	-1	14.04.09
01PE023	550	-1	25	+1	14.04.09
01PE024	750	+1	5	-1	14.04.09
01PE025	750	+1	25	+1	14.04.09
01PE026	650	0	29	1.41	05.05.09
01PE027	650	0	1	-1.41	05.05.09
01PE028	509	-1.41	15	0	05.05.09
01PE029	791	1.41	15	0	05.05.09

Tableau 32 : Conditions expérimentales pour les analyses supplémentaires pour la réalisation d'un Central Composite Design

Les résultats pour les points du plan en étoile figurent dans le **Tableau 33**.

N° d'analyse	Température X1	Temps X2	Abondance relative du styrène (données prétraitées)
01PE026	0	1.41	0.78377
01PE027	0	-1.41	0.79813
01PE028	-1.41	0	0.79814
01PE029	1.41	0	0.73727

Tableau 33 : Résultats pour les analyses supplémentaires (Central Composite Design)

L'analyse 01PE029 présente une abondance relative du styrène particulièrement basse, en se référant aux autres points du plan. Il s'agit du point où la température a été augmentée de 141°C par rapport au point central. Ce résultat tend à confirmer que l'augmentation de la température diminue l'abondance relative du styrène. L'acquisition de ces nouvelles données a permis de construire un modèle du deuxième degré.

Modèle 03 :

Le modèle complet du deuxième degré est le suivant :

$$Y = a_0 + a_1 X1 + a_2 X2 + a_3 X1X2 + a_4 X1^2 + a_5 X2^2$$

Avec : Y = abondance relative du styrène

$X1$ = température

$X2$ = temps

$X1X2$ = température * temps (interaction)

STATISTIQUES DE LA REGRESSION	
Coefficient de détermination multiple	0.947140399
Coefficient de détermination R ²	0.897074936
Coefficient de détermination R ² (ajusté)	0.794149871
Erreur-type	0.008012406
Observations	11

ANALYSE DE VARIANCE					
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Valeur critique de F
Régression	5	0.002797715	0.000559543	8.715806418	0.016468276
Résidus	5	0.000320993	6.41986E-05		
Total	10	0.003118708			

	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Probabilité
Constante	0.78761913	0.00462591	170.2625397	1.32601E-10
Variable X1 (Température)	-0.01594881	0.002837036	-5.621644326	0.002465901
Variable X2 (Temps)	-0.003638601	0.002837036	-1.282535995	0.255892522
Variable X1X2 (interaction)	0.003417506	0.004006203	0.853053759	0.432584348
Variable X1 ² (température au carré)	-0.008811845	0.003385323	-2.602955637	0.048077325
Variable X2 ² (temps au carré)	0.002878617	0.003385323	0.850322692	0.433965352

Il ressort de ce modèle que seules les variables *température* et *température au carré* sont significatives avec un seuil de confiance à 95%.

Une procédure de sélection de variables « stepwise » a été effectuée à l'aide du logiciel R version 2.15.0 (Copyright© 2012 The R Foundation for Statistical Computing) et le modèle final retenu est le suivant :

Modèle 04 :

$$Y = a_0 + a_1 X1 + a_2 X2 + a_4 X1^2$$

Avec : Y =abondance relative du styrène

$X1$ =température

$X2$ =temps

Ce modèle prend en compte la température, le temps et la température au carré.

STATISTIQUES DE LA REGRESSION	
Coefficient de détermination multiple	0.931241774
Coefficient de détermination R ²	0.867211241
Coefficient de détermination R ² (ajusté)	0.810301773
Erreur-type	0.007691641
Observations	11

ANALYSE DE VARIANCE					
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Valeur critique de F
Régression	3	0.002704579	0.000901526	15.23843514	0.001880954
Résidus	7	0.000414129	5.91613E-05		
Total	10	0.003118708			

	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Probabilité
Constante	0.790314622	0.003234157	244.3649647	5.07393E-15
Variable X1 (Température)	-0.01594881	0.00272346	-5.856084028	0.000626719
Variable X2 (Temps)	-0.003638601	0.00272346	-1.336021655	0.223339619
Variable X1 ² (température au carré)	-0.009650589	0.003108789	-3.104292418	0.017218368

Comme pour le **Modèle 03**, uniquement *la température* et *la température au carré* sont significatives. Mais le R² ajusté passe de 79% pour le **Modèle 03** à 81% pour le **Modèle 04**. Cette augmentation n'est pas très importante mais le nombre de variables prises en compte passe de cinq à trois variables. Le **Modèle 04** est donc plus adéquat car il capture mieux la variabilité de la réponse en utilisant moins de variables.

Pour comparer les modèles, le test de Fisher partiel a été utilisé :

Modèle 04 : paramètres : constante, X1, X2, X1²

Modèle 03 : paramètres : constante, X1, X2, X1X2, X1² et X2²

Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
7	0.00041413			0.7254	0.5289
5	0.00032099	2	0.00009314		

Tableau 34 : Test de Fisher partiel pour comparer les Modèles 03 et 04

Ce test montre que le **Modèle 03** est largement rejeté (p-valeur 0.5289). Le modèle retenu est donc le **Modèle 04** qui comprend trois variables explicatives. Celui-ci a également été comparé au **Modèle 02** (avec recalcul du modèle 02 en utilisant les nouvelles observations) qui comprend la *température*, le *temps* et leur *interaction*. Comme les deux modèles contiennent le même nombre de variables, le test de Fisher partiel ne peut pas être utilisé. La comparaison se base alors sur le R². Les R² des deux modèles sont respectivement de 86% et de 69%. Le **Modèle 04**, bien qu'il ne tienne pas compte de l'interaction, est meilleur.

6.5.12.2 Vérification de la qualité du Modèle 04

Pour vérifier la qualité du **Modèle 04**, plusieurs conditions doivent être examinées. Il faut notamment vérifier la condition de linéarité du modèle et les conditions de normalité des erreurs.

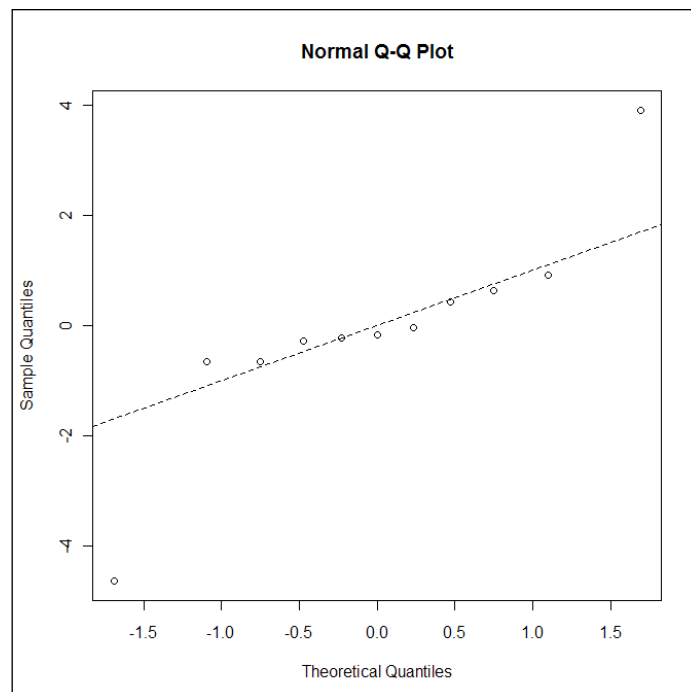


Figure 67 : Q-Q plot des résidus studentisés pour le Modèle 04

La **Figure 67** montre que les résidus sont normalement distribués car ils suivent la droite d'intercepte 0 et de pente 1 (droite sur la figure) (Chatterjee *et al.*, 2000). Néanmoins, deux résidus se détachent de cette ligne.

Les figures suivantes (**Figure 68**, **Figure 69** et **Figure 70**) illustrent la relation entre les résidus studentisés et les variables prédictives retenues dans le modèle. Sur ces figures, les nuages de points doivent être aléatoires. Si une tendance est visible, cela indique une violation du modèle et suggère une transformation.

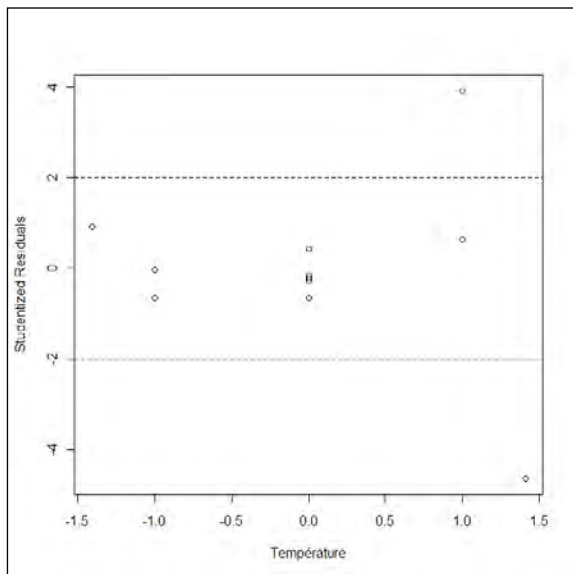


Figure 68 : Résidus studentisés vs Température

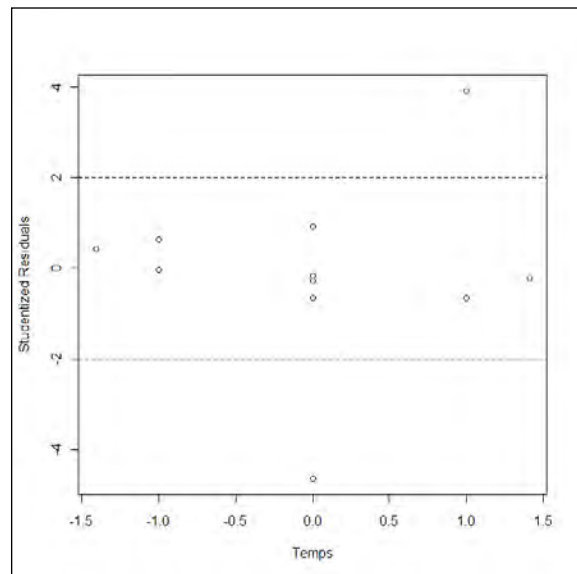


Figure 69 : Résidus studentisés vs Temps

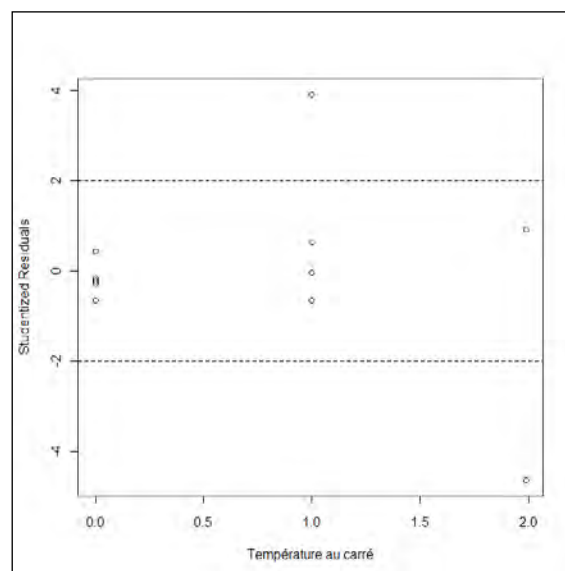


Figure 70 : Résidus studentisés vs Température au carré

En dépit du nombre restreint de points, il semble qu'aucun des trois graphiques ne montre une tendance. Par contre, sur chaque graphique, deux points se détachent du reste des résidus.

La **Figure 71** illustre la relation entre les résidus standardisés et les valeurs ajustées. Celui-ci donne des informations sur l'homoscédasticité. Les points doivent être distribués aléatoirement.

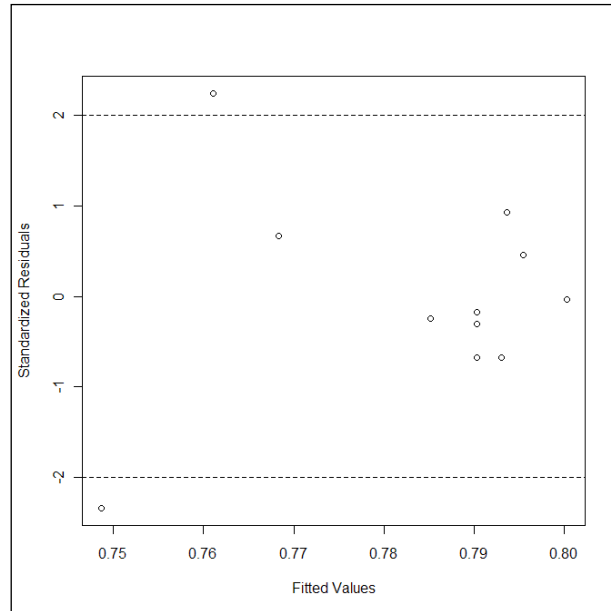


Figure 71 : Résidus standardisés vs les valeurs

A nouveau deux points se détachent du reste des données mais sinon celles-ci ne montrent pas de tendance particulière.

Les points qui se détachent sur tous les graphiques ont été identifiés, il s'agit à chaque fois des mêmes analyses :

N°d'analyse	Température	X1	Temps	X2
01PE025	750	+1	25	+1
01PE029	791	1.41	15	0

Tableau 35 : Analyses qui présentent des résidus qui se distinguent des autres

Ces observations présentent de grandes valeurs pour les résidus studentisés et sont considérées comme des valeurs aberrantes au niveau de la variable réponse car elles sont éloignées de l'équation ajustée dans la direction de Y. Des valeurs aberrantes peuvent également exister dans la direction de X. Ces points peuvent être détectés par l'observation de leur valeur « leverage » (Chatterjee *et al.*, 2000). Plusieurs mesures peuvent également être utilisées pour estimer les points influents (p. ex. la distance de Cook et DFFITS). Celles-ci présentent néanmoins un désavantage. En effet, ces mesures dépendent de deux quantités : les

résidus studentisés et les valeurs « leverage ». Par la nature multiplicative de la distance de Cook et DFFITS, un point avec une petite valeur de résidus ne sera pas détecté à cause de sa large valeur « leverage ». C'est pourquoi Hadi (Hadi, 1992) propose d'utiliser une fonction additionnelle appelée « Hadi's influence » et suggère d'utiliser la relation « potentiel-résiduel » pour déterminer si des observations sont des valeurs aberrantes dans la direction de Y (« outlier »), de X (« leverage ») ou une combinaison des deux. Une valeur aberrante dans le sens de Y sera située dans la surface en bas à droite du graphique alors qu'une valeur aberrante dans le sens de X sera située en haut à gauche.

Toutes les relations qui viennent d'être discutées ont été réalisées pour le **Modèle 04**, et sont illustrées sur les graphiques a) à e) de la **Figure 72**.

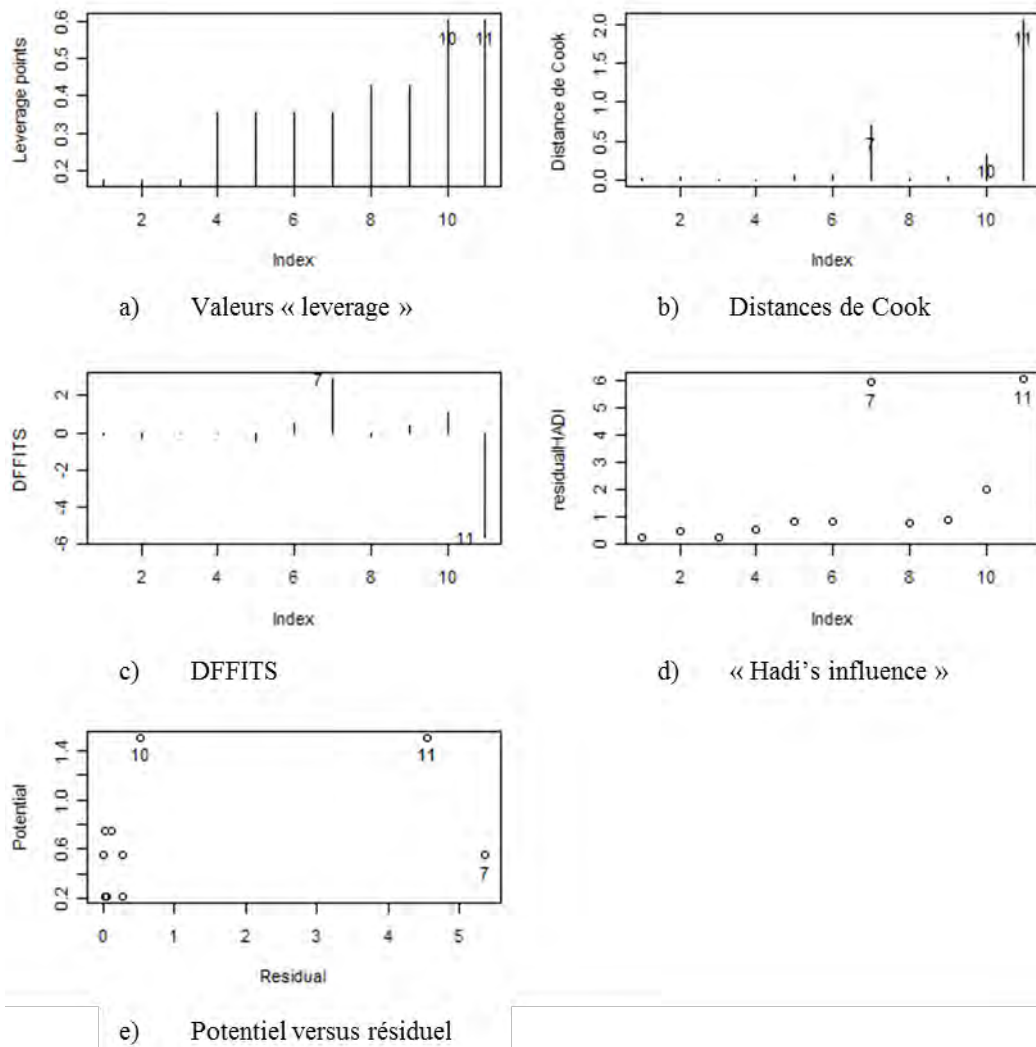


Figure 72 : Graphiques pour la détection de valeurs aberrantes

Sur la **Figure 72**, les points 7, 10 et 11 montrent un comportement différent du reste des observations. Le **Graphique e)** résume cette différence ; les observations 10 et 11 sont des « leverages », les points 7 et 11 sont des « outliers ». Le point 11, en étant un « outlier » et un « leverage », influence fortement le modèle. Comme cette mesure a été effectuée avec la plus haute température du plan (à 791°C), ce résultat n'est pas étonnant car les connaissances préalablement acquises avaient montré que de hautes températures entraînaient une augmentation de la variabilité qui est liée à une diminution de l'abondance relative du styrène. Le modèle retenu ne semble donc pas adéquat pour estimer la réponse à une température aussi haute.

6.5.12.3 Etude de la sensibilité du modèle

L'étude de la qualité du modèle retenu a permis de révéler des points susceptibles d'influencer le modèle. Une étude de sensibilité s'est donc avérée utile. Si les données fluctuent, il faut déterminer si le modèle retenu demeure le plus adéquat. La mesure 01PE029 qui est un « outlier » et un « leverage » a été augmentée et diminuée, de même pour la mesure 01PE025 qui est un « outlier ». La valeur de ± 0.01 a été choisie pour calculer les valeurs fictives. Cette valeur est élevée, par rapport aux fluctuations observées entre les répliques du point central (différence max. de 0.003). Cela a permis de voir si le modèle était robuste à de grandes variations.

N°d'analyse	Valeur obtenue	Valeur fictive (augmentation de 0.01)	Valeur fictive (diminution de 0.01)
01PE025	0.77495	0.78495	0.76495
01PE029	0.73727	0.74727	0.72727

Tableau 36 : Valeurs fictives pour l'étude de la sensibilité du modèle

Quatre nouveaux modèles ont été réalisés avec ces nouvelles valeurs fictives en prenant en compte toutes les variables (température, temps, température*temps, température au carré et temps au carré). Les résultats de chaque régression sont disponibles en annexe (cf. ANNEXE II, Modèles 05 à 08, pages 5-6) et le résumé des résultats se trouve dans le **Tableau 37**.

Modèle N°	Valeur pour 01PE025	Valeur pour 01PE029	Variabiles significatives	R ²
Modèle 05	+	+	Température	85.5
Modèle 06	-	-	Température Température au carré	91.9
Modèle 07	+	-	Température	79.1
Modèle 08	-	+	Température Temps Température au carré	97.6

Tableau 37 : Résultats pour les modèles en fonction des valeurs fictives pour les points influents.

La variable température est significative pour tous les modèles et la température au carré est retenue dans deux modèles. Le temps est significatif pour la première fois dans le **Modèle 08**.

A part la température, les variables significatives ne sont pas les mêmes entre les modèles. De plus, les valeurs de R² sont très différentes. Ces constatations démontrent que le modèle est sensible aux grandes fluctuations des données.

Afin de voir si ces changements préconisent de choisir un autre modèle que celui retenu précédemment (**Modèle 04**), quatre modèles supplémentaires ont été réalisés en prenant en compte uniquement : la température, le temps et la température au carré, en faisant à nouveau varier les valeurs des mesures 01PE025 et 01PE029. Les résultats de chaque régression sont disponibles en annexe (cf. ANNEXE II, Modèles 09 à 012, pages 6-7). Les résultats sont résumés dans le **Tableau 38**.

Modèle N°	Valeur pour 01PE025	Valeur pour 01PE029	Variabiles significatives	R ²
Modèle 09	+	+	Température Température au carré	77.0
Modèle 010	-	-	Température Température au carré	90.8
Modèle 011	+	-	Température Température au carré	73.3
Modèle 012	-	+	Température Temps Température au carré	96.9

Tableau 38 : Résultats pour les modèles en fonction des valeurs fictives pour les points influents

A nouveau, les valeurs de R² varient beaucoup d'un modèle à l'autre, ce qui renforce l'idée que le modèle est sensible aux variations des données.

Les modèles réduits (**Modèles 09 à 012**) ont été comparés avec le test de Fisher partiel aux modèles complets correspondants (c'est-à-dire construits avec les mêmes données).

Modèles testés	P-valeur (Fisher partiel)	R ² ajusté (modèle réduit)	R ² ajusté (modèle complet)	Modèle choisi
Modèle 09 – Modèle 05	0.3150	67.2	71.1	A discuter
Modèle 010 – Modèle 06	0.7191	86.8	83.8	Modèle 010
Modèle 011 – Modèle 07	0.5419	61.8	58.1	Modèle 011
Modèle 012 – Modèle 08	0.5259	95.6	95.3	Modèle 012

Tableau 39 : Comparaison des modèles réduits avec les modèles complet avec les données fictives

Même en faisant varier les données, le modèle retenu précédemment semble plus adéquat que le modèle complet. Toutefois, la comparaison des Modèles 05 et 09 (augmentation des deux valeurs) en se basant sur le test de Fisher partiel et le R² ajusté donne des résultats opposés : le test de Fisher partiel rejette largement le modèle complet au profit du modèle réduit mais le R² ajusté de ce dernier est légèrement plus faible. Néanmoins, le gain est faible et le modèle réduit (**Modèle 09**) semble également plus adéquat.

En conclusion à ces tests, il peut être retenu que le modèle est sensible aux fluctuations des données. Toutefois, la valeur choisie pour calculer les valeurs fictives était d'un facteur dix fois plus élevé que le maximum de variation observé pour le point central. De plus, deux analyses sur onze utilisées pour la construction du modèle ont été variées. Malgré ces importantes contraintes, le modèle qui prend en compte la température, le temps et la température au carré est préféré par rapport au modèle complet. Ainsi, bien que le **Modèle 04** soit sensible aux fluctuations, il a été jugé adéquat. De plus, il est attendu que les données ne varient pas autant que ce qui a été testé, comme en témoigne le point central qui présente une différence maximale d'abondance relative d'environ 0.003 entre ses répliques.

6.5.12.4 Surface réponse pour le Modèle 04

La **Figure 73** illustre les contours de la surface réponse estimée à partir du modèle retenu (**Modèle 04**). Les points du Central Composite Design avec les valeurs obtenues sont également représentés.

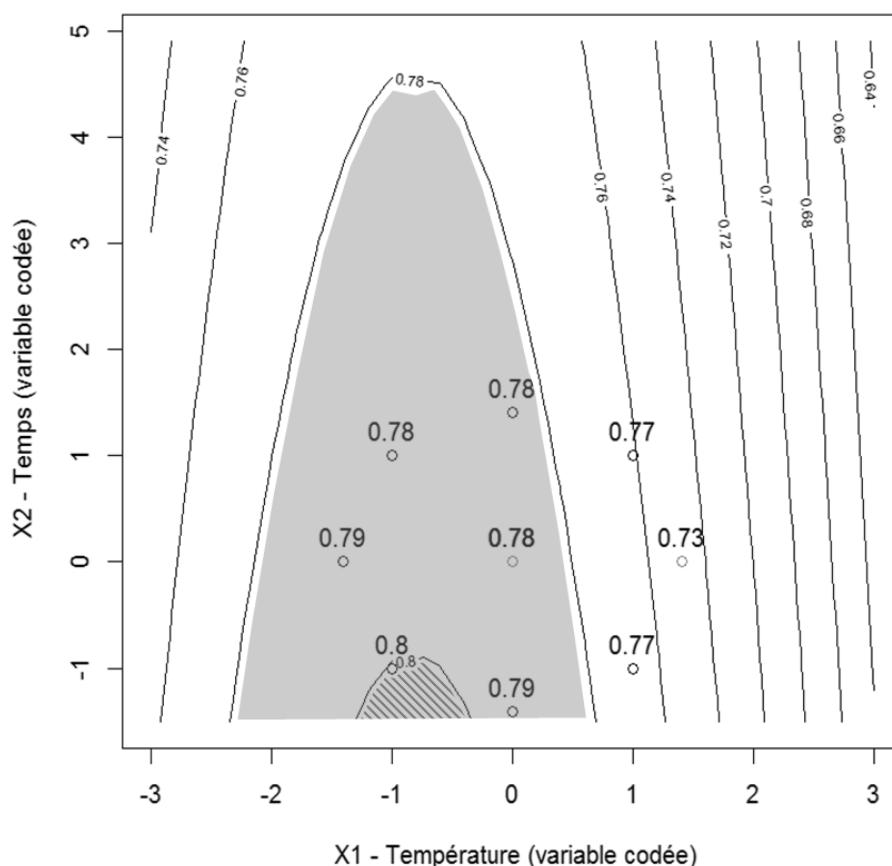


Figure 73 : Contours de la surface réponse estimée pour le Modèle 04

L'observation des contours de la surface réponse montre que l'optimum se situe aux alentours de $X_1 = -1$ et $X_2 = -1$ (zone hachurée sur la **Figure 73**) ce qui correspond à une température de 550°C avec un temps de pyrolyse de 5 secondes produisant une abondance relative de styrène de 80%. Toutefois, l'abondance relative du styrène dans la zone entre 509°C et 650°C (X_1 compris entre -1.41 et 0, zone colorée en gris sur la **Figure 73**) est proche (abondance relative de 78-80%). Cette zone peut ainsi être vue comme un optimum local. Les contours de la surface réponse estimée montrent que le taux de styrène décroît rapidement dès le point à 791°C ($X_1 = 1.41$). Cela confirme l'hypothèse 2 selon laquelle à partir d'un seuil, l'augmentation de la température accroît la variabilité des abondances relatives des composés produits. Le seuil peut être défini par l'optimum local. Les contours de la surface réponse illustrent également que le temps de pyrolyse n'a que peu d'effet sur la réponse. L'augmentation de celui-ci entraîne néanmoins une diminution de l'abondance relative du

styrène, confirmant l'hypothèse 3 selon laquelle l'augmentation du temps, à partir d'un seuil, accroît la variabilité des abondances relatives des composés produits.

6.5.12.5 Résumé et discussion des résultats du CCD

La création d'un Central Composite Design a permis de construire un modèle du deuxième degré pour la surface réponse. Il faut toutefois garder à l'esprit que ce modèle n'est correct que dans la région étudiée et une extrapolation à l'entièreté de la surface réponse n'est pas possible.

La **Figure 74** ci-dessous illustre le *Central Composite Design* :

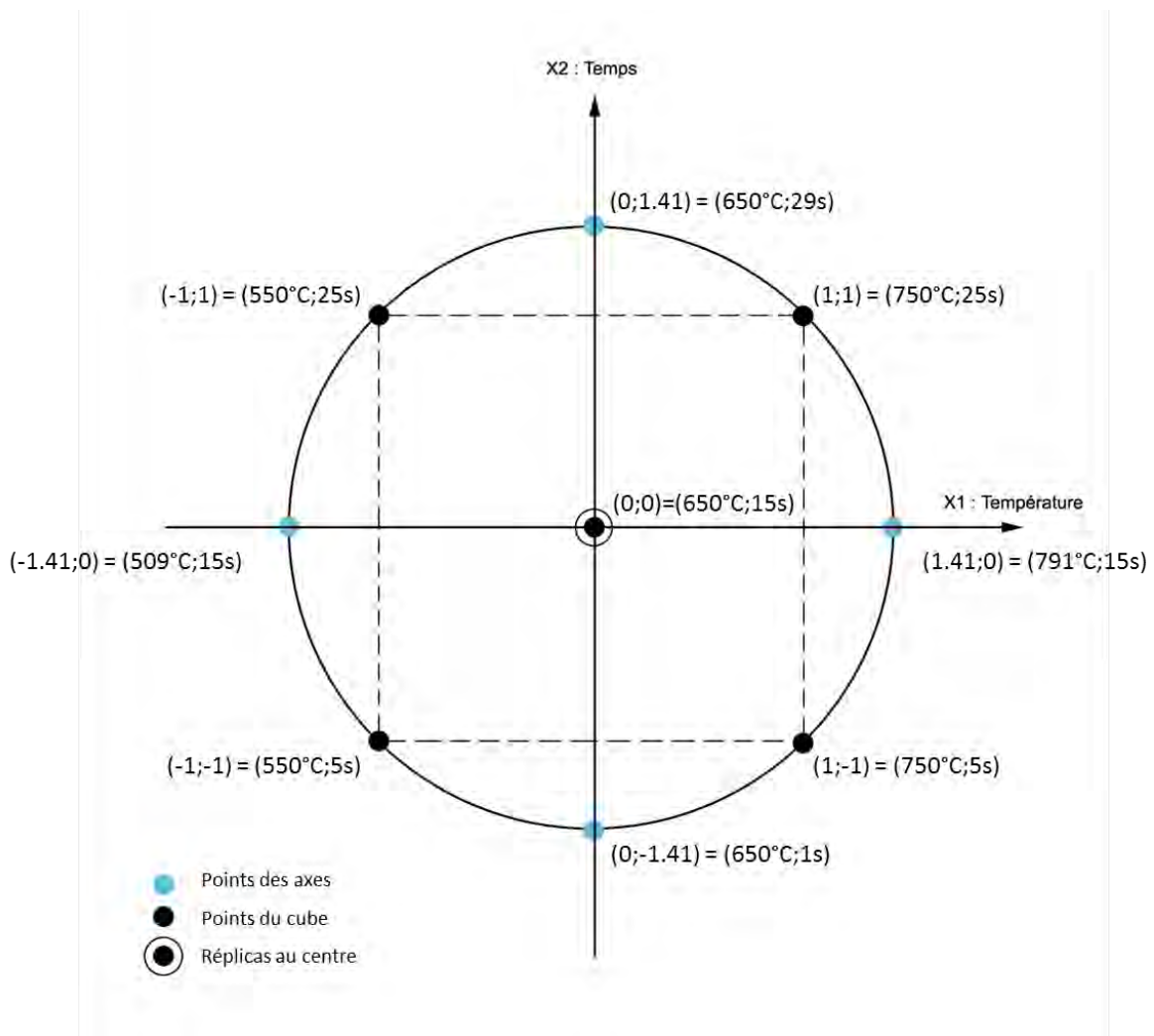


Figure 74 : Illustration du Central Composite Design avec les points du plan qui ont été conduits :
- les points noirs font partie du plan factoriel complet
- les points bleus font partie du plan en étoile

La **Figure 75** illustre l'abondance relative du styrène produite (en %) pour chaque point du plan.

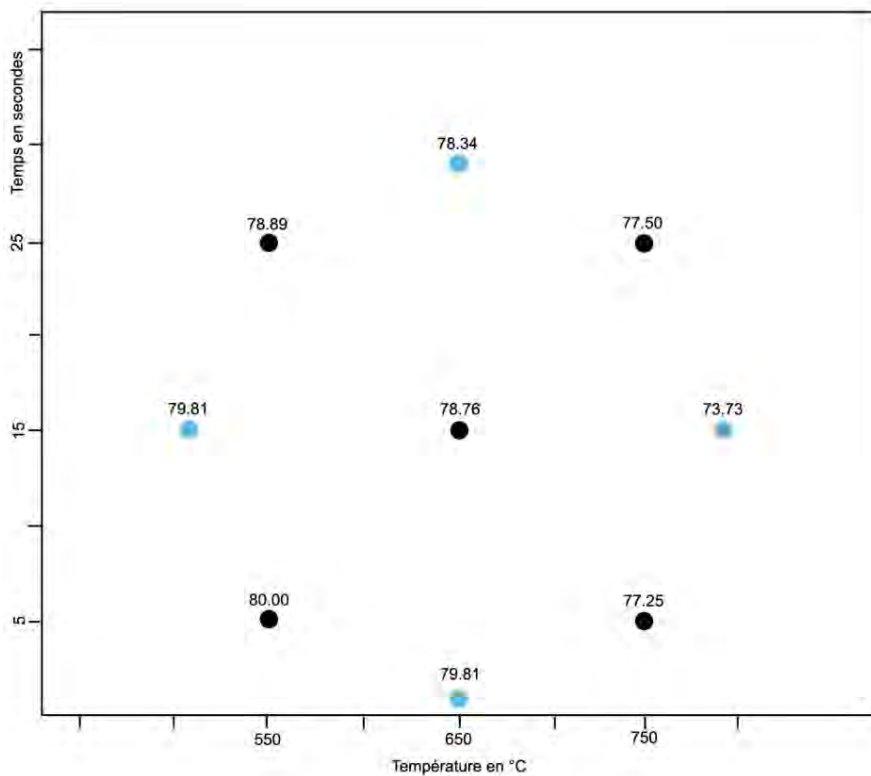


Figure 75 : Abondance relative du styrène (en %) pour chaque point du plan

Tous les points avec une température inférieure à 750°C montrent une abondance relative du styrène supérieure à 78%. L'analyse effectuée à 791°C pendant 15 secondes est la plus mauvaise avec 73% d'abondance relative du styrène produite. Les points à 650°C et 1 seconde, 550°C et 5 secondes et 509°C et 15 secondes ont permis d'obtenir une abondance relative du styrène supérieure à 79%, ce qui les place au premier rang des optimums par rapport à ce facteur réponse. Bien que cette abondance ait montré une corrélation avec le nombre d'écart-types relatifs inférieurs à 5%, il serait nécessaire de produire plusieurs répliques à ces points du plan pour vérifier que la variabilité des abondances relatives des huitante-cinq composés est effectivement la plus faible à ces points du plan. En effet, la réponse d'intérêt est la variabilité des abondances relatives des huitante-cinq composés considérés et non pas l'abondance relative du styrène (qui a servi de facteur réponse indirecte). L'abondance relative du styrène a néanmoins permis de comprendre comment les facteurs température et temps influençaient la réponse et une zone jugée « optimale » comprise entre 509°C et 650°C a pu être définie.

6.6 Synthèse et conclusion

6.6.1 Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse

Le choix des conditions de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse s'est basé sur la littérature. Puis ces conditions ont été optimisées afin d'obtenir une bonne séparation et détection des pyrolysats. La première colonne utilisée a montré une pauvre capacité à séparer les composés en début de chromatographie. Ces composés sont importants puisqu'ils comprennent notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène, qui sont les monomères du polybutadiène et du polyisoprène (naturel ou synthétique). Le butadiène peut également provenir de la décomposition du copolymère du styrène et du butadiène. Les bandes de roulement des pneumatiques sont majoritairement composées de ces polymères, la bonne séparation et détection de leur monomère, en vue de leur quantification à des fins de comparaison, est ainsi primordiale. Une autre colonne, présentant une épaisseur de film de la phase stationnaire plus importante, a donc été testée. Celle-ci a montré une nette amélioration de la séparation de ces composés et a ainsi été sélectionnée pour la suite des analyses. Le rehaussement du seuil des masses scannées par le spectromètre de masse de 20 à 35 uma a permis d'éliminer le pic de l'air qui empêchait la bonne visualisation de certains composés. Cette phase de développement de la méthode a permis d'ajuster les conditions de la chromatographie et de la spectrométrie en vue de la bonne séparation et détection des composés produits lors de la pyrolyse d'échantillons de pneumatiques. Les conditions de la méthode TYRE v.1 ont été jugées appropriées à cette fin.

6.6.2 Pyrolyse

Le développement et l'optimisation de la méthode de pyrolyse se sont déroulés selon un processus itératif. Trois cycles d'expériences ont été conduits et ont permis d'émettre les hypothèses suivantes suite aux connaissances acquises :

- Hypothèse 1 : La température influence plus les résultats analytiques que le temps de pyrolyse.
- Hypothèse 2 : A partir d'un seuil de température de pyrolyse, l'augmentation de celle-ci accroît la variabilité des abondances relatives des composés produits.
- Hypothèse 3 : A partir d'un seuil de temps de pyrolyse, l'augmentation de celui-ci accroît la variabilité des abondances relatives des composés produits.

Les résultats obtenus pour les deux échantillons testés tendent à confirmer ces hypothèses. L'utilisation de plans d'expériences a permis de calculer les effets des facteurs principaux et de leur interaction. L'effet de la température est environ cinq fois supérieur à l'effet du temps. Ce constat va dans le sens de l'hypothèse 1. Les effets principaux sont négatifs, c'est-à-dire que lorsque la température et le temps sont augmentés, l'abondance relative du styrène diminue. Comme l'augmentation de la variabilité de l'abondance relative des composés sélectionnés (mesurée par le nombre d'écart-types relatifs inférieurs à 5%) est corrélée avec la diminution de l'abondance relative du styrène produite, les effets calculés tendent à confirmer les hypothèses 2 et 3.

Des expériences supplémentaires ont été effectuées pour former un Central Composite Design. Cela a permis d'établir des modèles du deuxième degré pour estimer la surface réponse. Plusieurs tests ont été opérés et c'est finalement le modèle qui prend en compte la température, le temps et la température au carré qui a été retenu (**Modèle 04**). Cette phase du travail a mis en évidence trois points du Central Composite Design qui sont les meilleurs candidats pour l'optimum par rapport à l'abondance relative du styrène (points du plan ayant conduit à une abondance relative du styrène supérieure à 79%).

Le choix du facteur réponse est un aspect crucial des plans d'expérience. L'abondance relative du styrène a été sélectionnée par souci de gain de temps. L'abondance relative du styrène a été choisie car celle-ci est corrélée au nombre de composés présentant des écart-types relatifs supérieurs à 5%. Toutefois, l'évaluation de l'abondance relative d'un seul composé n'est pas la plus adéquate pour évaluer la variabilité de l'abondance relative des composés d'intérêt (i.e. les huitante-cinq composés intégrés). De plus, une étude de sensibilité a montré que le modèle est sensible aux fluctuations des données. Pour valider définitivement le modèle, des répliques aux différents points seraient ainsi souhaitables. Cela permettrait d'évaluer la variabilité des abondances relatives des huitante-cinq composés sur l'ensemble de la région couverte par le CCD.

Toutefois, il faut relever que l'abondance relative du styrène obtenue pour le point central (i.e. supérieure à 78%) est très proche de l'abondance relative obtenue pour chacun des trois candidats retenus pour l'optimum. Le point central a été étudié sur une longue période avec beaucoup de répliques. Les huitante-cinq composés étudiés à ce point du plan ont dévoilé une bonne répétabilité au niveau de leur abondance relative avec plus de 75% des écart-types relatifs présentant une valeur inférieure à 3%. Ainsi, les conditions de pyrolyse à 650°C pendant 15 secondes ont été jugées adéquates pour la suite du travail.

Les paramètres retenus pour la méthode TYRE v.1 sont disponibles dans le **Tableau 40**.

Pyrolyseur	
Filament	
Température	650°C
Temps	15 secondes
Rampe	20°C/ms (rampe maximale)
Interface	
Température de repos	275°C
Température initiale	275°C
Rampe	100°C/min (rampe maximale)
Température finale	275°C pendant 1 minute
Four de la valve	300°C en continu
Ligne de transfert	300°C en continu
Chromatographe en phase gazeuse	
Programme du four	
Température initiale	45°C pendant 5 minutes
Rampe	10°C/min
Température finale	290°C pendant 10 minutes
Injecteur	
Température	280°C
Split ratio	15 :1
Gaz vecteur	Hélium
Flux initial	1.4 ml/min
Spectromètre de masse	
Ligne de transfert	300°C
Température de la source	250°C
Température du quadripôle	130°C
Paramètres de scan	Masses de 35 à 500 uma Seuil de 30 uma Vitesse de scan : 1,63 scans/secondes

Tableau 40 : Paramètres retenus pour la méthode TYRE v.1

7 Analyses de matériaux de référence

7.1 Introduction

Des polymères et copolymères entrant dans la composition de la bande de roulement ont été analysés. Ces matériaux proviennent de chez Sigma-Aldrich Co. LLC. Ceux-ci ont été utilisés comme matériaux de référence et sont considérés homogènes dans leur composition.

Deux buts distincts étaient recherchés par ces analyses :

- Identifier les pyrolysats de chaque matériau de référence
- Evaluer la répétabilité des pyrolysats identifiés

L'identification des pyrolysats des matériaux de référence sera notamment utile lors de la phase de traitement des pyrogrammes des pneumatiques et de leur trace. Les temps de rétention ainsi que les spectres de masse des pyrolysats de ces matériaux de référence, obtenus avec la méthode TYRE v.1, serviront de base pour l'identification des pyrolysats des pneumatiques et des traces.

L'analyse de matériaux de référence permet d'évaluer la répétabilité des résultats obtenus avec la méthode TYRE v.1, développée au chapitre précédent. Compte tenu de l'homogénéité de ces matériaux, les erreurs mesurées sur leurs analyses ont été jugées comme provenant de la méthodologie mise en place (de la préparation de l'échantillon à son analyse) plutôt que d'une inhomogénéité de l'échantillon. La variation maximale observée au sein de l'abondance relative des pyrolysats identifiés des matériaux de référence permettra de déterminer un seuil de répétabilité. Autrement dit, lors des analyses des pneumatiques et de leur trace, un pyrolysats sera jugé répétable si la variation de son abondance relative est inférieure au seuil de répétabilité établi sur la base des matériaux de référence.

7.2 Matériaux de référence

Certaines caractéristiques des matériaux de référence sont disponibles dans le **Tableau 41**.

Nom du produit	Etat	Formule	Notation	N°CAS
Polybutadiène, <i>cis</i>	Solide, bloc	C ₄ H ₆	PB	9003-17-2
Poly(styrène-co-butadiène)	Solide, bloc	(C ₈ H ₈) _x (C ₄ H ₆)	PSB	9003-55-8
Styrène/Butadiène copolymère	Solide, poudre	C ₁₂ H ₁₄	SBC	9003-55-8
Polyisoprène, <i>cis</i> (fabriqué à partir de caoutchouc naturel)	Liquide visqueux	C ₅ H ₈	PIC	104389-31-3
Polyisoprène, <i>trans</i>	Solide, pastilles	C ₅ H ₈	PIT	104389-32-4

Tableau 41 : Caractéristiques des matériaux de référence utilisés

La première colonne du **Tableau 41** correspond au nom commercial du produit. Pour éviter toute confusion liée à l'existence de nomenclatures diverses pour les polymères (Moldoveanu, 2005), le numéro CAS (Chemical Abstracts Service) pour chaque matériau est indiqué dans la dernière colonne. Ce numéro est un identifiant unique pour les substances chimiques qui incluent les polymères mais n'a pas de signification chimique. Suivant sa configuration, le même polymère peut avoir plus d'un numéro CAS. La notation dans la troisième colonne ne correspond pas à l'abréviation officielle du polymère mais a servi à nommer les analyses (par exemple SBC_01 correspond à la première analyse du copolymère du styrène et du butadiène).

7.3 Méthodologie

7.3.1 Préparation des échantillons et acquisition des pyrogrammes

Les matériaux de référence sous forme de bloc ou de pastilles ont été découpés afin d'obtenir des échantillons de l'ordre de 0.07 mm³ de différentes formes et épaisseurs (cf. **Chapitre 6.5.5** à la page 125). Pour le matériau de référence sous forme de poudre, les échantillons ont été prélevés de sorte à former un volume de l'ordre de 0.07 mm³. Le *cis*-polyisoprène, qui est un liquide visqueux, a été prélevé à l'aide d'une pointe mais il n'a pas été possible de maîtriser la quantité d'échantillon.

Tous les échantillons ont été déposés à l'intérieur des tubes en quartz neufs préalablement nettoyés d'éventuelles contaminations (**Chapitre 6.4.3** à la page 110) puis analysés à l'aide de la méthode TYRE v.1.

7.3.2 Identification des pyrolysats des matériaux de référence

Les spectres de masse des pyrolysats ont été recherchés dans une librairie de spectres de masse (NIST05)⁴³ et comparés avec la littérature dans le but d'une identification. Notamment, Tsuge *et al.* (2011) et Moldoveanu (2005) ont pyrolysé de nombreux polymères, dont ceux entrant dans la composition des pneumatiques. Un certain nombre de pyrolysats de chaque polymère, dont les majoritaires, ont été identifiés par ces auteurs. Un avantage certain de ces ouvrages est que les pyrogrammes répertoriés ont été obtenus avec une pyrolyse de 600°C. Il s'agit ainsi d'une température proche de celle utilisée par la méthode TYRE v.1 (i.e. 650°C). Cela est important pour comparer les pyrolysats puisque pour rappel, leur abondance dépend notamment de la température de pyrolyse (Moldoveanu, 2005). De plus, Tsuge *et al.* (2011) ont utilisé une colonne capillaire de phase identique à celle de la présente recherche. Les pyrogrammes en mode TIC ainsi que les spectres de masse pour dix de leurs pyrolysats sont disponibles dans leur ouvrage. Une comparaison visuelle des spectres de masse a ainsi facilement pu être entreprise pour l'identification des pyrolysats obtenus dans le cadre de la présente recherche. Une identification de tous les pyrolysats n'est toutefois pas réalisable. En effet, si l'identification des pics majoritaires ne pose généralement pas de problème à l'aide de librairies de spectres de masse, il n'est toutefois pas rare que de nombreux composés restent inconnus (Moldoveanu, 2005).

7.3.3 Evaluation de la répétabilité des résultats

Pour chaque matériau de référence, deux séries d'analyses, chacune étant composée de plusieurs répliques effectués le même jour, ont été entreprises dans le but d'évaluer la répétabilité des résultats. Une comparaison visuelle par superposition de tous les pyrogrammes en mode TIC a permis d'évaluer qualitativement les résultats. Cette comparaison s'est basée sur le nombre pics observés et leur temps de rétention.

L'abondance relative de certains composés a ensuite servi à évaluer semi-quantitativement les résultats. Les répliques de chaque série d'analyses ont permis d'évaluer la *répétabilité intra-jour* qui peut être définie comme la précision sous les mêmes conditions opératoires dans un intervalle de temps court (Rozet *et al.*, 2007). Les deux séries d'analyses ont été effectuées à un intervalle de plusieurs mois (ou jours). L'ensemble des répliques des deux séries ont ainsi

⁴³ Librairie commerciale de 2005 créée par The National Institute of Standards and Technology (NIST). Cette base de données de spectres de masse contient 190'825 spectres de 163'198 composés chimiques différents (The National Institute of Standards and Technology, 2005).

permis d'évaluer la *répétabilité inter-jours* qui exprime la variation au sein d'un laboratoire (jours différents, changement de matériel, etc.).

Les composés à intégrer ont été sélectionnés sur la base des résultats obtenus lors de l'étape d'identification. Ceux-ci comprennent notamment les monomères, les dimères et les trimères qui sont d'importants produits de pyrolyse pour caractériser un polymère. Une méthode d'intégration a été développée pour chaque matériau de référence de composition différente. Les composés ont été intégrés de manière ordonnée suivant leur temps de rétention croissant. Les deux matériaux de référence du copolymère du styrène et du butadiène, ont été intégrés avec la même méthode d'intégration.

Pour évaluer la variation d'abondance relative des composés sélectionnés, les étapes suivantes ont été nécessaires (se référer au **Chapitre 6.5.6.5** à la page 136 pour le détail de ces étapes) :

- 1) Intégration de l'aire de l'ion cible des composés sélectionnés à l'aide de la macro adéquate
- 2) Vérification des composés intégrés et transfert des données dans un tableau Excel
- 3) Normalisation des aires des composés sur la somme totale des aires des composés considérés (données normalisées)

Evaluation de la répétabilité intra-jour

La moyenne et la variance de l'abondance relative de chaque composé sélectionné ont été calculés sur les données normalisées pour chacune des deux séries d'analyses afin d'évaluer la répétabilité intra-jour sur deux jours différents.

Des tests statistiques ont ensuite été appliqués à chaque composé pour comparer la répétabilité intra-jour des deux séries. En premier lieu, un test de Fisher a été entrepris afin de voir si les variances de chaque composé (i.e. les variances de l'abondance relative du composé) sont égales entre les deux séries d'analyses (Walmsley, 2006). Si l'hypothèse nulle est retenue pour un composé, il n'y a pas de différence statistique significative entre les variances de ce composé pour les deux séries. Cela signifie que la variabilité mesurée sur une journée pour ce composé ne diffère pas selon le jour d'analyse.

Un test de Student a ensuite été entrepris pour déterminer si les moyennes (i.e. les moyennes de l'abondance relative du composé) de chaque composé sont égales entre les deux séries d'analyse (Walmsley, 2006). Ce test dépend de la variance des groupes testés (i.e. variances égales ou non). Il est donc effectué en tenant compte du résultat du test de Fisher. Si l'hypothèse nulle est retenue pour un composé, il n'y a pas de différence statistique

significative entre les moyennes de ce composé pour les deux séries. Cela signifie que la moyenne de l'abondance relative de ce composé est la même quel que soit le jour d'analyse.

Evaluation de la répétabilité inter-jours

Si des différences significatives sont mises en évidence entre les deux séries d'analyses, il convient alors d'évaluer la répétabilité inter-jours. Pour évaluer la répétabilité inter-jours, les moyennes, les variances et les écarts-types relatifs ont été calculés sur l'ensemble des analyses, indépendamment du jour où elles ont été réalisées.

Les données normalisées ont ensuite subi un traitement de double racine carrée afin de réduire les erreurs. Ce traitement est similaire à ce qui a été entrepris lors de la phase d'optimisation de la méthode (cf. **Chapitre 6**) et permet de comparer les valeurs des écarts-types relatifs obtenus avec le seuil fixé de 5%.

7.4 Résultats et discussion

7.4.1 Le *cis*-polybutadiène

7.4.1.1 Identification des pyrolysats

La **Figure 76** présente un pyrogramme du *cis*-polybutadiène en mode TIC. Les composés majoritaires sont le monomère (1,3-butadiène) et le dimère (4-vinylcyclohexène). Ceux-ci ont été identifiés grâce à la comparaison de leur spectre de masse avec la librairie NIST05 et les spectres de masse présentés par Tsuge *et al.* (2011) pour certains pyrolysats du *cis*-polybutadiène. Plusieurs auteurs ont également montré que le monomère et le dimère sont les composés majoritaires issus de la pyrolyse du polybutadiène (Lattimer, 1997; Shield *et al.*, 2001; Choi, 2001e; Moldoveanu, 2005; Tsuge *et al.*, 2011).

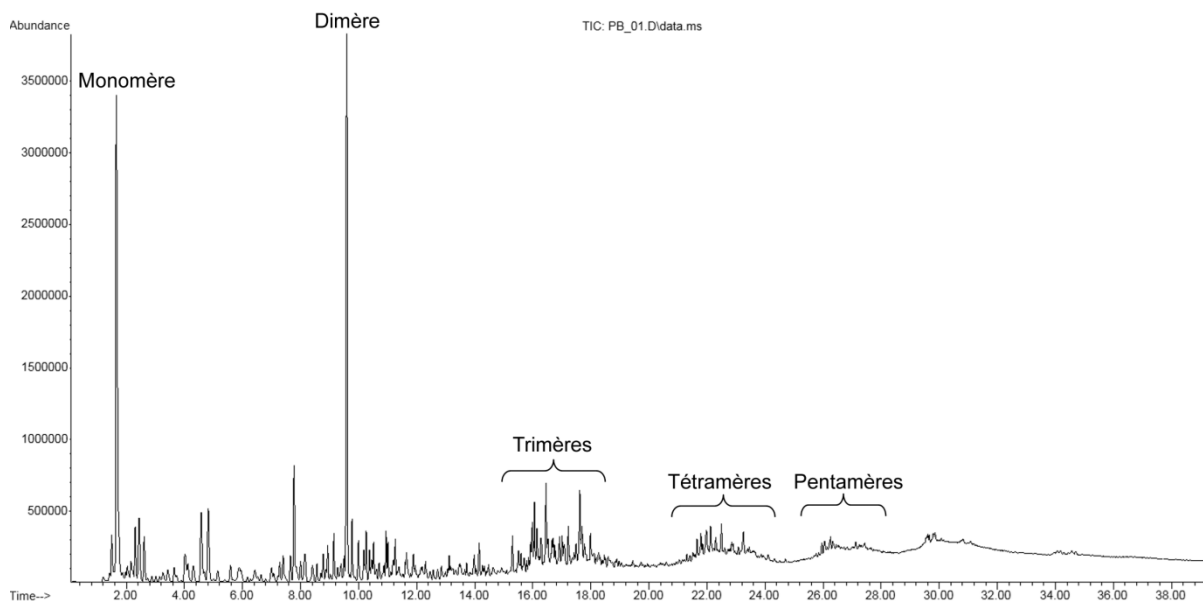


Figure 76 : Pyrogramme du *cis*-polybutadiène (en mode TIC)

Choi (Choi, 2001e) a analysé par Py-GC des polybutadiènes dont les pourcentages des différentes configurations (*cis*, *trans* et *vinyl*) variaient. Il a pyrolysé les échantillons à 590°C pendant 5 secondes et a montré que les proportions de certains composés variaient en fonction des configurations de la microstructure du polymère. Toutefois, les pyrolysats les plus abondants étaient le monomère et le dimère pour tous les polybutadiènes étudiés. Le fait que les proportions varient en fonction de la microstructure est un résultat intéressant pour la future comparaison des pneumatiques. En effet, les qualités du polybutadiène sont étroitement liées à sa microstructure (cf. **Chapitre 4.1.2** à la page 62). Ainsi, suivant les performances désirées du pneumatique, le polybutadiène entrant dans la fabrication de la bande de roulement présente potentiellement des teneurs différentes des configurations. Cela entraîne des différences au niveau des proportions des pyrolysats et constitue ainsi un facteur potentiel de discrimination entre les pneumatiques. Lattimer (1997) et Choi (2001e) détaillent les mécanismes de dégradation entrant en jeu pour la production de plusieurs pyrolysats du polybutadiène.

Les composés qui présentaient une abondance jugée importante et qui ont pu être identifiés sont disponibles dans le **Tableau 42**, classés selon leur temps de rétention croissant. Ceux-ci sont également annotés sur le pyrogramme du *cis*-polybutadiène de la **Figure 77**.

N° du composé	Temps de rétention (min)	Nom
1	1.47	Propène
2	1.64	1,3-butadiene (monomère)
3	2.28	1,3 ou 1,4 Pentadiène
4	2.43	1,3-cyclopentadiène
5	4.58	Benzène
6	7.79	Toluène
7	9.60	4-vinylcyclohexène (dimère)
8	10.27	Ethylbenzène
9	10.46	<i>o/p</i> -xylène (<i>ortho</i> - ou <i>para</i> -diméthylbenzène)
10	10.96	Styrène
11	11.01	<i>m</i> -xylène (<i>mé</i> ta-diméthylbenzène)
12	14.16	Indène ou 1-propynylbenzène
13	16.46	Inconnu 16.46 (trimère)

Tableau 42 : Pyrolysats identifiés pour le *cis*-polybutadiène

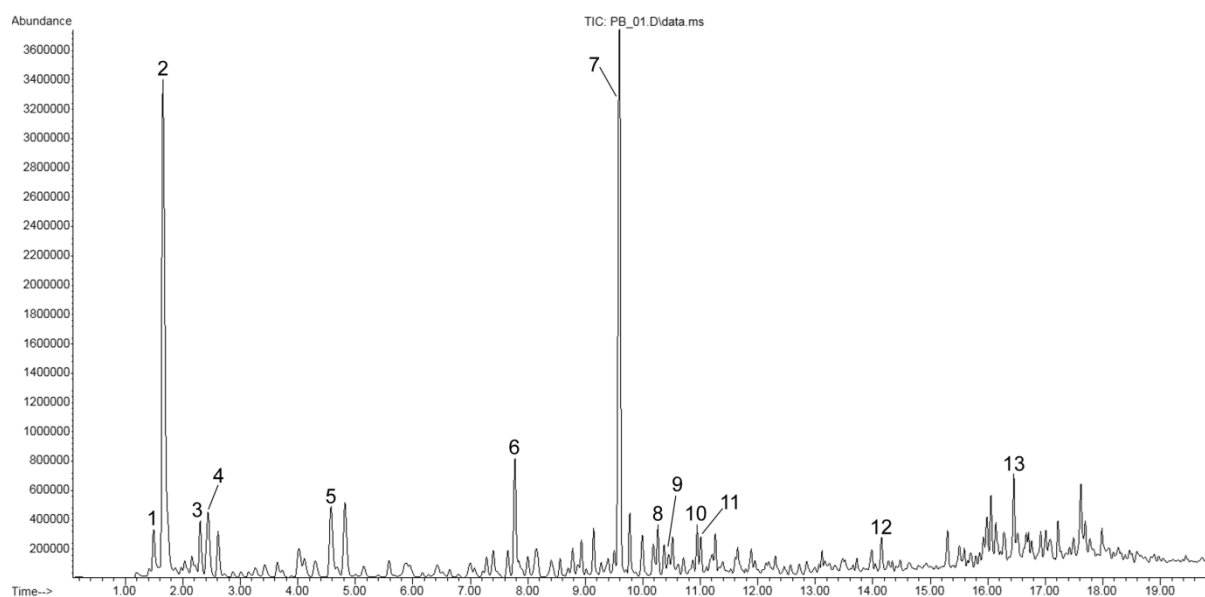


Figure 77 : Pyrogramme du *cis*-polybutadiène (en mode TIC) avec annotation des composés identifiés (cf. Tableau 42) (entre 1.00 et 19.00 min pour une meilleure visualisation)

Le composé N°13, qui présente le temps de rétention de 16.46 min, n'a pas pu être formellement identifié. Une comparaison du spectre de masse de ce composé avec les spectres de masse présentés par Tsuge *et al.* (2011) a permis de constater qu'il s'agit d'un trimère du polybutadiène. Les auteurs ne donnent pas de nom chimique à ce composé, qui est simplement dénommé « trimère ». C'est pourquoi ce composé a été nommé « inconnu » suivi de son temps de rétention. Son spectre de masse et son temps de rétention permettent toutefois d'assurer que le même composé sera intégré pour toutes les analyses.

7.4.1.2 Evaluation de la répétabilité des résultats

Quatre et trois réplicas ont été produits pour respectivement la première et la deuxième série d'analyses. L'évaluation visuelle par superposition de tous les pyrogrammes en mode TIC a permis d'observer que les pics sont répétables au niveau du nombre et de leur temps de rétention, comme illustré sur la **Figure 78** et sur la **Figure 79**. Toutefois, la quantité d'échantillon introduite n'étant pas similaire entre les réplicas, de légères différences sont observables particulièrement en fin de pyrogramme. En effet, l'analyse PB_05 montre que ses pics sont de faible abondance par rapport aux pics des autres mesures, particulièrement à partir de 25 min. Une extraction des ions des composés sortant après 25 min montre que ceux-ci sont présents mais en quantité proche du bruit de fond.

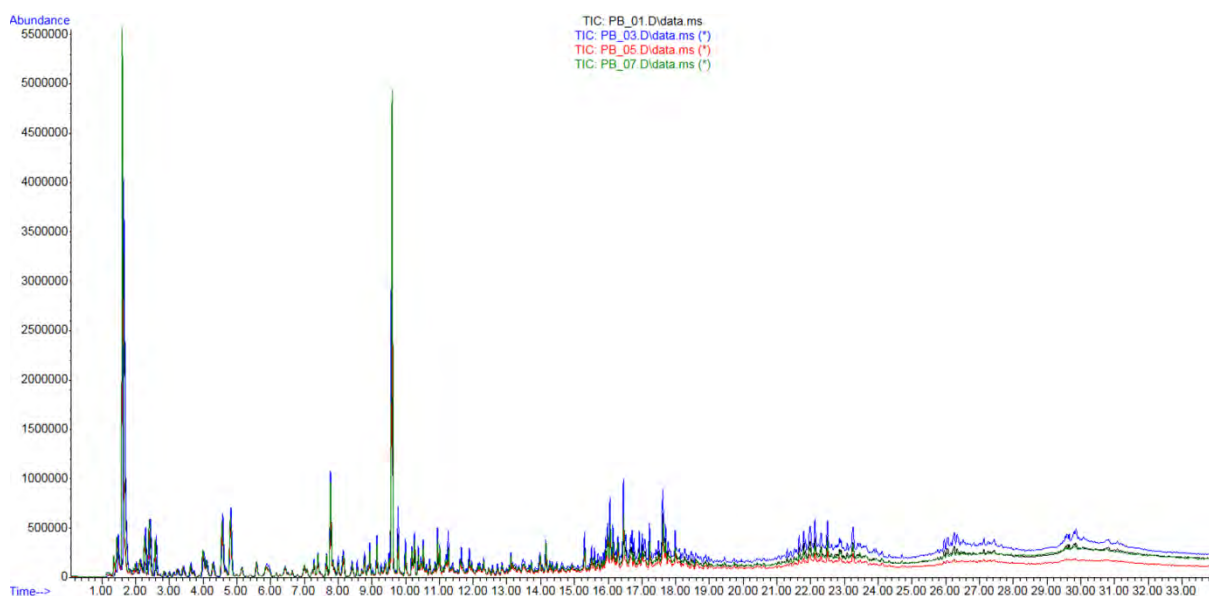


Figure 78 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes du *cis*-polybutadiène (en mode TIC) obtenus lors des deux séries d'analyses réalisées avec 17 mois d'écart

1^{ère} série : réplicas PB_01 et 03

2^{ème} série : réplicas PB_05 et 07

(pour améliorer la visualisation, seules 2 analyses par série sont représentées)

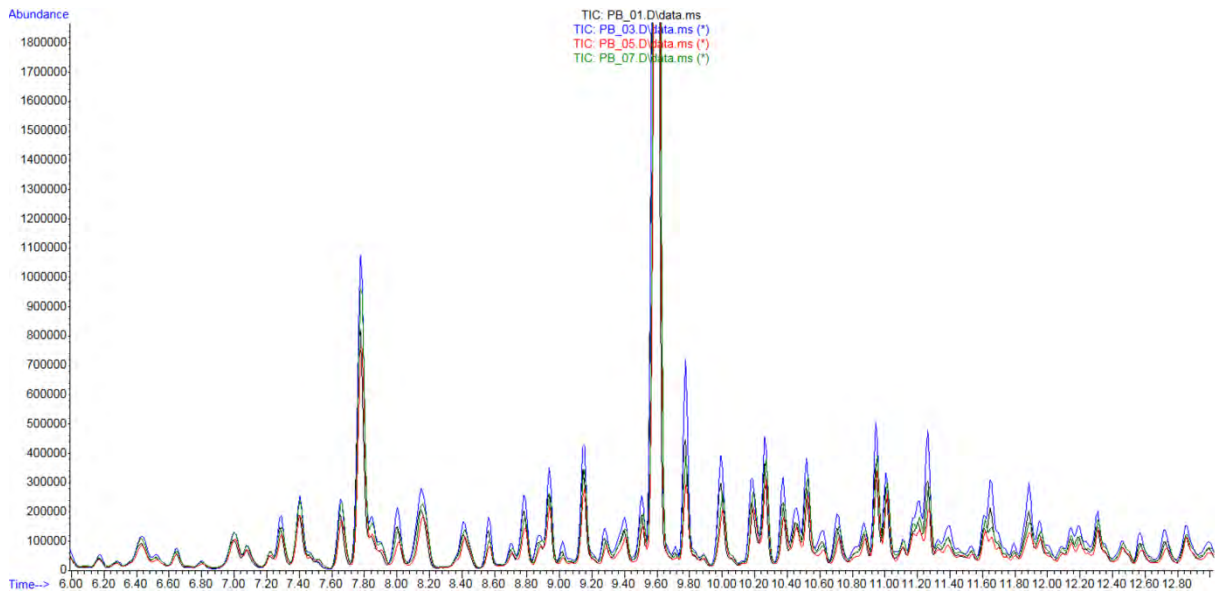


Figure 79 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes du *cis*-polybutadiène (en mode TIC)
1^{ère} série : réplicas PB_01 et 03
2^{ème} série : réplicas PB_05 et 07
(entre 6.00 et 13.00 min pour une meilleure visualisation)

L'aire de l'ion cible des composés sélectionnés (cf. **Tableau 42**) a été intégrée puis normalisée sur la somme des aires des composés considérés. Les moyennes et les variances des abondances relatives de chaque composé ont été calculées pour chaque série d'analyses. La **Figure 80** présente les variances calculées pour les treize composés intégrés.

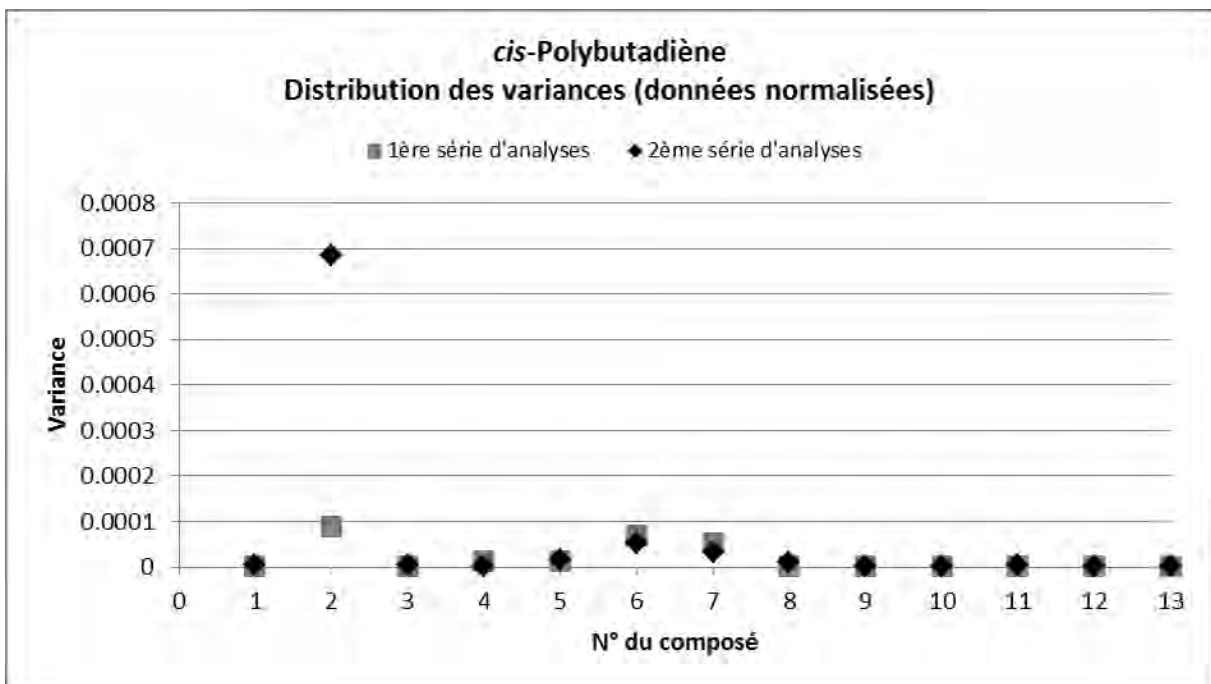


Figure 80 : Distributions des variances pour la 1^{ère} et la 2^{ème} séries d'analyses du *cis*-polybutadiène

Les variances des deux séries d'analyse sont proches sauf pour le composé N°2 pour lequel une différence est observable. La deuxième série présente une variance plus de six fois supérieure à la première série pour ce composé. Ces constatations sont confirmées par le test de Fisher, qui montre la plus faible valeur pour le composé N°2 (p-valeur ≈ 0.129). Néanmoins, pour un intervalle de confiance à 95%, ce composé ne présente pas de différence statistique significative entre les variances des deux séries. En fait, selon le test de Fisher, l'hypothèse nulle est retenue pour chaque composé. Ces résultats soutiennent que la variation mesurée pour l'abondance relative de chaque composé durant une journée ne diffère pas d'un jour à l'autre.

Il est intéressant d'examiner les données pour comprendre la différence observée pour le composé N°2, même si celle-ci n'est pas statistiquement significative. Il a été possible de montrer que l'analyse PB_06, de la deuxième série, fait drastiquement augmenter la variance de ce composé. Il s'agit de l'analyse présentant la plus grande quantité d'échantillon pyrolysé. Bien que tous les échantillons fussent de taille de l'ordre de 0.07 mm^3 , ceux-ci n'ont pas été pesés et des différences quant à la quantité introduite ont pu survenir. La différence est ainsi explicable car la quantité d'échantillon, tout comme la forme et l'épaisseur, est un facteur influençant les résultats de la pyrolyse au niveau des pourcentages des composés produits (Moldoveanu, 2005). Etant donné que la quantité d'échantillon ne peut pas être maîtrisée pour les traces de pneumatique, il est important de faire varier ce paramètre afin de tenir compte de son influence sur les résultats d'analyse. C'est d'ailleurs à cette fin que la quantité des échantillons a été évaluée à travers une taille variable, de l'ordre de 0.07 mm^3 .

Le 1,3-butadiène (composé N°2) présente la plus grande variance, suivi du toluène (composé N°6) et du 4-vinylcyclohexène (composé N°7). Ces trois composés présentent une abondance relative supérieure aux autres composés intégrés excepté le benzène (composé N°5) dont l'abondance relative est proche du toluène.

Etant donné que le test de Fisher a montré qu'il n'y a pas de différence statistique significative entre les variances des deux séries, le test de Student a été appliqué en considérant l'égalité des variances. Avec un intervalle de confiance à 95%, l'hypothèse nulle a été rejetée pour trois composés (N°3 p-valeur ≈ 0.017 , N°12 p-valeur ≈ 0.048 et N°13 p-valeur ≈ 0.004). Cela signifie que l'abondance relative moyenne de ces pyrolysats diffère entre les deux séries.

Etant donné les résultats du test de Student pour ce matériau de référence, il convient d'évaluer la répétabilité inter-jours. Dix-sept mois d'écart séparent les deux séries d'analyses. Cet intervalle de temps a été jugé suffisamment long pour tenir compte de tous les changements qui peuvent survenir sur l'appareillage comme des maintenances, des changements de pièces, etc.

Les variances calculées sur l'ensemble des analyses (des deux séries) sont présentées sur la **Figure 81**. Celles-ci sont inférieures à 0.00010 excepté le composé N°2 qui présente une variance de ≈ 0.00047 .

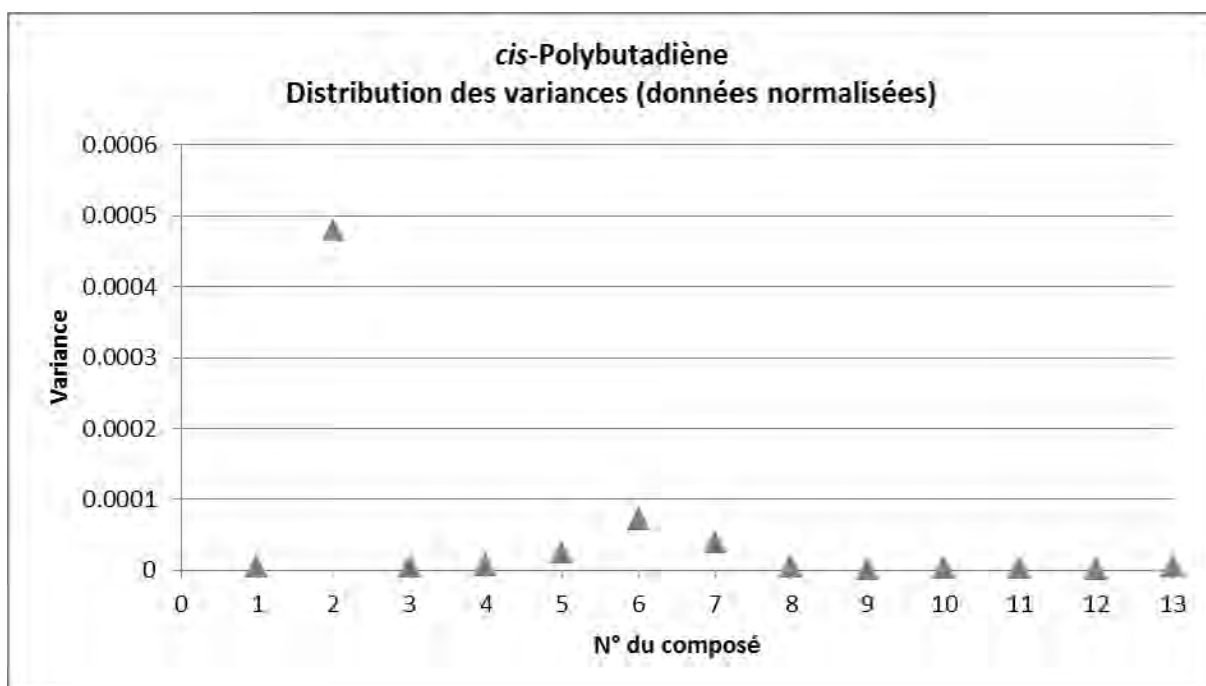


Figure 81 : Distributions des variances calculées sur l'ensemble des analyses du *cis*-polybutadiène

Comme les pyrolysats diffèrent entre eux quant à leur abondance relative, les écarts-types relatifs sont plus adéquats pour procéder à des comparaisons entre les composés. Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données normalisées et des données normalisées et prétraitées par un traitement de double racine carrée sont présentés sur la **Figure 82**.

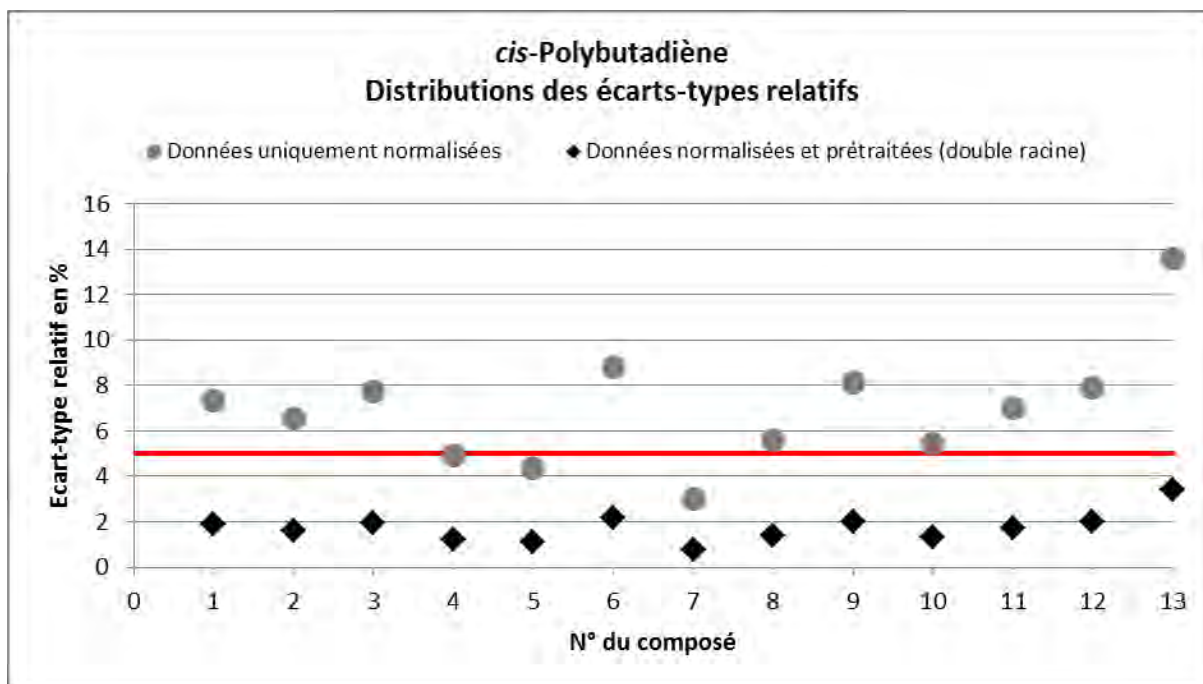


Figure 82 : Distributions des écarts-types relatifs calculés sur l'ensemble des analyses normalisées du *cis*-polybutadiène, avec et sans prétraitement

Les écarts-types relatifs calculés sur les données uniquement normalisées sont compris entre 2% et 10%, excepté le composé N°13 (trimère du butadiène) qui présente un écart-type relatif de 13%. Les écarts-types relatifs calculés sur les données normalisées et prétraitées sont plusieurs fois inférieurs à ceux des données uniquement normalisées et sont tous inférieurs à 5%. Onze de ces écarts-types relatifs sur treize sont inférieurs à 2%. Lors de la phase d'optimisation, la valeur de 5% avait été choisie comme seuil pour des données identiquement prétraitées. Ainsi, les composés intégrés du *cis*-polybutadiène sont répétables au niveau de leur abondance relative malgré les changements survenus au cours du temps sur l'appareillage. Toutefois, la comparaison des données non-prétraitées et prétraitées montre l'importante influence du traitement de double racine carrée. Celui-ci réduit efficacement la variabilité de l'abondance relative des composés étudiés.

7.4.2 Le copolymère du styrène et du butadiène

Deux matériaux de référence pour le copolymère du styrène et du butadiène ont été utilisés, vendus sous les noms : poly(styrène-co-butadiène) et styrène/butadiène copolymère. Suivant la structure statistique ou séquencée du copolymère du styrène et du butadiène, des différences au niveau des abondances relatives de certains pyrolysats sont attendues

(Hacaloglu *et al.*, 1997). C'est pourquoi des informations complémentaires⁴⁴ ont été demandées à Sigma-Aldrich Co. LLC concernant ces deux produits afin de comparer leurs pyrogrammes avec la littérature adéquate. Il s'avère que le poly(styrène-co-butadiène) est un copolymère statistique contenant 45% en poids de styrène. Par contre, aucune information n'a pu être fournie concernant le styrène/butadiène copolymère, ce produit n'étant pas testé par le producteur.

7.4.2.1 Le poly(styrène-co-butadiène): identification des pyrolysats

Le pyrogramme du poly(styrène-co-butadiène) en mode TIC est présenté sur la **Figure 83**. L'allure générale de ce pyrogramme avec comme composés majoritaires les monomères respectifs de ce copolymère, à savoir le 1,3-butadiène (composé N°1) et le styrène (composé N°8), est similaire au pyrogramme du SBR (Styrene-Butadiene Rubber) présenté par Tsuge *et al.* (2011). Le SBR est un copolymère statistique du styrène et du butadiène (Hacaloglu *et al.*, 1997). Il est ainsi adéquat de comparer les pyrolysats du poly(styrène-co-butadiène) avec ceux du SBR. Les composés qui présentaient une abondance jugée importante et qui ont pu être identifiés sont disponibles dans le **Tableau 43**, classés selon leur temps de rétention croissant. Ceux-ci sont également annotés sur la **Figure 83**. Ces pyrolysats ont pu être identifiés grâce à une recherche de leur spectre de masse dans la bibliothèque NIST05 et par comparaison avec les pyrolysats présentés par Tsuge *et al.* (2011), Shield *et al.* (2001), Ghebremeskel *et al.* (1996) et Maekawa (2006).

Il s'agit notamment de certains dimères et trimères de chaque polymère et du copolymère lui-même.

⁴⁴ Il a été demandé par e-mail (le 31.10.12) à Sigma-Aldrich Co. LLC si les matériaux de référence acquis pour le copolymère du styrène et du butadiène étaient des copolymères alternés, statistiques ou séquencés. Pour le styrène/butadiène copolymère, le pourcentage de styrène a également été demandé. Une réponse a été obtenue le jour même.

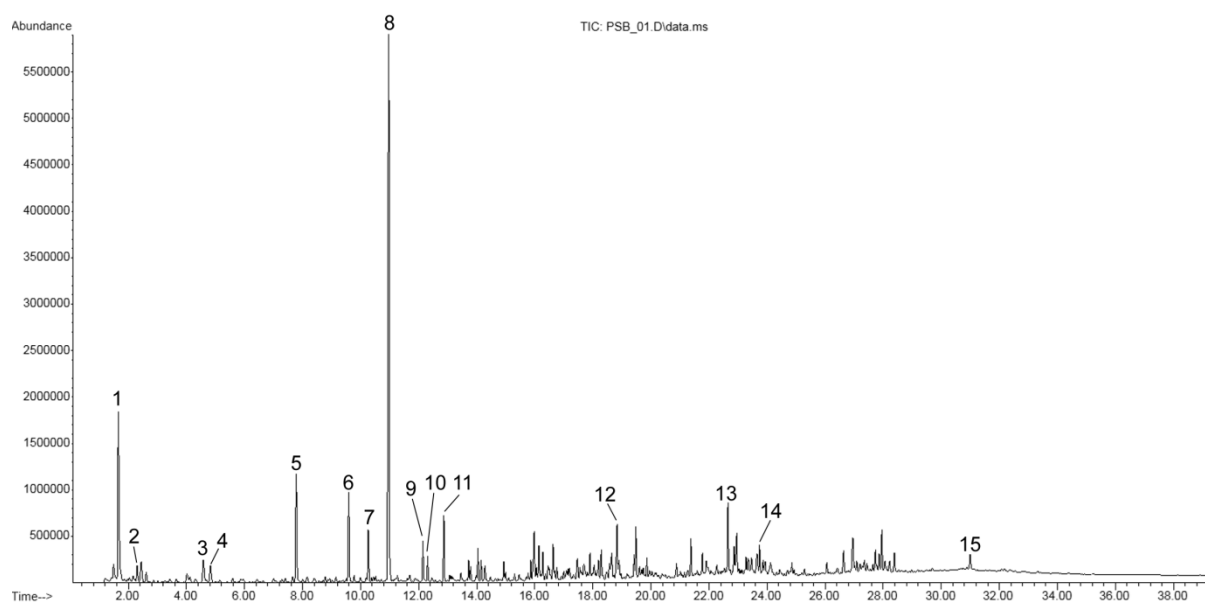


Figure 83 : Pyrogramme (en mode TIC) du poly(styrène-co-butadiène) avec annotation des composés identifiés (cf. Tableau 43)

N° du composé	Temps de rétention (min)	Nom
1	1.64	1,3-butadiene (monomère)
2	2.28	1,3 ou 1,4 Pentadiène
3	4.58	Benzène
4	4.82	Cyclohexadiène
5	7.79	Toluène
6	9.60	4-vinylcyclohexène (butadiène dimère)
7	10.27	Ethylbenzène
8	10.96	Styrène (monomère)
9	12.15	Cyclopropylbenzène
10	12.31	Propylbenzène
11	12.86	alpha-Methylstyrène
12	18.84	4-phénylcyclohexène (SB dimère)
13	22.65	Inconnu 22.65 (SBB trimère)
14	23.74	3-butène-1,3-diyltribenzène (SS dimère)
15	31.00	5-hexène-1,3,5-triyltribenzène (SSS trimère)

Tableau 43 : Pyrolysats identifiés pour le poly(styrène-co-butadiène) avec B = butadiène, S = styrène

Le composé N°13, qui présente le temps de rétention de 22.65 min, n'a pas pu être formellement identifié. Une comparaison du spectre de masse de ce composé avec les spectres de masse présentés par Tsuge *et al.* (2011) a permis de constater qu'il s'agit d'un trimère du copolymère, composé d'un monomère du styrène et de deux monomères du butadiène. Les auteurs ne donnent pas de nom chimique à ce composé, qui est simplement dénommé

« trimère hybride SBB ». C'est pourquoi ce composé a été nommé « inconnu » suivi de son temps de rétention.

Comme pour le polybutadiène, Choi (Choi, 2002) a montré que les abondances de certains pyrolysats du copolymère du styrène et du butadiène dépendent de la microstructure du copolymère (*cis*, *trans* et *vinyl*). De plus, l'abondance du styrène augmente lorsque le pourcentage de styrène dans le copolymère augmente. Cet auteur a également présenté que les abondances de certains pyrolysats dépendent également des matières de charges utilisées pour la fabrication d'un composé de caoutchouc (Choi, 2001a, 2001d). Lorsque de la silice est utilisée comme matière de charge, un agent de couplage de type silane est nécessaire pour notamment améliorer la dispersion de la silice (cf. **Chapitre 4.1.3** à la page 69). Les abondances de certains pyrolysats sont liées à ces agents de couplage. Par exemple, la formation du dimère du butadiène (i.e. 4-vinylcyclohexène) est liée à la présence de silane : l'abondance de ce dimère augmente avec l'augmentation de l'agent de couplage. Ce résultat est intéressant puisqu'en fonction de la matière de charge utilisée pour la fabrication d'un pneumatique, des différences au niveau des proportions des pyrolysats peuvent survenir et constitueraient ainsi un facteur potentiel de discrimination entre les pneumatiques.

Certains mécanismes de formation de plusieurs pyrolysats du copolymère du styrène et du butadiène sont présentés par Ghebremeskel *et al.* (1996) et Choi (2002).

7.4.2.2 Le poly(styrène-co-butadiène) : évaluation de la répétabilité des résultats

Comme pour le polybutadiène, dix-sept mois d'écart séparent les deux séries d'analyses du poly(styrène-co-butadiène). Quatre et trois réplicas ont été produits pour respectivement la première et la deuxième série d'analyses.

L'évaluation visuelle par superposition de tous les pyrogrammes en mode TIC a permis d'observer que les pics sont répétables au niveau du nombre et de leur temps de rétention, comme illustré sur la **Figure 84**. Toutefois, l'analyse PSB_06 présente des composés de faible abondance par rapport aux composés des autres mesures et les composés en fin de pyrogramme sont en quantité proche du bruit de fond.

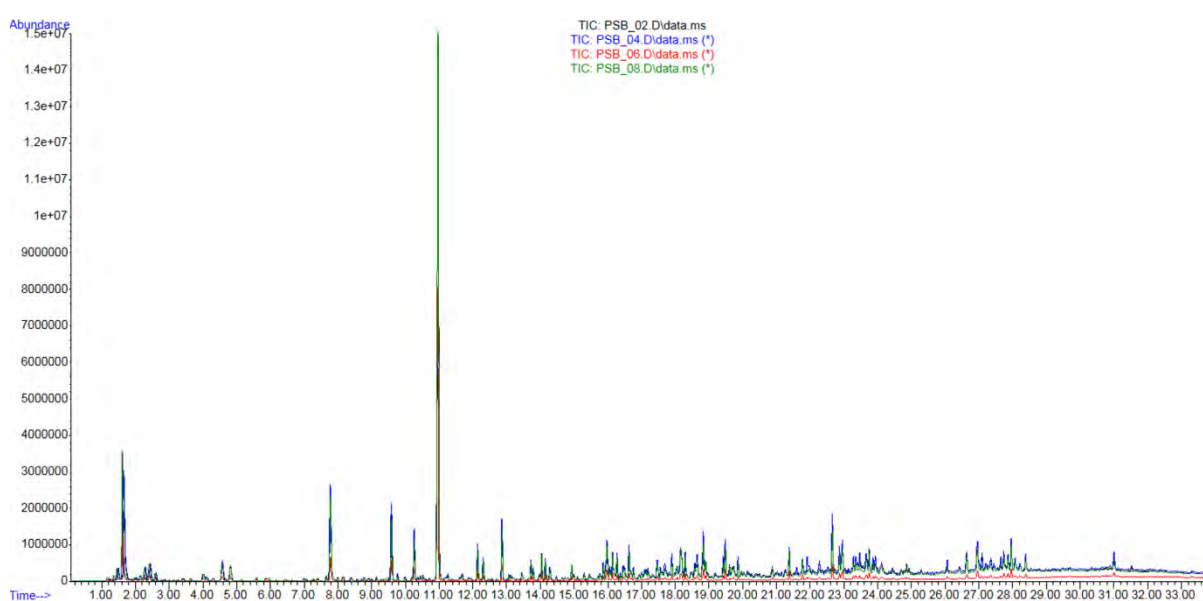


Figure 84 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes (en mode TIC) du poly(styrène-co-butadiène) obtenus lors des deux séries d'analyses réalisées avec 17 mois d'écart

1^{ère} série : réplicas PSB_02 et 04

2^{ème} série : réplicas PSB_06 et 08

(pour améliorer la visualisation, seules 2 analyses par série sont représentées)

L'aire de l'ion cible des composés sélectionnés (cf. **Tableau 43**) a été intégrée puis normalisée sur la somme des aires des composés considérés. Les moyennes et les variances des abondances relatives ont été calculées pour chaque série d'analyses. La **Figure 85** présente les variances calculées pour les quinze composés intégrés.

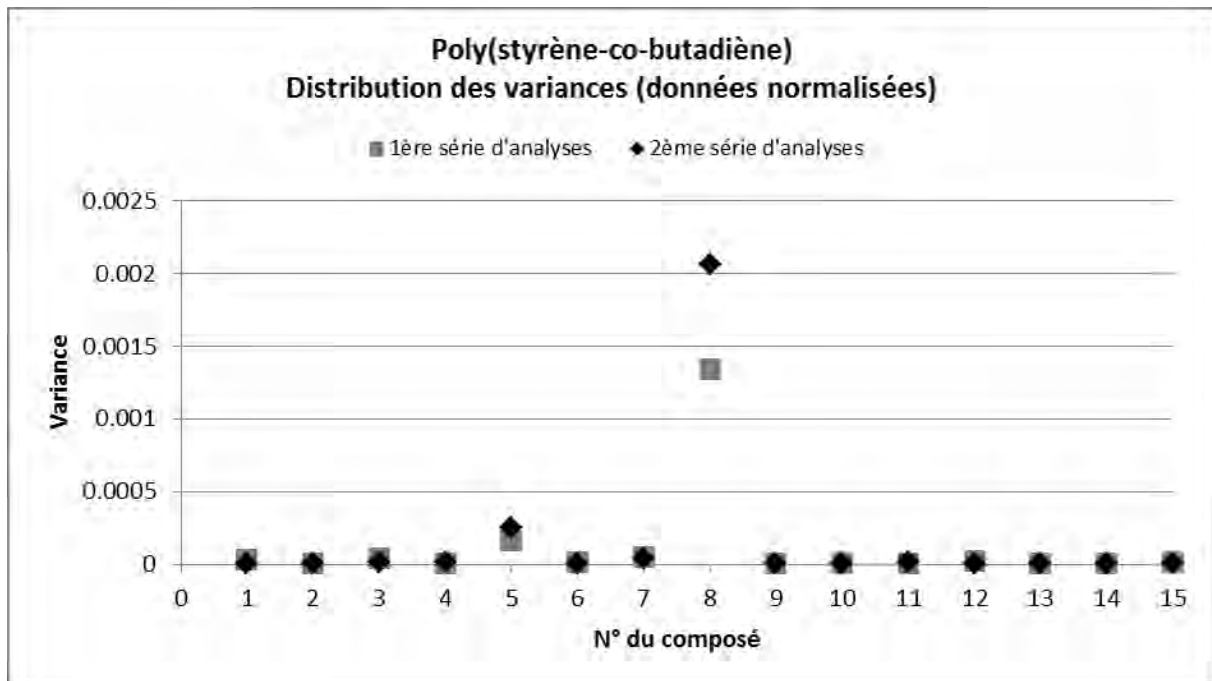


Figure 85 : Distributions des variances pour la 1^{ère} et la 2^{ème} séries d'analyses du poly(styrène-co-butadiène)

La **Figure 85** montre que le styrène (composé N°8) présente une variance plusieurs fois supérieure aux autres composés. La variance du toluène (composé N°5) est également plus grande que pour les autres composés. Il s'agit de composés présentant une abondance relative supérieure à la majorité des pyrolysats. Toutefois, comme pour le polybutadiène, tous les composés dont l'abondance relative est importante n'ont pas des variances plus élevées que les autres composés. Par exemple, le 1,3-butadiène (composé N°1) présente une abondance relative similaire au toluène (composé N°5) mais sa variance est inférieure à 0.00003. L'abondance relative du styrène (composé N°8) est néanmoins plusieurs fois supérieure aux autres composés produits (cf. **Figure 83**) et sa variance est également plusieurs fois supérieure.

Les variances des deux séries sont proches sauf pour le styrène (composé N°8). Toutefois, pour un intervalle de confiance à 95%, les résultats du test de Fisher retiennent l'hypothèse nulle pour tous les composés. Ainsi, les résultats soutiennent qu'il n'y a pas de différence significative entre les variances des deux séries.

Le test de Student a été appliqué en considérant l'égalité des variances entre les deux séries. Avec un intervalle de confiance à 95%, l'hypothèse nulle n'est retenue que pour deux composés (composés N°3 et 4). Ainsi, pour treize composés sur quinze, leur abondance relative moyenne diffère entre les deux séries.

Ces résultats indiquent que la répétabilité inter-jours doit être évaluée. Comme pour le polybutadiène, dix-sept mois séparent les deux séries d'analyses et cet intervalle a été jugé suffisamment long pour tenir compte de toutes les sources de variation qui peuvent être rencontrées par le laboratoire.

Les variances calculées sur l'ensemble des analyses sont présentées sur la **Figure 86**. Celles-ci sont inférieures à 0.00100, excepté le composé N°8 (styrène) qui présente une variance de ≈ 0.00561 .

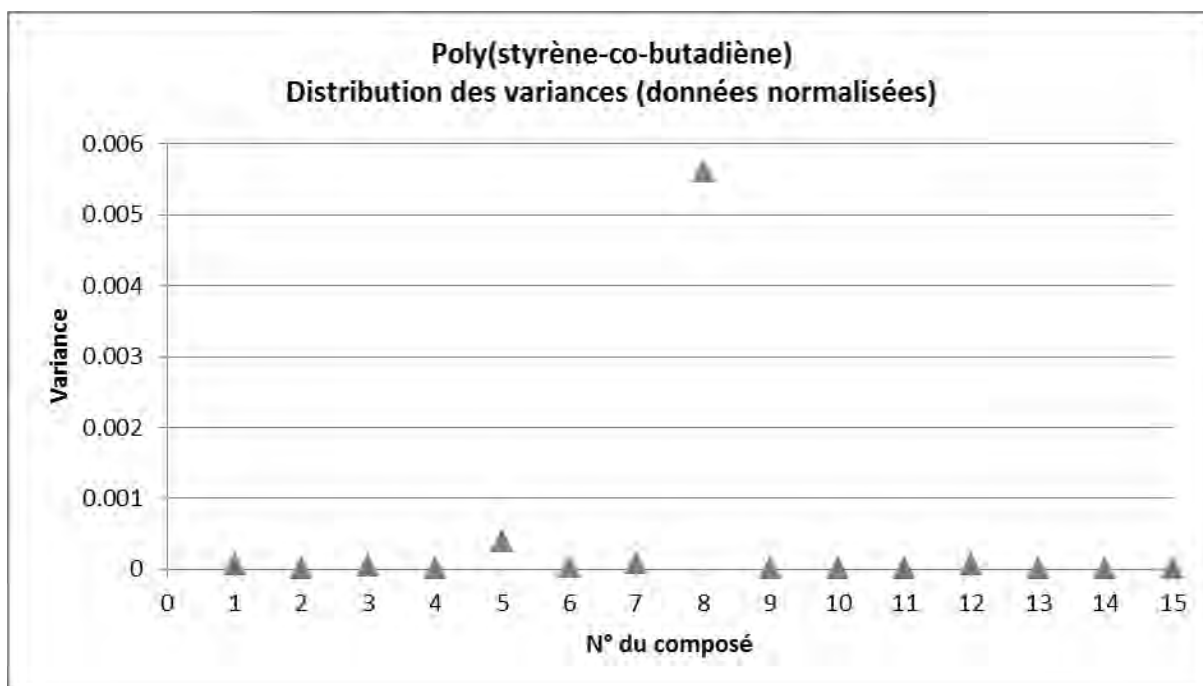


Figure 86 : Distribution des variances calculées sur l'ensemble des analyses du poly(styrène-co-butadiène)

Les écarts-types relatifs, calculés sur la base des données normalisées et des données normalisées et prétraitées par un traitement de double racine carrée, sont présentés sur la **Figure 87**. Ces écarts-types relatifs permettent de mieux comparer les composés entre eux puisque ceux-ci diffèrent au niveau de leur abondance relative.

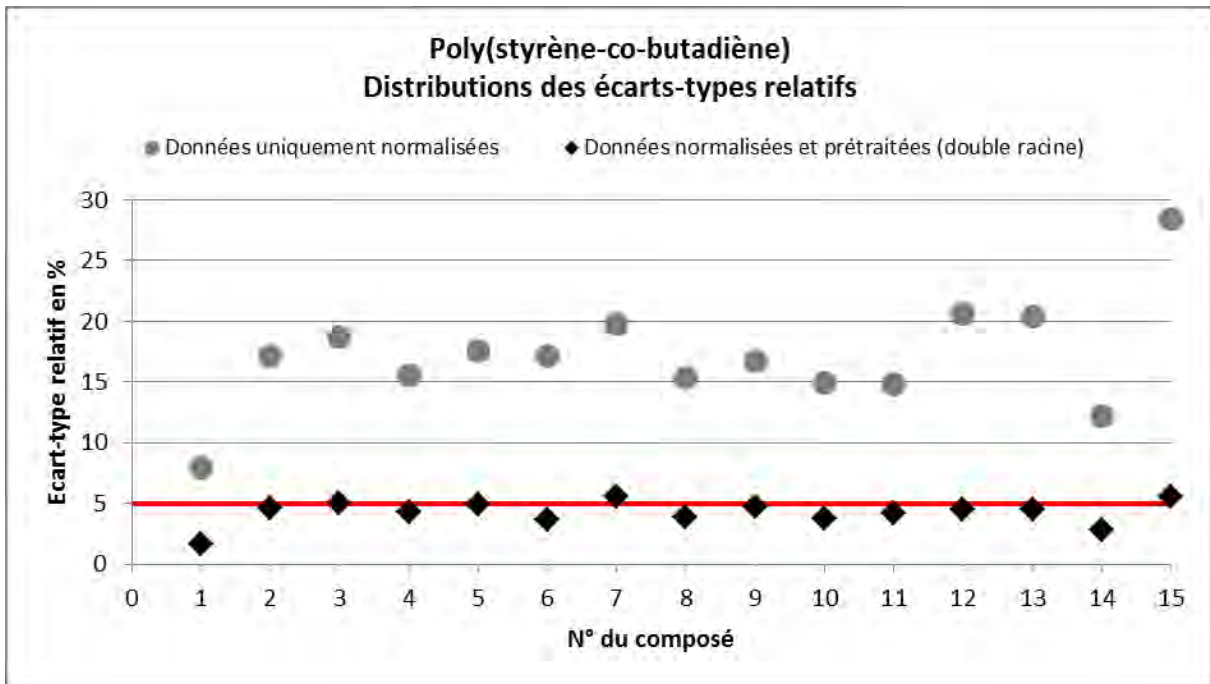


Figure 87 : Distributions des écarts-types relatifs calculés sur l'ensemble des analyses du poly(styrène-co-butadiène)

Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données uniquement normalisées sont compris entre 8% et 28%. Les écarts-types relatifs calculés sur les données normalisées et prétraitées sont plusieurs fois inférieurs à ceux des données uniquement normalisées et sont inférieurs ou très faiblement supérieurs à 5% (5,55% pour le composé N°7 et 5,54% pour le composé N°15). Comme pour le polybutadiène, les composés sont jugés répétables, au niveau de leur abondance relative, malgré la variation rencontrée au cours du temps.

7.4.2.3 Styrène/butadiène copolymère : identification des pyrolysats

La **Figure 88** présente le pyrogramme du styrène/butadiène copolymère dont les composés majoritaires sont respectivement le monomère (composé N°8) et le trimère (composé N°15) du styrène. L'allure générale de ce pyrogramme diffère de celle du poly(styrène-co-butadiène). La majorité des pyrolysats sont les mêmes que pour le poly(styrène-co-butadiène) mais les abondances diffèrent. Aucune information concernant la structure de ce matériau de référence n'a pu être obtenue mais l'allure générale de son pyrogramme est similaire à celle du pyrogramme du polymère séquencé du styrène et du butadiène présenté par Tsuge *et al.* (2011).

Les mêmes composés que pour le poly(styrène-co-butadiène) ont été identifiés (cf. **Tableau 43**) et sont annotés sur la **Figure 88**.

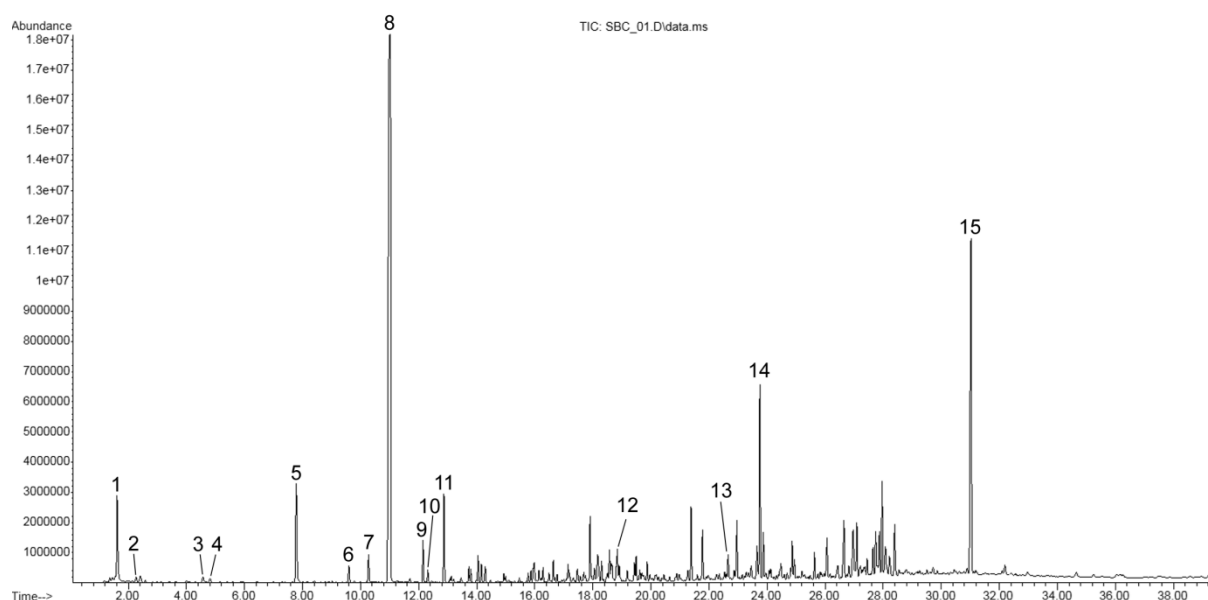


Figure 88 : Pyrogramme du styrène/butadiène copolymère (en mode TIC) avec annotation des composés identifiés (cf. Tableau 43)

7.4.2.4 Styène/butadiène copolymère : évaluation de la répétabilité des résultats

Le matériau de référence du copolymère du styrène et du butadiène a également été analysé à deux reprises avec six jours d'écart entre les deux séries comprenant chacune trois réplicas. L'évaluation visuelle par superposition des pyrogrammes en mode TIC a permis d'observer que les pics sont répétables au niveau du nombre et de leur temps de rétention, comme illustré sur la **Figure 89**.

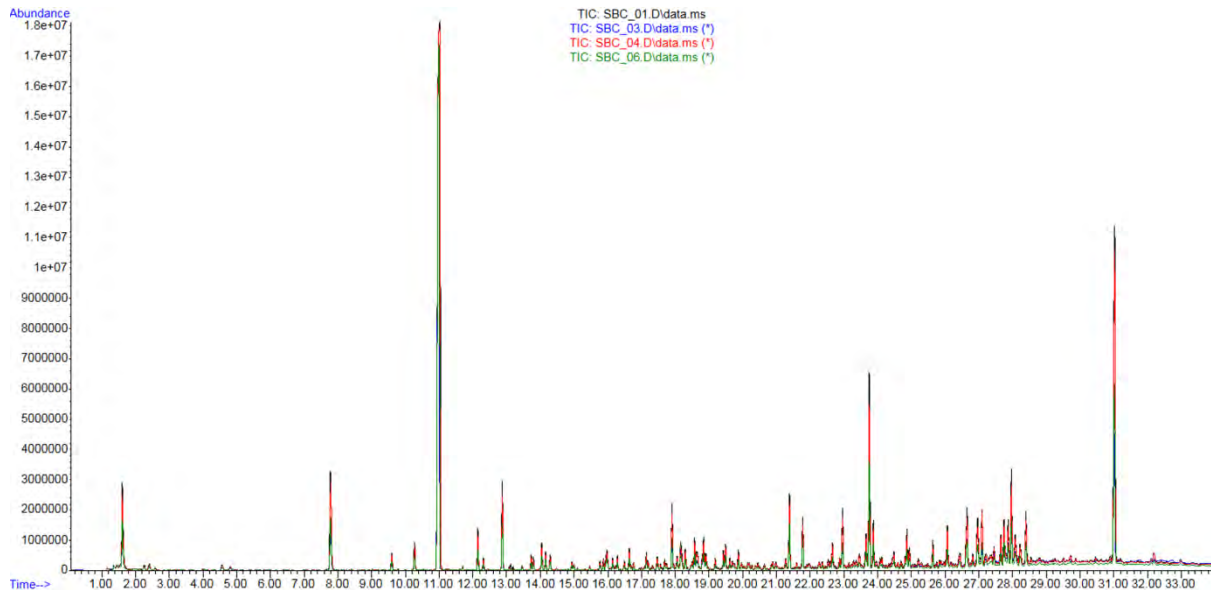


Figure 89 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes (en mode TIC) du styrène/butadiène copolymère obtenus lors des deux séries d'analyses réalisées avec 6 jours d'écart

1^{ère} série : réplicas SBC_01 et 03

2^{ème} série : réplicas SBC_04 et 06

(pour améliorer la visualisation, seules 2 analyses par série sont représentées)

L'aire de l'ion cible des composés sélectionnés (cf. **Tableau 43**) a été intégrée puis normalisée sur la somme des aires des composés considérés. Les moyennes et les variances des abondances relatives des composés ont été calculées pour chaque série d'analyses. La **Figure 90** présente les variances calculées pour les quinze composés intégrés.

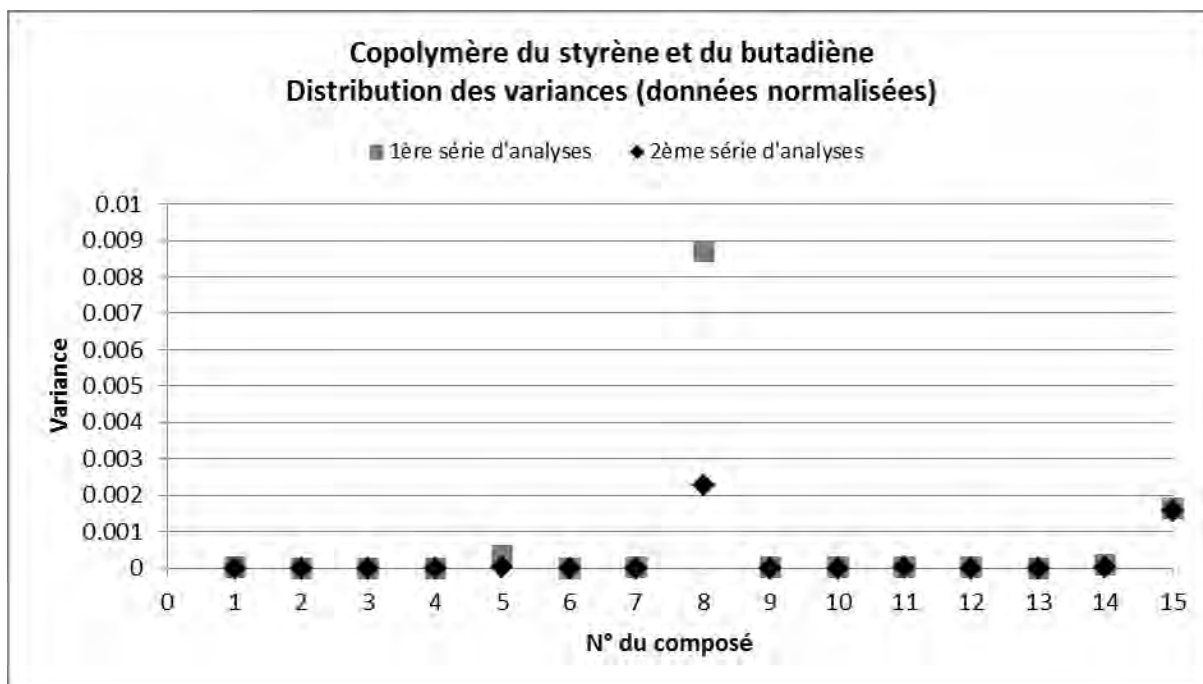


Figure 90 : Distributions des variances pour la 1^{ère} et la 2^{ème} séries d'analyses du styrène/butadiène copolymère

Le styrène (composé N°8) présente la plus grande variance, suivi du composé N°15 (trimère du styrène) et du composé N°5 (toluène). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le poly(styrène-co-butadiène), mis à part pour le composé N°15. Ce composé est en très grande abondance sur le pyrogramme du styrène/butadiène copolymère par rapport à ce qui est trouvé sur le pyrogramme du poly(styrène-co-butadiène).

Les variances des deux séries sont proches sauf pour les composés N°5 et N°8. Toutefois, comme pour le poly(styrène-co-butadiène), les résultats du test de Fisher retiennent l'hypothèse nulle pour tous les composés (avec un intervalle de confiance à 95%). Il n'y a ainsi pas de différence significative entre les variances des deux séries. Le test de Student a été appliqué en considérant l'égalité des variances entre les deux séries. Avec un intervalle de confiance à 95%, l'hypothèse nulle est retenue pour tous les composés, leur abondance relative moyenne ne diffère pas entre les deux séries.

La répétabilité inter-jours a toutefois été évaluée pour permettre de comparer les résultats avec les autres matériaux de référence analysés. Les variances calculées sur l'ensemble des analyses sont présentées sur la **Figure 91**. Celles-ci sont inférieures à 0.00100, excepté pour les composés N°8 (variance de ≈ 0.00570) et N°15 (variance de ≈ 0.00139).

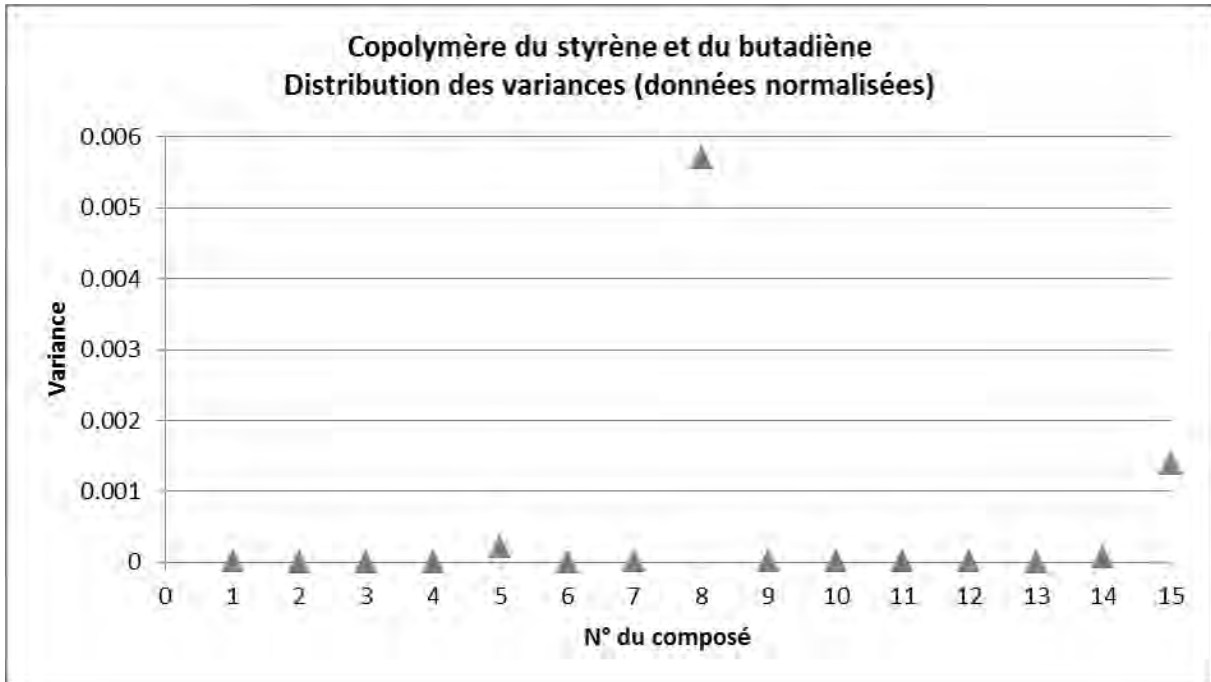


Figure 91 : Distribution des variances calculées sur l'ensemble des analyses du styrène/butadiène copolymère

Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données normalisées et des données normalisées et prétraitées par un traitement de double racine carrée sont illustrés sur la **Figure 92**.

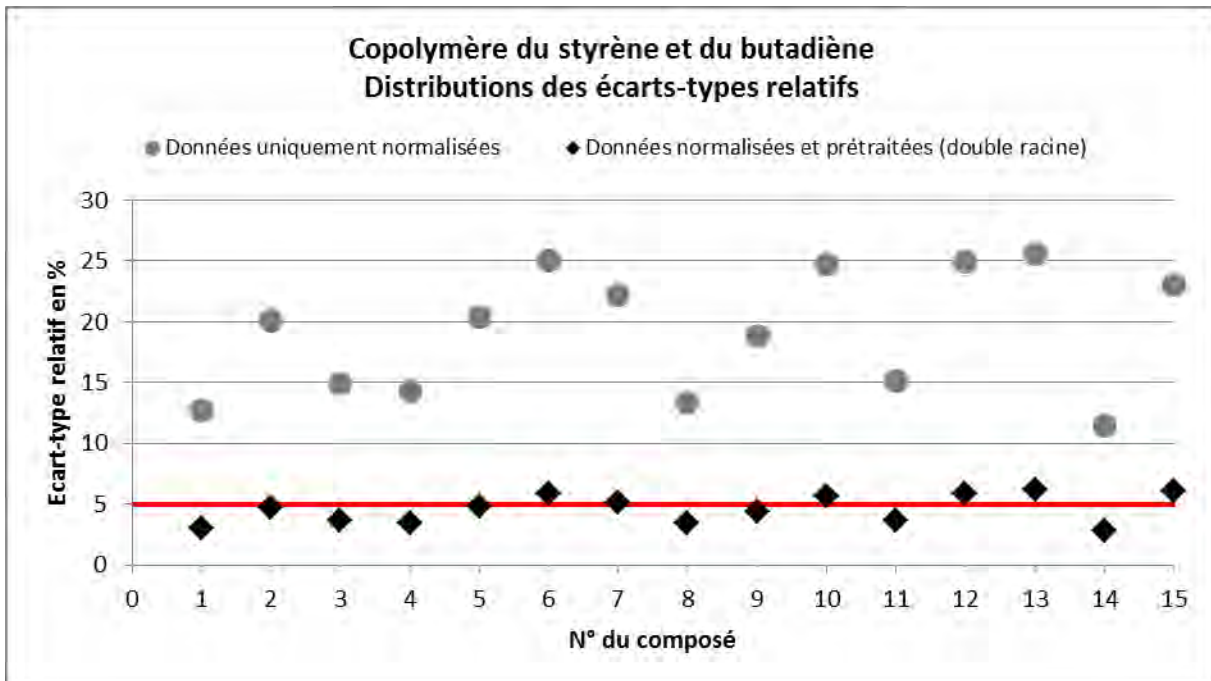


Figure 92 : Distributions des écarts-types relatifs calculés sur l'ensemble des analyses du styrène/butadiène copolymère

Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données uniquement normalisées sont compris entre 10% et 26%. Ce résultat est proche de ce qui avait été obtenu pour le

poly(styrène-co-butadiène) puisque les écarts-types relatifs des données normalisées pour ce matériau de référence étaient compris entre 8% et 28%. Les écarts-types relatifs calculés sur les données normalisées et prétraitées sont plusieurs fois inférieurs à ceux des données uniquement normalisées et sont inférieurs ou faiblement supérieurs à 5%. Les composés sont jugés répétables, au niveau de leur abondance relative.

7.4.3 Le polyisoprène

Le caoutchouc naturel présente des pourcentages de configurations (*cis* ou *trans*) qui varient suivant la famille d'arbres à partir duquel il est produit. Le caoutchouc naturel le plus utilisé est produit à partir de l'arbre *Hevea brasiliensis* (Moldoveanu, 1998) qui produit un polyisoprène majoritairement en configuration *cis* (Klingensmith et Rodgers, 2004).

Pour la fabrication de la bande de roulement, le caoutchouc naturel est généralement utilisé mais du polyisoprène synthétique peut également être ajouté. Suivant le mode de fabrication de ce dernier, le pourcentage de configurations *trans* peut être augmenté afin d'accroître sa température de transition vitreuse et ainsi son pouvoir de traction. C'est pourquoi le *cis* et le *trans* polyisoprène ont été analysés.

7.4.3.1 *cis*-polyisoprène : identification des pyrolysats

La **Figure 93** présente le pyrogramme du *cis*-polyisoprène en mode TIC. Les composés majoritaires sont le monomère (isoprène ou le 2-méthyle-1,3-butadiène) et le dipentène, qui est un des dimères de l'isoprène (composé N°8). Le dipentène est un mélange en proportions égales des deux énantiomères du limonène (Cataldo, 1998) et c'est pourquoi il est aussi trouvé dans la littérature sous la notation DL-limonène.

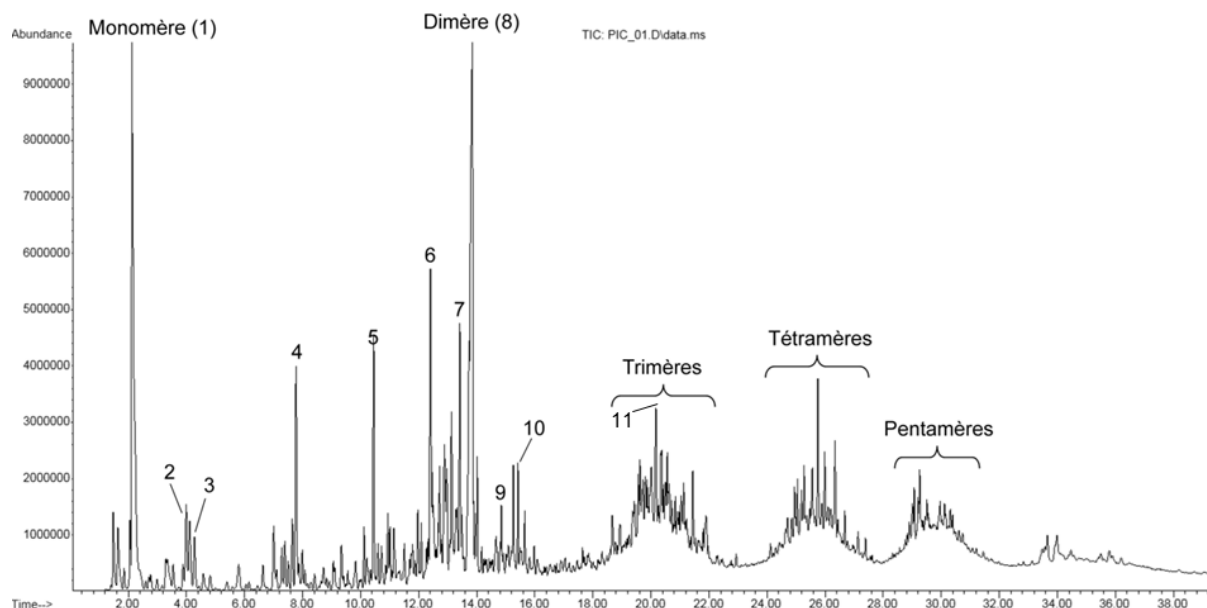


Figure 93 : Pyrogramme du *cis*-polyisoprène (en mode TIC) avec annotation des composés identifiés (cf. Tableau 44)

L'isoprène et le dipentène ont été identifiés grâce à la comparaison de leur spectre de masse avec la librairie NIST05 et les spectres de masse présentés par Tsuge *et al.* (2011) pour certains pyrolysats du caoutchouc naturel. Plusieurs auteurs ont montré que l'isoprène et le dipentène sont les composés majoritaires issus de la pyrolyse du caoutchouc naturel (Galinvacherot *et al.*, 1969; Gelling *et al.*, 1979; Groves *et al.*, 1991; Moldoveanu, 1998; Tsuge *et al.*, 2011). D'autres composés ont été identifiés par ces auteurs permettant l'identification de certains pyrolysats du *cis*-polyisoprène. Ceux qui présentaient une abondance jugée importante et qui ont pu être identifiés sont disponibles dans le **Tableau 44**, classés selon leur temps de rétention croissant. Ceux-ci sont également annotés sur le pyrogramme du *cis*-polyisoprène de la **Figure 93**.

N° du composé	Temps de rétention (min)	Nom
1	2.14	2-méthyl-1,3-butadiène (monomère)
2	3.99	1,3 ou 1,4-cyclohexadiène
3	4.28	2-méthyl-1,3-pentadiène
4	7.76	Toluène
5	10.43	o/p-xylène (ortho ou para)
6	12.40	1,4 ou 2,4-diméthyl-4-vinylcyclohexène (dimère)
7	13.41	3-méthyl-6-(1-méthyléthyl)cyclohexène
8	13.76	DL-limonène ou dipentène (dimère)
9	14.86	Dérivé d'un dimère
10	15.41	2,6-diméthyl-2,4,6-octatriène
11	20.17	Inconnu 20.17 (trimère)

Tableau 44 : Pyrolysats identifiés pour le *cis*-polyisoprène

Le composé N°11 n'a pas pu être formellement identifié mais son spectre de masse correspond toutefois à un trimère de l'isoprène.

D'autres dimères du polyisoprène que le dipentène ont été identifiés dans la littérature et de nombreux auteurs se sont intéressés à leur mécanismes de formation qui dépendent notamment de la configuration du polyisoprène (Galin-Vacherot *et al.*, 1969; Galin-Vacherot, 1971; Galin, 1973; Chien et Kiang, 1979). Par exemple, les polyisoprènes synthétiques obtenus par catalyse Ziegler-Natta et renfermant un pourcentage important de configurations 3,4 conduisent à la formation du 1,4- ou du 2,4-diméthyl-4-vinylcyclohexène, qui sont également des dimères de l'isoprène. Ce dimère a été identifié sur le pyrogramme du matériau de référence (composé N°6) mais il n'a toutefois pas été possible de déterminer s'il s'agissait du 1,4 ou du 2,4-diméthyl-4-vinylcyclohexène. Galin-Vacherot (1971) a montré que le caoutchouc naturel pouvait renfermer jusqu'à 2,2% de configurations 3,4. Ce résultat est intéressant puisque selon le pourcentage des configurations présentes dans le polyisoprène (naturel ou synthétique) utilisé pour la fabrication de la bande de roulement, des différences d'abondance des pyrolysats seront potentiellement observées.

7.4.3.2 *cis*-polyisoprène : évaluation de la répétabilité

Les pyrogrammes du *cis*-polyisoprène n'ont pas pu être utilisés pour évaluer la répétabilité des résultats. Dû à la grande viscosité de ce matériau de référence, des problèmes importants de préparation des échantillons ont été rencontrés. La quantité ainsi que l'emplacement de l'échantillon dans le tube en quartz n'ont pas pu être maîtrisés. Les résultats obtenus ne sont ainsi pas exploitables d'un point de vue semi-quantitatif et ce matériau de référence a dû être abandonné au profit du *trans*-polyisoprène.

7.4.3.3 *trans*-polyisoprène : identification des pyrolysats

Le pyrogramme du *trans*-polyisoprène en mode TIC est présenté sur la **Figure 94**. Comme pour le *cis*-polyisoprène, les composés majoritaires sont le monomère (composé N°1) et le dipentène (composé N°8). Par contre, les différences d'abondance entre le monomère (ou le dimère) et les autres composés identifiés étaient moins importantes pour le *cis*-polyisoprène que pour le *trans*-polyisoprène. Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus par Galin-Vacherot (Galin-Vacherot, 1971), qui a montré que suivant la configuration du polyisoprène, des différences sont attendues principalement au niveau de l'abondance de certains pyrolysats.

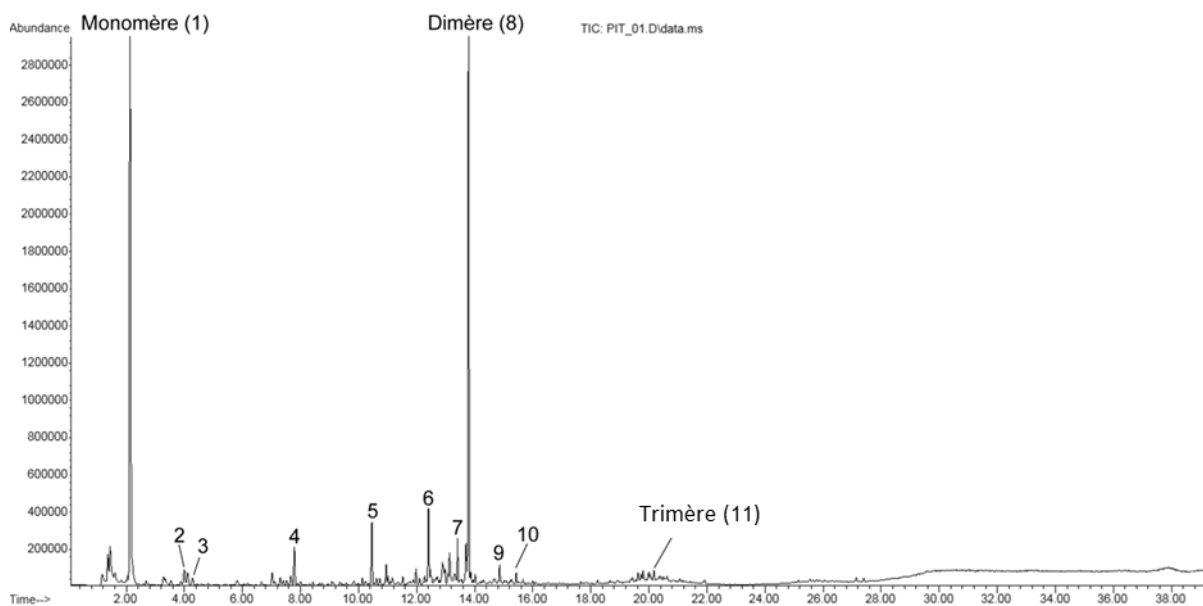


Figure 94 : Pyrogramme du *trans*-polyisoprène (en mode TIC) avec annotation des composés identifiés (cf. Tableau 44)

Les mêmes composés que pour le *cis*-polyisoprène ont été identifiés (cf. **Tableau 44**) et sont annotés sur la **Figure 94**.

7.4.3.4 *trans*-polyisoprène : évaluation de la répétabilité

Le *trans*-polyisoprène a été analysé à deux reprises, avec quinze jours d'écart entre la première série (trois répliques) et la deuxième série (trois répliques). L'évaluation visuelle par superposition des pyrogrammes en mode TIC a permis d'observer que les pics sont répétables au niveau du nombre et de leur temps de rétention, comme illustré sur la **Figure 95**.

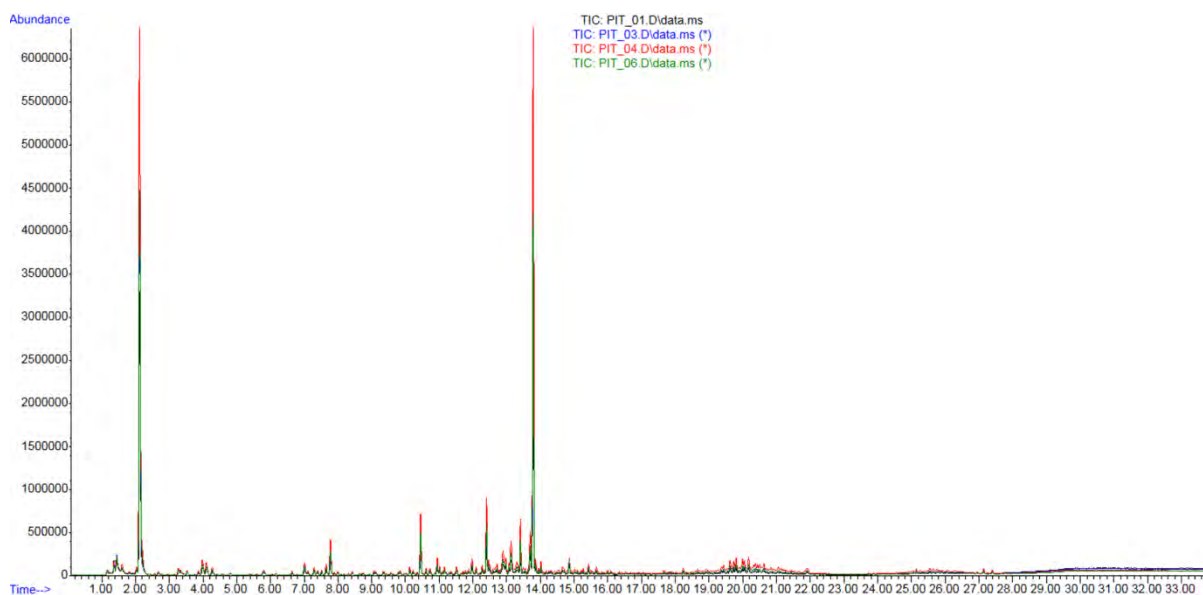


Figure 95 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes du *trans*-polyisoprène obtenus lors des deux séries d'analyses réalisées avec 15 jours d'écart
 1^{ère} série : répliques PIT_01 et 03
 2^{ème} série : répliques PIT_04 et 06
 (pour améliorer la visualisation, seules 2 analyses par série sont représentées)

L'aire de l'ion cible des onze composés sélectionnés (cf. **Tableau 44**) a été intégrée puis normalisée sur la somme des aires des composés considérés. Les moyennes et les variances des abondances relatives de chaque composé ont été calculées pour chaque série d'analyses. La **Figure 96** présente les variances calculées pour les onze composés intégrés.

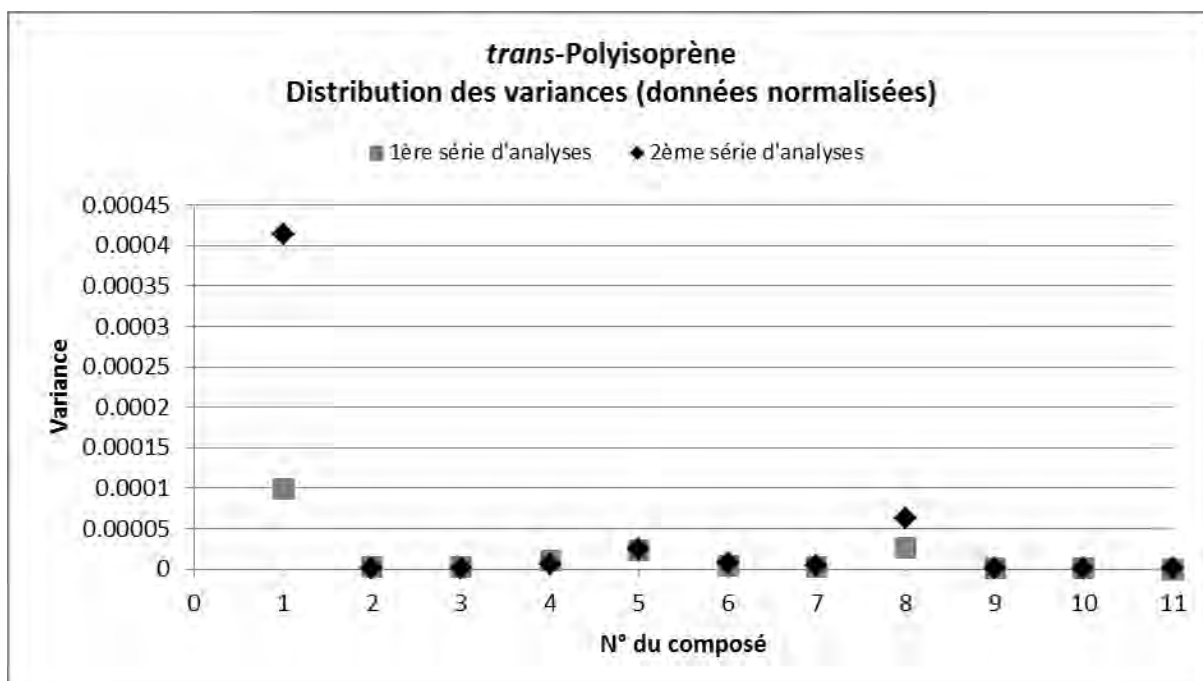


Figure 96 : Distributions des variances pour la 1^{ère} et la 2^{ème} séries d'analyses du *trans*-polyisoprène

L'isoprène (composé N°1) et le dipentène (composé N°8) ont des abondances relatives et des variances au moins deux fois supérieures aux autres composés. Les variances des deux séries sont proches sauf pour l'isoprène et le dipentène (composés N°1 et 8). Toutefois, l'hypothèse nulle pour tous les composés est retenue d'après les résultats du test de Fisher pour un intervalle de confiance à 95%. Ainsi, les résultats soutiennent qu'il n'y a pas de différence significative entre les variances des deux séries.

L'égalité des variances entre les deux séries a ainsi été retenue pour le test de Student. Avec un intervalle de confiance à 95%, l'hypothèse nulle est retenue pour ce test pour tous les composés. Leur abondance relative moyenne ne diffère ainsi pas entre les deux séries.

La répétabilité inter-jours a toutefois été évaluée pour permettre de comparer les résultats avec les autres matériaux de référence analysés. Les variances calculées sur l'ensemble des analyses sont présentées sur la **Figure 97**. Celles-ci sont inférieures à 0.00003, excepté pour les composés N°1 (variance de ≈ 0.00022) et N°8 (variance de ≈ 0.00004).

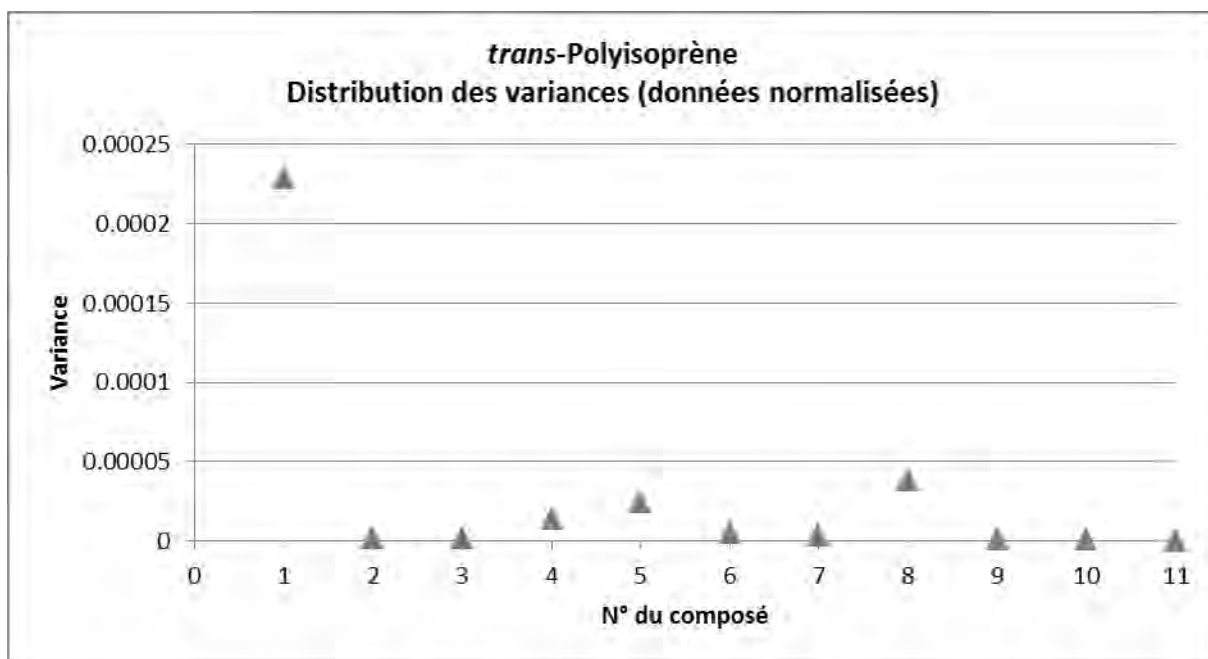


Figure 97 : Distribution des variances calculées sur l'ensemble des analyses du *trans*-polyisoprène

Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données normalisées et des données normalisées et prétraitées par un traitement de double racine sont illustrés sur la **Figure 98**.

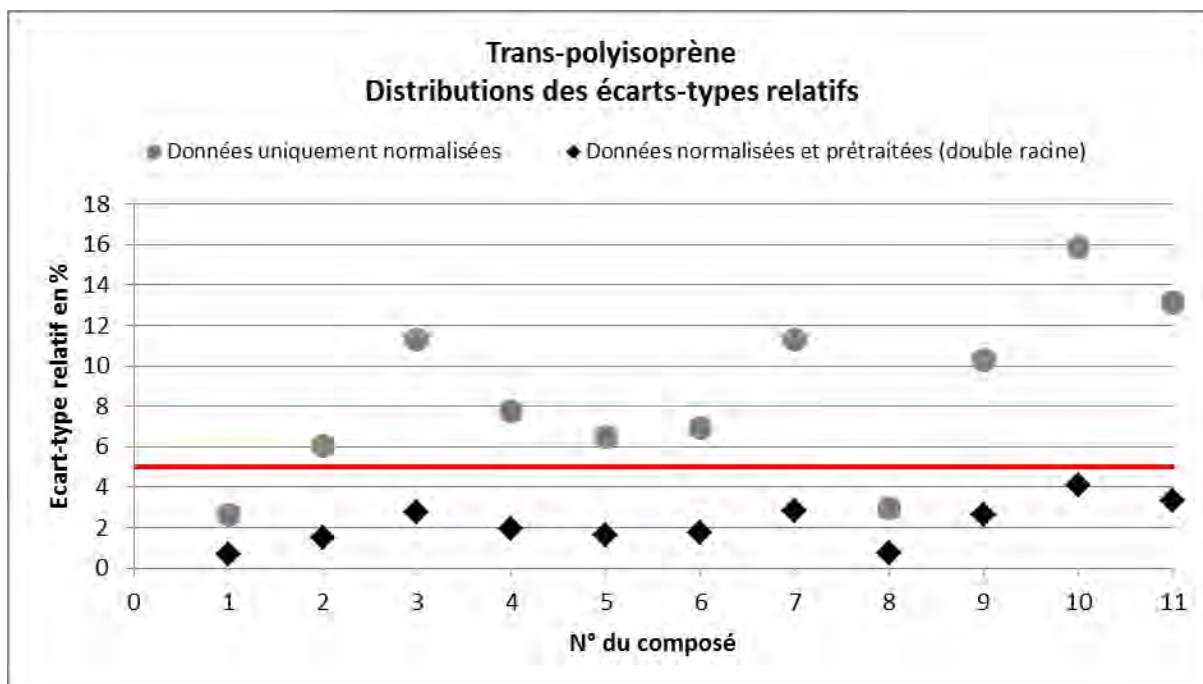


Figure 98 : Distributions des écarts-types relatifs calculés sur l'ensemble des analyses du *trans*-polyisoprène

Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données uniquement normalisées sont compris entre 6% et 16%, exceptés pour les composés N°1 et N°8 pour lesquels les écarts-types relatifs sont inférieurs à 5%. Tous les écarts-types relatifs des données prétraitées sont inférieurs à 5%. Ce résultat est similaire à ce qui avait été obtenu pour les autres matériaux de référence. Les composés sont jugés répétables, au niveau de leur abondance relative.

7.5 Synthèse et conclusion

Cinq matériaux de référence de polymères et copolymères entrant dans la fabrication des bandes de roulement ont été analysés avec la méthode développée et optimisée au **Chapitre 6**. Les pyrogrammes, de chaque polymère ou copolymère analysé, ont permis d'identifier un certain nombre des pyrolysats, comprenant les monomères, dimères et trimères respectifs. Lors de la phase d'identification des pyrolysats des pneumatiques et de leurs traces, les spectres de masse et les temps de rétention des composés des matériaux de référence seront d'une aide capitale.

Deux séries d'analyses, séparées par un intervalle de temps, ont été produites pour chacun des matériaux de référence. La comparaison visuelle, par superposition des pyrogrammes des deux séries, a montré que les pics de chaque matériau de référence sont répétables au niveau de leur nombre et de leur temps de rétention. Ainsi, les différentes opérations qui ont pu avoir lieu sur l'appareillage entre les deux séries d'analyses (maintenances, changement de pièces et réparations) n'ont pas eu d'influence à ce niveau.

L'intégration des aires des composés sélectionnés a permis d'évaluer la répétabilité au niveau de leurs abondances relatives. Le test de Fisher a montré qu'il n'y a pas de différence statistique significative entre les variances des deux séries pour chaque matériau de référence testé avec un intervalle de confiance à 95%. Cela signifie que la variabilité de l'abondance relative de chaque composé, mesurée sur une journée, ne diffère pas selon le jour d'analyse. Les résultats du test de Student, avec un intervalle de confiance à 95%, divergent suivant le matériau de référence analysé. Pour le styrène/butadiène copolymère et le *trans*-polyisoprène, les résultats du test de Student ont montré que les moyennes des abondances relatives de tous les composés ne se différencient pas d'une série à l'autre. A contrario, pour le *cis*-polybutadiène et le poly(styrène-co-butadiène), les moyennes des abondances relatives de certains composés diffèrent entre les deux séries d'analyses. Il s'agit des deux matériaux de référence dont les séries d'analyses sont séparées par un intervalle de temps de dix-sept mois contre respectivement six et quinze jours pour le styrène/butadiène copolymère et le *trans*-polyisoprène. Durant ces dix-sept mois, plusieurs maintenances, changements de pièces et réparations ont eu lieu sur l'appareillage (par exemple nettoyage de la source du spectromètre de masse et changement du filament du pyrolyseur). Les résultats obtenus pour les matériaux de référence sont en accord avec la proposition selon laquelle les manipulations de l'appareillage ont eu une influence sur l'abondance relative de certains composés d'une série à l'autre. Même si ces différences sont statistiquement significatives, les moyennes des

abondances relatives des deux séries sont proches excepté pour le 1,3-butadiène (composé N°2) du *cis*-polybutadiène (**Figure 99**) et le styrène (composés N°8) du poly(styrène-co-butadiène) (**Figure 100**). L'évaluation de la répétabilité inter-jours est ainsi essentielle afin de tenir compte de toutes les sources de variation qui ont pu survenir au cours du temps.

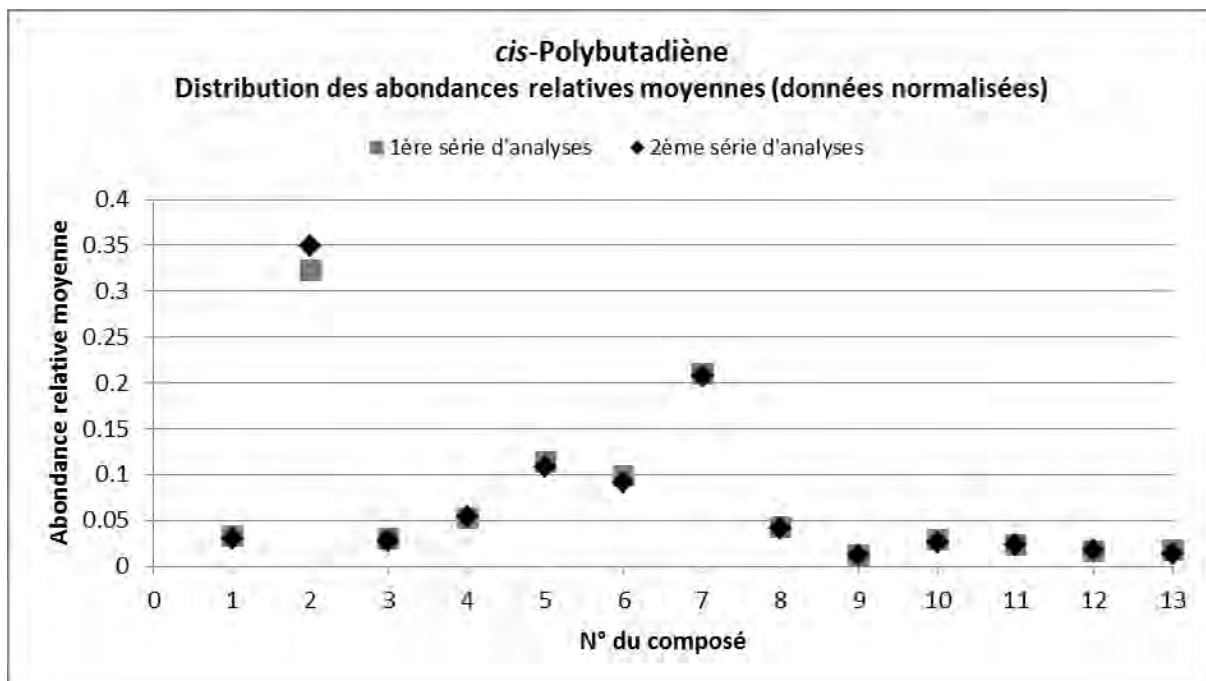


Figure 99 : Distributions des moyennes des abondances relatives de chaque composé pour la 1^{ère} et la 2^{ème} séries d'analyses du *cis*-polybutadiène

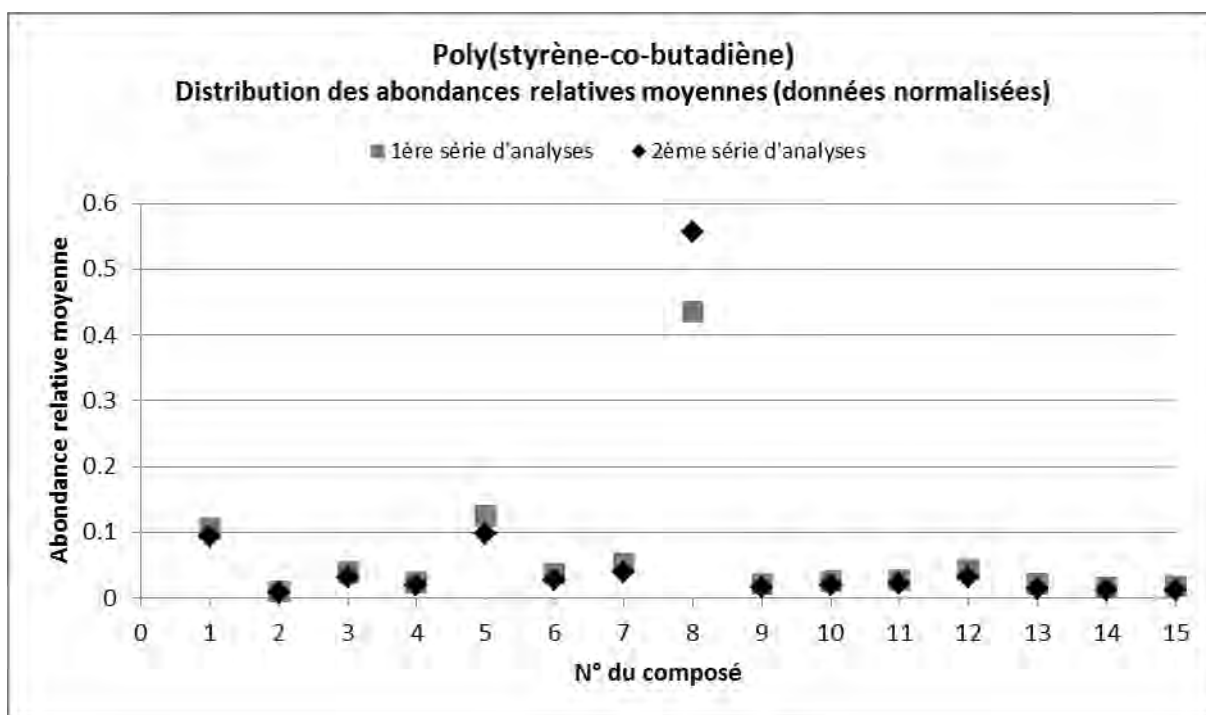


Figure 100 : Distributions des moyennes pour la 1^{ère} et la 2^{ème} séries d'analyses du poly(styrène-co-butadiène)

Pour tous les matériaux de référence analysés, des différences sont apparues entre les composés majoritaires et les autres composés au sein de chacune des séries. En général, les composés majoritaires ont présenté une plus grande variance au sein d'une même journée d'analyse que les autres composés. Ainsi, les écarts-types relatifs inter-jours (i.e. calculés sur l'ensemble des analyses d'un matériau de référence) sont plus adaptés pour comparer les résultats des matériaux de référence analysés. Le **Tableau 45** présente les seuils, pour chaque matériau de référence, en-dessous desquels se trouvent tous les écarts-types relatifs pour les données normalisées et les données prétraitées.

Nom du produit	Seuil d'écart-type relatif en-dessous duquel se trouvent 100% des écarts-types relatifs (données normalisées)	Seuil d'écart-type relatif en-dessous duquel se trouvent 100% des écarts-types relatifs (données prétraitées)
Polybutadiène, <i>cis</i>	14%	4%
Poly(styrène-co-butadiène)	29%	6%
Styrène/Butadiène copolymère	26%	7%
Polyisoprène, <i>trans</i>	16%	5%

Tableau 45 : Seuils de répétabilité pour les matériaux de référence analysés

Deux groupes peuvent être formés à partir des seuils présentés dans le **Tableau 45**: les deux matériaux de référence du copolymère du styrène et du butadiène forment un groupe et le polybutadiène avec le polyisoprène en forment un autre. Les deux matériaux de référence du copolymère du styrène et du butadiène présentent des valeurs de seuil pour les données normalisées beaucoup plus élevées que pour l'autre groupe. Une des explications possible provient de la nature même de ces matériaux de référence, qui sont des copolymères. Même si le mélange final est considéré comme homogène, celui-ci est constitué de deux monomères. Les variations rencontrées peuvent ainsi provenir du mélange qui est moins homogène dans des échantillons de petite taille tels qu'ils ont été analysés. Le fait d'avoir analysé plusieurs échantillons de taille, forme et épaisseurs différentes permet toutefois de couvrir cette variabilité.

Grâce à l'étude de la variation des abondances relatives de certains pyrolysats des matériaux de référence, un seuil, au-delà duquel un composé est jugé non répétable, peut être établi. Les résultats obtenus permettent de fixer ce seuil à 29% pour l'écart-type relatif pour des données uniquement normalisées. Ce seuil tient compte des variations dues à l'appareillage sur un large intervalle de temps, d'une éventuelle inhomogénéité de l'échantillon, de sa quantité, de sa forme et de son épaisseur. Les écarts-types relatifs calculés sur les données prétraitées par un traitement de double racine carrée étaient tous inférieurs à 7%. La comparaison entre les écarts-types calculés sur les données prétraitées ou non montre l'importante influence du

prétraitement. Cette réduction des erreurs pourrait avoir un effet négatif lors de la comparaison d'échantillons de sources différentes en diminuant la variabilité des composés. Mais ce prétraitement permet également une mise à l'échelle des composés, c'est-à-dire que les composés de faible et de grande abondance relative auront un poids similaire pour certains traitements statistiques subséquents. C'est pourquoi il est primordial d'avoir étudié les données normalisées avec et sans prétraitement afin de connaître les seuils d'écart-type relatif respectifs en dessous duquel les composés peuvent être considérés comme répétables. Ainsi les données futures normalisées ou prétraitées par un traitement de double racine carrée, des pneumatiques et de leur trace, pourront être utilisées.

8 Evaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement

8.1 Introduction

La bande de roulement d'un pneumatique est fabriquée par extrusion du composé de caoutchouc (cf. **Chapitre 1.7** à la page 18). Le composé de caoutchouc est formé par mixage de tous les matériaux nécessaires à sa fabrication. Dans sa globalité, la bande de roulement peut présenter une composition homogène, puisque l'opération de mixage est notamment réalisée dans ce but. La bande de roulement devrait ainsi présenter une faible variabilité de composition dans sa globalité. Cette homogénéité n'est toutefois pas établie, a fortiori sur des échantillons de la bande de roulement de petite taille. Le but étant d'analyser des traces formées par des particules de petite taille, de l'ordre de 0.07 mm^3 , il est primordial d'évaluer la variabilité au sein de la bande de roulement sur des échantillons de taille comparable. Cette variabilité au sein d'une même source (i.e. une bande de roulement d'un pneumatique) est définie comme *l'intravariabilité*.

L'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement a été entreprise dans sa largeur et sa circonférence. Il s'agit d'un point essentiel puisqu'à partir d'une trace de pneumatique, il sera potentiellement difficile, voire impossible, d'établir de quelle ligne de sculptures et/ou à quel endroit de la circonférence de la bande de roulement les particules de la trace pourraient provenir. En d'autres termes, si une bande de roulement présente des différences de composition significatives (i.e. une grande intravariabilité) entre ses lignes de sculptures et/ou le long d'une ligne de sculptures, il sera alors nécessaire d'analyser un échantillonnage représentatif de cette bande de roulement afin de couvrir la variabilité de celle-ci. Plusieurs échantillons par ligne de sculptures s'avèreraient alors indispensables. Cela garantirait une comparaison valable entre les particules d'une trace de pneumatique et la bande de roulement pouvant être à son origine. Si a contrario, cette évaluation montre que la bande de roulement de pneumatique présente une faible intravariabilité pour des échantillons de taille comparable aux traces, l'échantillonnage de la bande de roulement pourra être restreint.

8.2 Echantillonnage

8.2.1 Largeur de la bande de roulement

L'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement dans sa largeur a été entreprise sur dix pneumatiques mis à disposition par le **Touring Club Suisse (TCS)**, leader suisse dans le domaine de l'assistance et du sauvetage routier. Chaque année, le TCS effectue deux tests de

performance (un pour la saison « été » et un pour la saison « hiver ») sur des pneumatiques neufs de même taille mais de marques et modèles différents. Les marques choisies par le TCS sont couramment présentes sur le marché suisse.

Dix pneumatiques ayant servi au test « été » de 2009, de taille 205/55 R16 (cf. **Chapitre 1.6** à la page 17) ont été sélectionnés pour cette recherche dont les détails sont disponibles dans le **Tableau 46**.

N° du pneumatique	Marque	Modèle	Made in	N°DOT
1	Goodyear	Efficient Grip	France	0809
2	Bridgestone	Turanza ER300	Pologne	1608
3	Goodyear	Opti Grip	Allemagne	3708
4	Dunlop	SP Fastresponse	Allemagne	1808
5	Fulda	Carat Exellero	Allemagne	2408
6	Semperit	Speed-Life	France	1808
7	Matador	Ultra Sport Hectorra 2	Slovaquie	1708
8	Avon	ZV5	Angleterre	0508
9	Mabor	Sport-Jet 2	Portugal	2108
10	Continental	Premium Contact 2	Portugal	0709

Tableau 46 : Détails des pneumatiques sélectionnés pour l'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement dans sa largeur

Tous les pneumatiques sélectionnés ont été fabriqués dans des pays européens. Leur numéro DOT montre que ceux-ci ont tous été fabriqués dans un intervalle d'une année et trois semaines. Deux pneumatiques de la marque Goodyear sont présents dans l'échantillonnage mais ceux-ci sont de modèles différents.

Tous les pneumatiques étaient neufs avant d'être testés par le TCS. Après le test, ceux-ci ont été stockés jusqu'à ce qu'ils soient utilisés pour la présente recherche. Les pneumatiques ont premièrement été utilisés pour produire des traces de pneumatique (cf. **Chapitre 10.3** à la page 285) puis des prélèvements ont été entrepris sur leur bande de roulement. Afin de représenter sa largeur, chaque bande de roulement a fait l'objet de plusieurs prélèvements. Chaque prélèvement constitue un échantillon distinct. Par exemple la bande de roulement illustrée sur la **Figure 101** est formée de quatre lignes de sculptures. Un prélèvement par ligne a été jugé suffisant pour représenter la largeur de cette bande de roulement. Des prélèvements d'environ 1-2 cm³ provenant des sculptures ont été découpés. La position de chaque prélèvement a été relevée sur un croquis puis chaque échantillon a été numéroté et conditionné séparément.

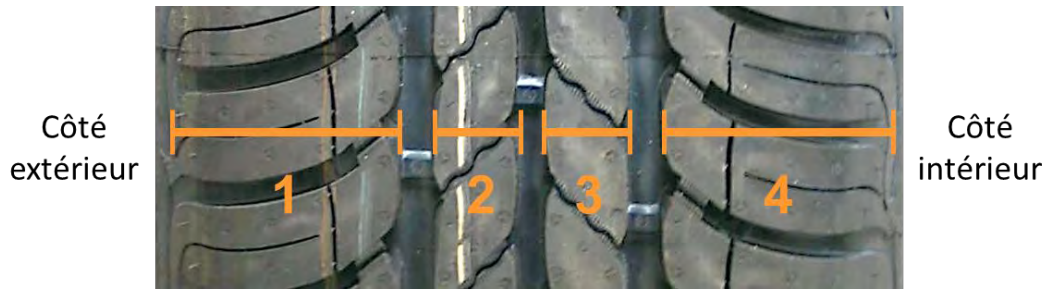


Figure 101 : Illustration de la largeur d'une bande de roulement dont les lignes de sculptures numérotées de 1 à 4 ont chacune fait l'objet d'un prélèvement

8.2.2 Circonférence de la bande de roulement

L'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement dans sa circonférence a été entreprise sur deux pneumatiques de même marque et modèle. Ces deux pneumatiques sont de la même taille que les dix sélectionnés pour l'évaluation de l'intravariabilité de la largeur de la bande de roulement et sont contemporains puisqu'ils ont tous deux été fabriqués au cours de la 21^{ème} semaine de 2008. Afin de représenter sa circonférence, chaque bande de roulement a fait l'objet de quatre prélèvements. Ceux-ci ont été effectués sur la partie centrale de la bande de roulement et espacés d'un quart de tour. Chaque prélèvement constitue un échantillon distinct.

N° du pneumatique	Marque	Modèle	Taille	Made in	N°DOT	N° Echantillon
11	Continental	Premium Contact SSR	205/55R16	Germany	2108	Ech135 à Ech138
12	Continental	Premium Contact SSR	205/55R16	Germany	2108	Ech143 à Ech146

Tableau 47 : Détails des pneumatiques sélectionnés pour l'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement dans sa circonférence

8.3 Méthodologie

8.3.1 Préparation des échantillons et acquisition des pyrogrammes

L'intravariabilité des bandes de roulement doit être évaluée sur des échantillons de taille comparable aux traces. Ainsi, des morceaux de l'ordre de 0.07 mm^3 de différentes formes et épaisseurs (cf. **Chapitre 6.5.5** à la page 125) ont été découpés sur le côté extérieur de chaque échantillon des bandes de roulement (partie en contact avec la chaussée), représentant environ 30-35 μg . Ces morceaux ont été utilisés pour procéder aux analyses et représentent les répliques de chaque échantillon. Les analyses ont été produites selon la procédure décrite au **Chapitre 6.4.3** à la page 110 avec la méthode TYRE v.1.

8.3.1 Evaluation de l'intravariabilité

Plusieurs répliques par échantillon ont été effectués afin d'évaluer la variabilité des pyrolysats au sein de chaque bande de roulement. Si ceux-ci sont répétables, l'homogénéité de la bande de roulement sera démontrée au niveau des composés considérés ; l'intravariabilité de la bande de roulement sera alors considérée comme faible. A contrario, si des composés ne sont pas répétables, ceux-ci mettront en évidence une inhomogénéité au sein des échantillons et donc de la bande de roulement au niveau de ces composés.

8.3.1.1 Evaluation qualitative

L'évaluation de la répétabilité des résultats a été entreprise qualitativement par une étape de comparaison visuelle des pyrogrammes. Tous les pyrogrammes d'une même bande de roulement ont été superposés en mode TIC. Cela a permis de les comparer sur la base du nombre de pics observés et de leur temps de rétention.

8.3.1.2 Evaluation semi-quantitative

Afin de comparer les pyrogrammes obtenus sur la base de données semi-quantitatives, l'aire de certains composés doit être intégrée et normalisée. L'évaluation semi-quantitative s'est basée sur les écarts-types relatifs de l'abondance relative de ces composés calculés sur l'ensemble des répliques de chaque bande de roulement. Les données normalisées, ainsi que celles normalisées et prétraitées par une double racine carrée, ont été utilisées. Les écarts-types respectifs ont ensuite été confrontés aux seuils de répétabilité établis sur la base des matériaux de référence (cf. **Chapitre 7**). Les composés dont l'écart-type relatif est inférieur au seuil respectif ont été déclarés répétables.

Il est impossible de savoir préalablement quels composés présenteront un haut potentiel de discrimination entre les pneumatiques testés. C'est pourquoi il a été choisi d'intégrer un maximum de composés couvrant l'entièreté du pyrogramme en tenant compte des informations suivantes.

- Au sein d'une même bande de roulement, les composés qui ne sont pas présents dans tous les répliques ont été écartés.
- Durant la phase de développement et d'optimisation de la méthode analytique (cf. **Chapitre 6**), une sélection des composés à intégrer avait déjà été opérée sur la base de leur abondance et la qualité de leur séparation. Toutefois, des difficultés lors de cette étape d'intégration ont été rencontrées. Certains des composés sélectionnés présentaient des spectres de masse trop similaires aux composés voisins (i.e. composés

ayant un temps de rétention proche) conduisant à de nombreuses erreurs d'intégration qu'il a fallu corriger manuellement. Pour tenter de pallier ce problème, une nouvelle macro (nommée « Pneu01 ») a été mise au point à l'aide des connaissances acquises. La macro présentée au **Chapitre 6.5.6.5** à la page 136 a été améliorée pour éviter, autant que faire se peut, l'intégration de composés dont les voisins présentent des spectres de masse trop similaires (i.e. ions majoritaires identiques avec des proportions proches). Ainsi, les composés qui se détachaient bien du bruit de fond et qui divergeaient des composés voisins, au niveau des ions majoritaires ou de leurs abondances, ont été sélectionnés. L'identification de ces composés a été entreprise à l'aide de la librairie de spectres de masse NIST05 et par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse avec les composés précédemment identifiés pour les matériaux de référence (cf. **Chapitre 7**) et également en se référant à la littérature. Comme déjà soulevé au chapitre précédent, l'identification des pyrolysats est une tâche ardue et il est fréquent que de nombreux composés ne soient pas identifiés. Les composés non identifiés ont été nommés « inconnu » suivi de leur temps de rétention.

8.4 Résultats et discussion

8.4.1 Largeur de la bande de roulement

Le **Tableau 48** résume le nombre et le numéro des échantillons prélevés par pneumatique.

N° du pneumatique	Marque	Modèle	Nombre d'échantillons prélevés	N° des échantillons prélevés
1	Goodyear	Efficient Grip	4	Ech053 à Ech056
2	Bridgestone Turanza	ER300	4	Ech057 à Ech060
3	Goodyear	Opti Grip	2	Ech061 à Ech062
4	Dunlop	SP Fastresponse	4	Ech063 à Ech066
5	Fulda	Carat Exellero	6	Ech067 à Ech072
6	Semperit	Speed-Life	5	Ech073 à Ech077
7	Matador	Ultra Sport Hectorra 2	5	Ech078 à Ech082
8	Avon	ZV5	6	Ech083 à Ech088
9	Mabor	Sport-Jet 2	5	Ech089 à Ech093
10	Continental	Premium Contact 2	5	Ech094 à Ech098

Tableau 48 : Nombre et numéro des échantillons prélevés pour chaque pneumatique

L'échantillon le plus au centre de chaque bande de roulement a été analysé au minimum trois fois et au maximum cinq fois. Les autres échantillons de chaque bande de roulement ont été

analysés deux fois. Les répliques de tous les échantillons ont été produits selon un ordre aléatoire afin de tenir compte des éventuelles variations dues à l'appareillage.

8.4.1.1 Evaluation qualitative

La superposition de tous les pyrogrammes obtenus pour un même pneumatique a montré une bonne répétabilité au niveau du nombre de pics et de leur temps de rétention entre 1.00 et 28.00 min, comme l'illustrent la **Figure 102** pour le pneumatique N°1 et la **Figure 103** pour le pneumatique N°10. Seul un réplica par échantillon est représenté sur ces deux figures pour améliorer la visualisation. La **Figure 104** et la **Figure 105** illustrent également la répétabilité au niveau du nombre de pics et de leur temps de rétention pour les cinq répliques des échantillons Ech055 (pneumatique N°1) et Ech096 (pneumatique N°10).

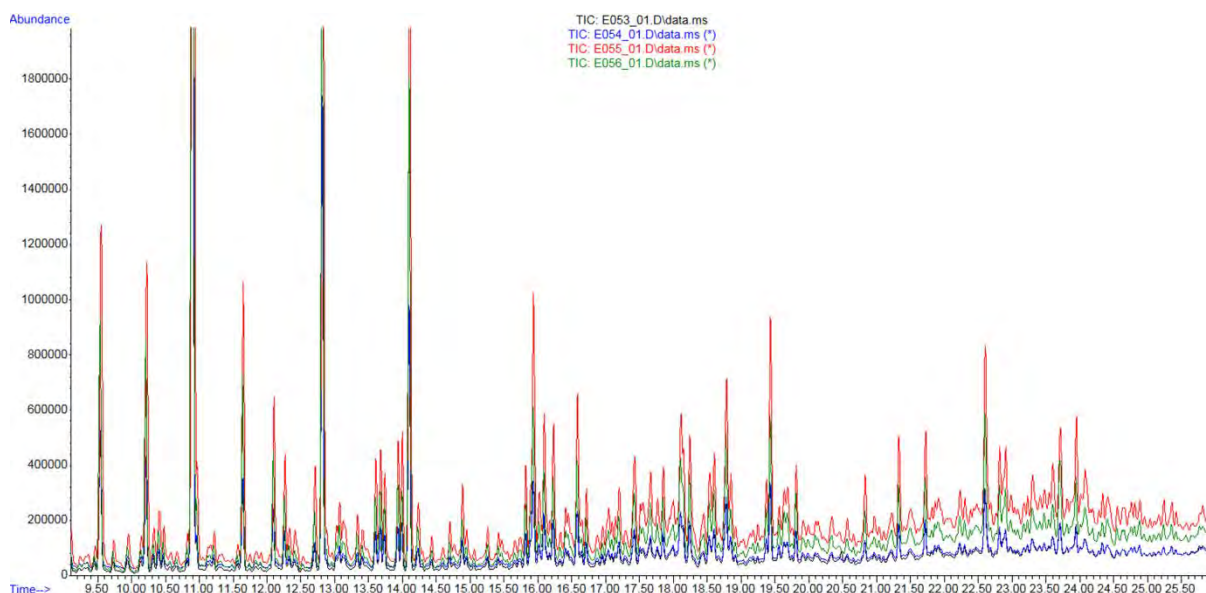


Figure 102 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes du pneumatique N°1 (en mode TIC) (entre 9.50 et 25.50 min pour une meilleure visualisation)

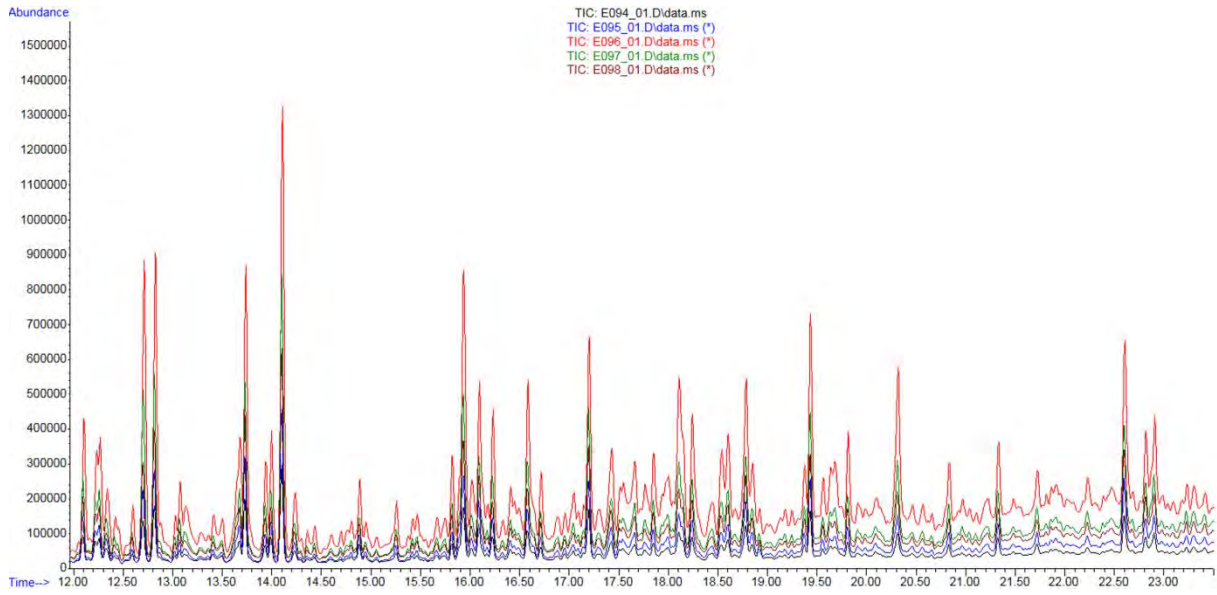


Figure 103 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes du pneumatique N°10 (en mode TIC) (entre 12.00 et 23.00 min pour une meilleure visualisation)

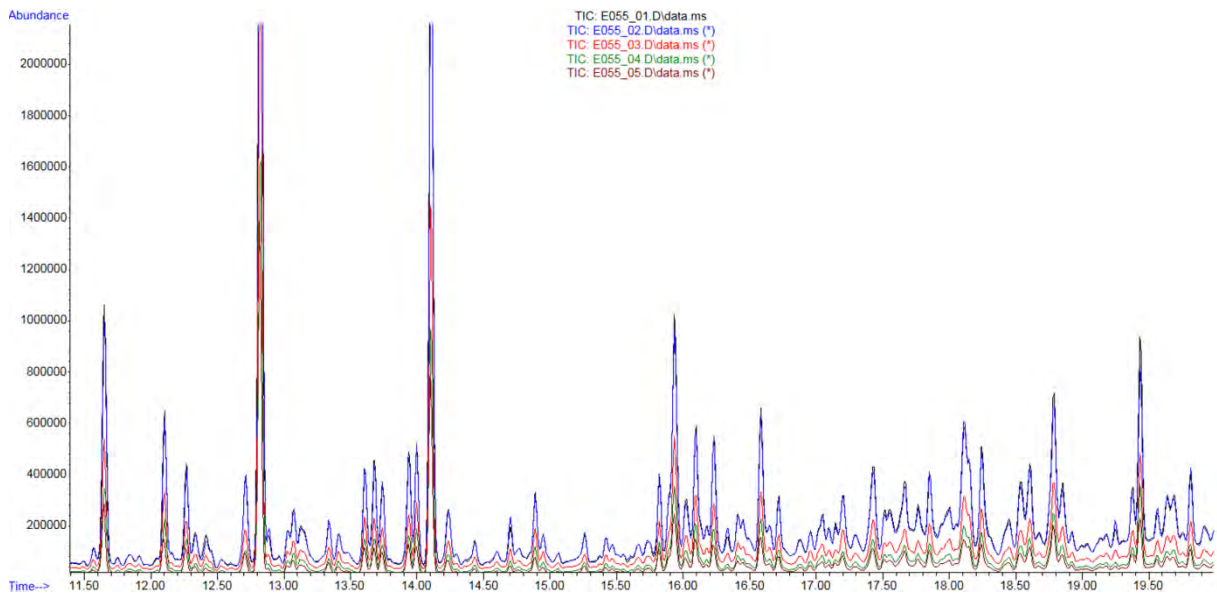


Figure 104 : Illustration de la répétabilité des cinq répliques de l'échantillon Ech055 du pneumatique N°1 (en mode TIC) (entre 11.50 et 19.50 min pour une meilleure visualisation)

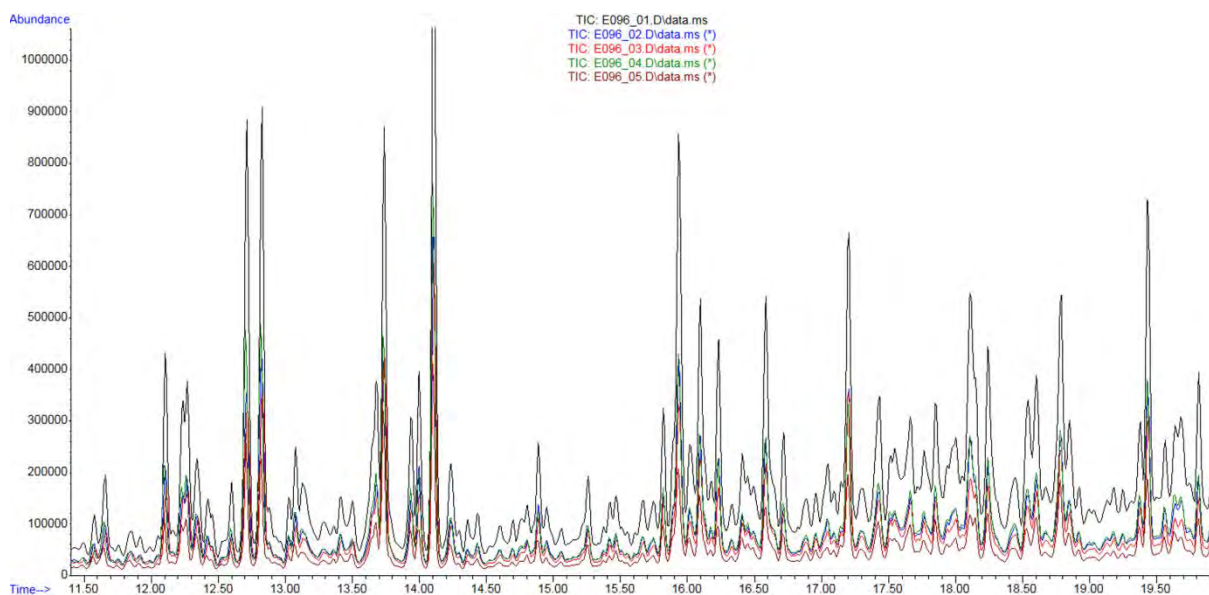


Figure 105 : Illustration de la répétabilité des cinq répliques de l'échantillon Ech096 du pneumatique N°10 (en mode TIC) (entre 11.50 et 19.50 min pour une meilleure visualisation)

Des différences ont été observées pour tous les pneumatiques à partir de 28.00 min. Après ce temps de rétention, certains pics ne sont pas présents sur l'ensemble des pyrogrammes d'un même pneumatique, comme illustré sur la **Figure 106** pour le pneumatique N°2 et sur la **Figure 107** pour le pneumatique N°4. Seul un réplique par échantillon est représenté sur ces deux figures pour améliorer la visualisation.

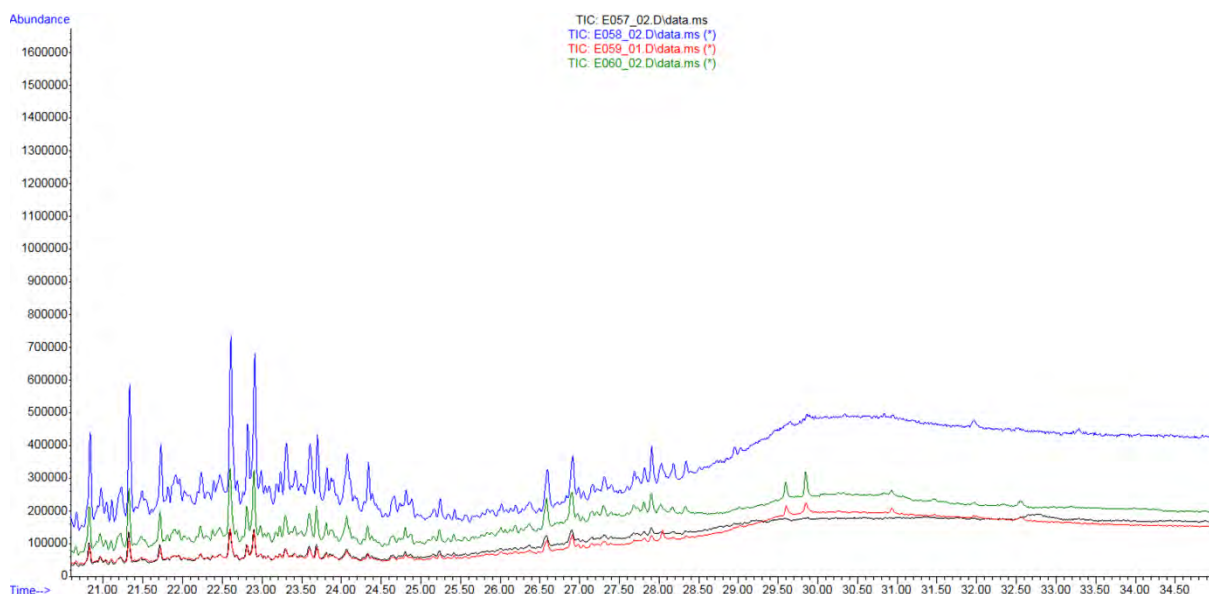


Figure 106 : Illustration des différences observées sur quatre pyrogrammes du pneumatique N°2 (en mode TIC) à partir de 28.00 min (entre 21.00 et 34.50 min pour une meilleure visualisation)

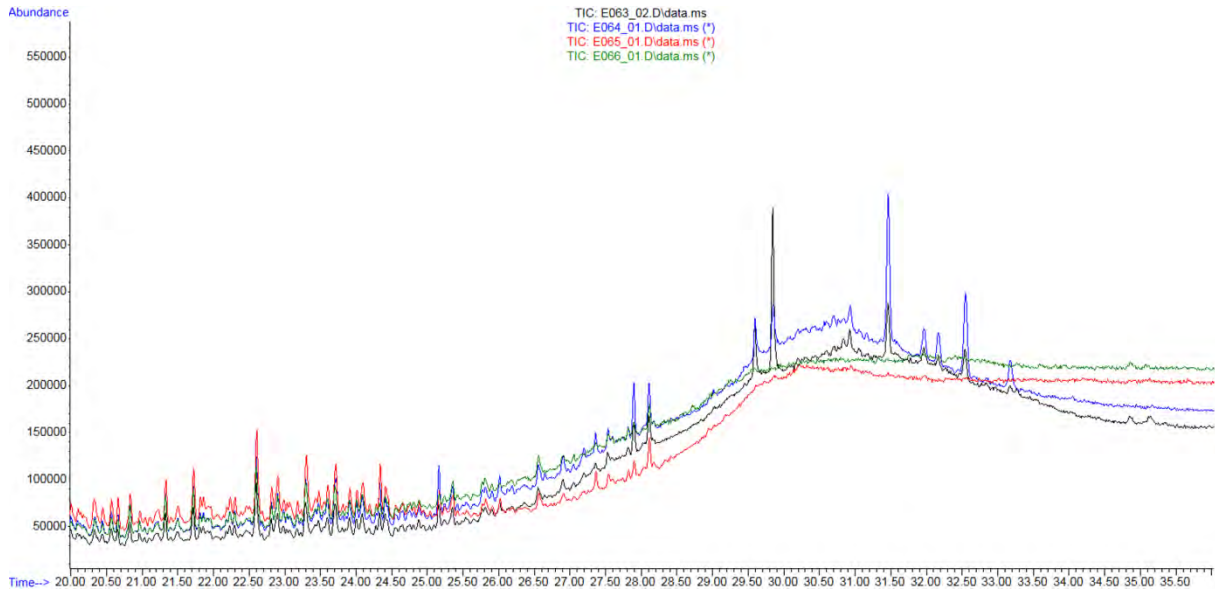


Figure 107 : Illustration des différences observées sur quatre pyrogrammes du pneumatique N°4 (en mode TIC) à partir de 28.00 min (entre 21.00 et 34.50 min pour une meilleure visualisation)

Ces différences ont également été observées au sein des répliques d'un même échantillon, comme l'illustre la **Figure 108** pour l'échantillon Ech065 du pneumatique N°4. Cette observation soutient qu'il ne s'agit pas d'une inhomogénéité entre les échantillons d'une même bande de roulement mais d'une inhomogénéité au sein de la bande de roulement elle-même pour des composés ayant un temps de rétention supérieur à 28.00 min.

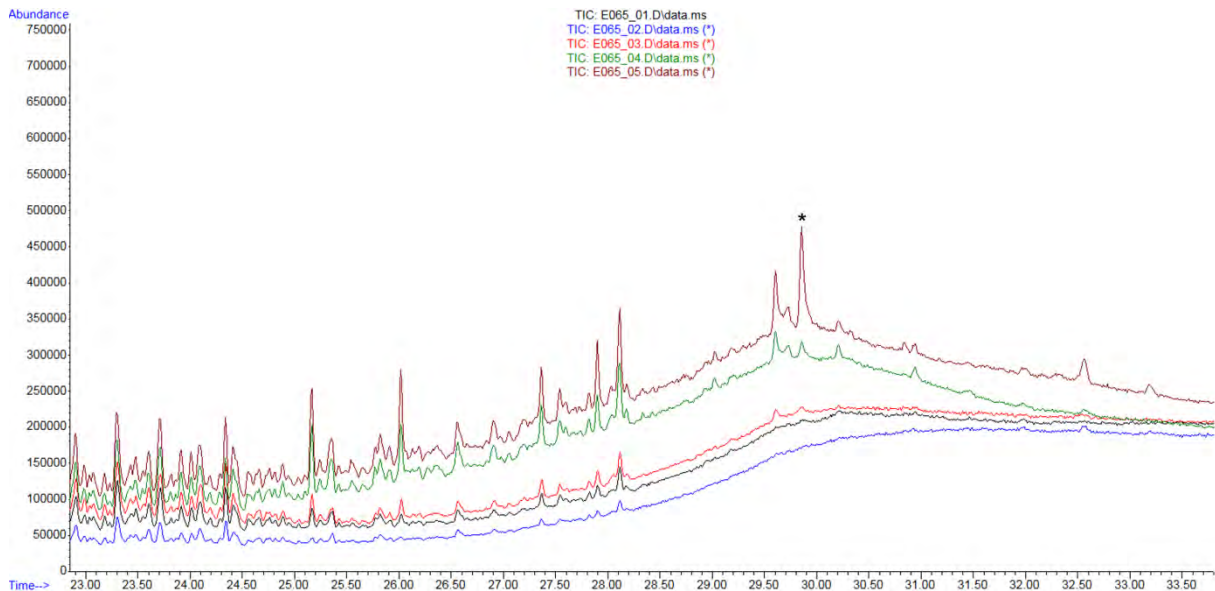


Figure 108 : Illustration des différences observées sur cinq répliques de l'échantillon Ech065 du pneumatique N°4 (en mode TIC) à partir de 28.00 min (entre 21.00 et 34.50 min pour une meilleure visualisation)

L'identification de ces composés a été entreprise à l'aide de la librairie de spectres de masse NIST05 et de la littérature. Seul le composé présentant le temps de rétention de 29.84 min a pu être identifié (désigné par une étoile sur la **Figure 108**). Il s'agit du N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène diamine (6PPD)⁴⁵ et son spectre de masse est présenté sur la **Figure 109**.

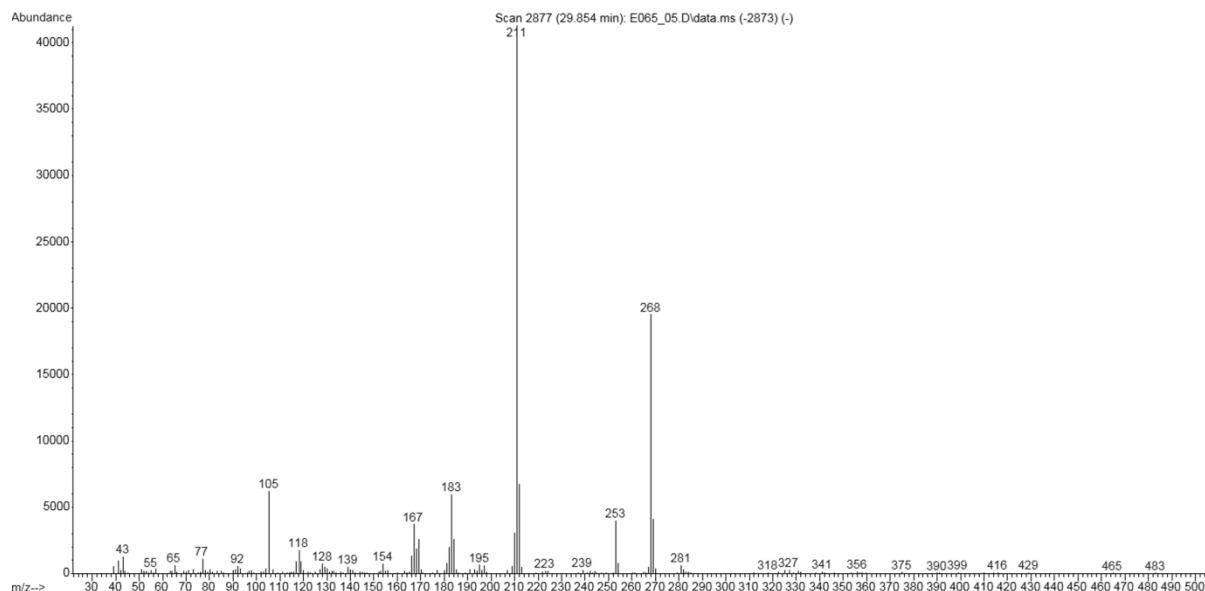


Figure 109 : Spectre de masse du 6PPD

⁴⁵Notes d'application tirées du site internet <http://www.cdsanalytical.com/appnotes/80.pdf>, visite du 04.12.12.

8.4.1.2 Evaluation semi-quantitative

Elaboration de la macro « Pneu01 »

Pour toutes les bandes de roulement considérées, des différences ont été observées entre les répliques à partir de 28.00 min. La sélection des composés s'est ainsi limitée à des composés présentant un temps de rétention inférieur à 28.00 min.

La nouvelle macro comprend huitante-six composés, ordrés en fonction de leur temps de rétention croissant, allant de 1.47 à 25.25 min. Ceux-ci sont présentés dans le **Tableau 49** et illustrés sur la **Figure 110**. Sur ces huitante-six composés, trente-huit ont pu être identifiés par comparaison avec les matériaux de référence et la littérature (Kaminsky et Mennerich, 2001; Shield *et al.*, 2001; Conesa *et al.*, 2004). Pour quatre composés supplémentaires une identification probable mais non formelle est proposée.

L'extraction des données s'est ensuite déroulée selon les étapes suivantes (se référer au **Chapitre 6.5.6.5** à la page 136 pour le détail de ces étapes) :

- 1) Intégration de l'aire de l'ion cible des composés sélectionnés à l'aide de la macro « Pneu01 »
- 2) Vérification des composés intégrés et transfert des données dans un tableau Excel
- 3) Normalisation des aires des composés sur la somme totale des aires des composés sélectionnés (données normalisées)
- 4) Prétraitement de double racine carrée (données prétraitées)

Les abondances relatives de ces huitante-six composés (normalisées ou prétraitées) représentent *le profil chimique* du pneumatique analysé.

Pic N°	Temps de rétention (min)	Nom du composé	Pic N°	Temps de rétention (min)	Nom du composé
1	1.47	Propène	44	12.74	Aniline
2	1.64	1,3-butadiène	45	12.85	alpha-méthylstyrène
3	2.14	2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène)	46	13.10	Inconnu 13.10
4	2.28	1,3 ou 1,4-pentadiène	47	13.43	Inconnu 13.43
5	2.43	1,3-cyclopentadiène	48	13.71	Inconnu 13.71
6	2.71	Inconnu 2.71	49	13.76	(DL)-limonène (dipentène)
7	2.85	1,5-hexadiène	50	13.97	Inconnu 13.97
8	2.99	Inconnu 2.99	51	14.02	Benzène, 3-butényl
9	3.40	Inconnu 3.40	52	14.14	Indène ou 1-propynylbenzène
10	3.63	Inconnu 3.63	53	14.46	Inconnu 14.46
11	3.99	1,3 ou 1,4-cyclohexadiène	54	14.91	<i>(2-méthyl-3-butényl-benzène)</i>
12	4.10	Inconnu 4.10	55	14.97	Inconnu 14.97
13	4.28	2-méthyl-1,3-pentadiène	56	15.09	Inconnu 15.09
14	4.56	Benzène	57	15.45	Inconnu 15.45
15	4.81	Cyclohexadiène	58	15.85	Benzène, 4-pentényle
16	5.13	<i>(Cyclohexène)</i>	59	15.95	Trimère du butadiène
17	5.57	<i>(1,5-heptadiène)</i>	60	16.12	Inconnu 16.12
18	6.63	Inconnu 6.63	61	16.21	Inconnu 16.21
19	7.27	Inconnu 7.27	62	16.26	Dihydronaphtalène
20	7.39	Inconnu 7.39	63	16.60	Naphtalène ou azulène
21	7.64	Inconnu 7.64	64	16.68	Inconnu 16.68
22	7.76	Toluène	65	16.74	Inconnu 16.74
23	7.91	Inconnu 7.21	66	16.98	Inconnu 16.98
24	8.15	Inconnu 8.15	67	17.24	Benzothiazole
25	8.39	Inconnu 8.39	68	17.45	Inconnu 17.45
26	8.55	Inconnu 8.55	69	17.69	4-hexénylbenzène
27	8.92	Inconnu 8.92	70	17.79	Inconnu 17.79
28	9.13	Inconnu 9.13	71	17.88	Inconnu 17.88
29	9.49	Inconnu 9.49	72	18.03	Inconnu 18.03
30	9.58	4-vinylcyclohexène (dimère du butadiène)	73	18.27	<i>(Benzène, 1 ou 2-cyclopentèn-1-yle)</i>
31	9.76	Inconnu 9.76	74	18.81	4-phénylcyclohexène (dimère du styrène-butadiène)
32	9.98	Inconnu 9.98	75	18.88	Inconnu 18.88
33	10.10	Inconnu 10.10	76	19.46	Biphényle
34	10.25	Ethylbenzène	77	20.86	3 ou 4-méthyl-1,1'-biphényle,
35	10.36	Inconnu 10.36	78	21.36	Benzène, 1,1'-(1,2-éthanediyle)bis-
36	10.43	<i>o/p-xylène (ortho ou para)</i>	79	21.75	Benzène, 1,1'-(1-méthyle-1,2-éthanediyle)bis
37	10.50	Inconnu 10.50	80	22.63	Trimère styrène-butadiène-butadiène
38	10.93	Styrène	81	22.84	Trimère styrène-butadiène-butadiène
39	10.99	m-xylène	82	22.93	Inconnu 22.93
40	11.59	Inconnu 11.59	83	23.26	Inconnu 23.26
41	11.67	Benzène, 1-méthyléthyle	84	23.45	Inconnu 23.45
42	12.13	Cyclopropylbenzène	85	23.72	3-butène-1,3-diylidibenzène (dimère du styrène)
43	12.29	Propylbenzène	86	25.25	Inconnu 25.25

Tableau 49 : Composés sélectionnés pour comparer les analyses, les noms en italique sont des suggestions pour les composés qui n'ont pas été formellement identifiés

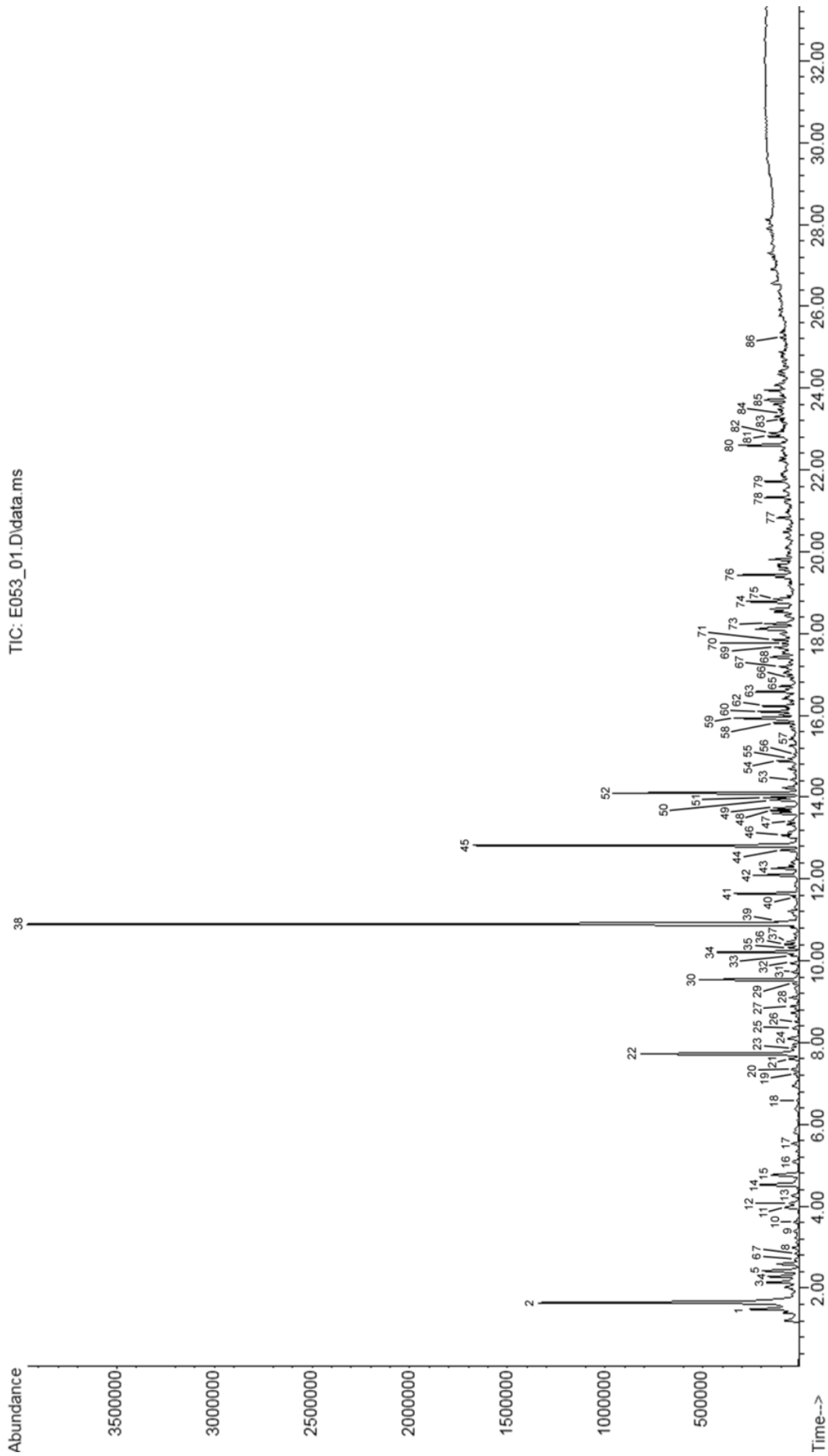


Figure 110 : Composés sélectionnés pour la macro « Pneu01 »
(les numéros des pics se réfèrent au Tableau 49 - les pics N°61, 64 et 72 ne sont pas représentés par manque de place)

La **Figure 111** représente les écarts-types relatifs calculés sur les données normalisées de tous les réplicas de chaque bande de roulement considérée.

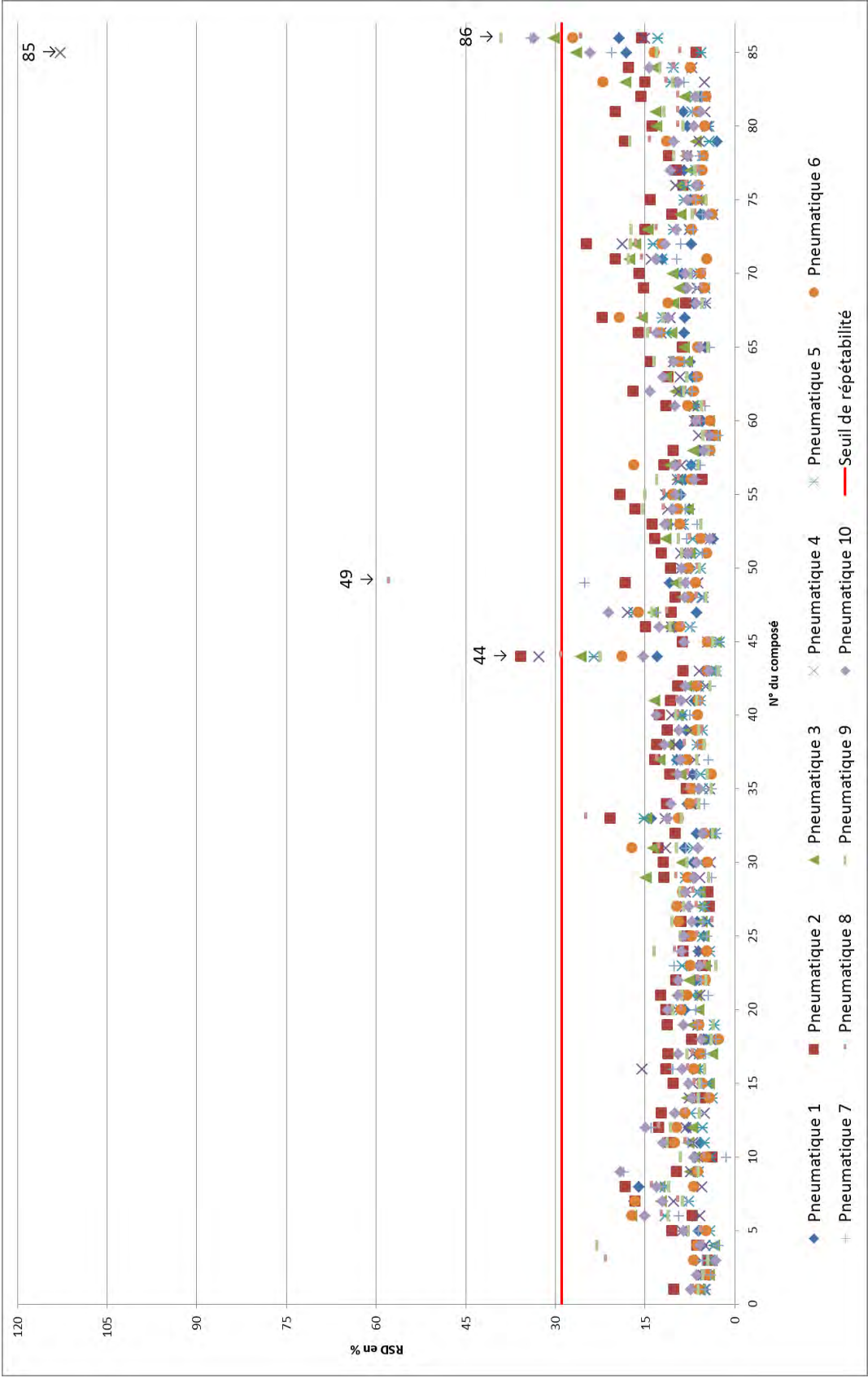


Figure 111 : Distribution des écarts-types relatifs des huitante-six composés sélectionnés pour chacun des dix pneumatiques (données normalisées)

Les écarts-types relatifs calculés sur les données normalisées et prétraitées de tous les répliques de chaque bande de roulement considérée sont présentés sur la **Figure 112**.

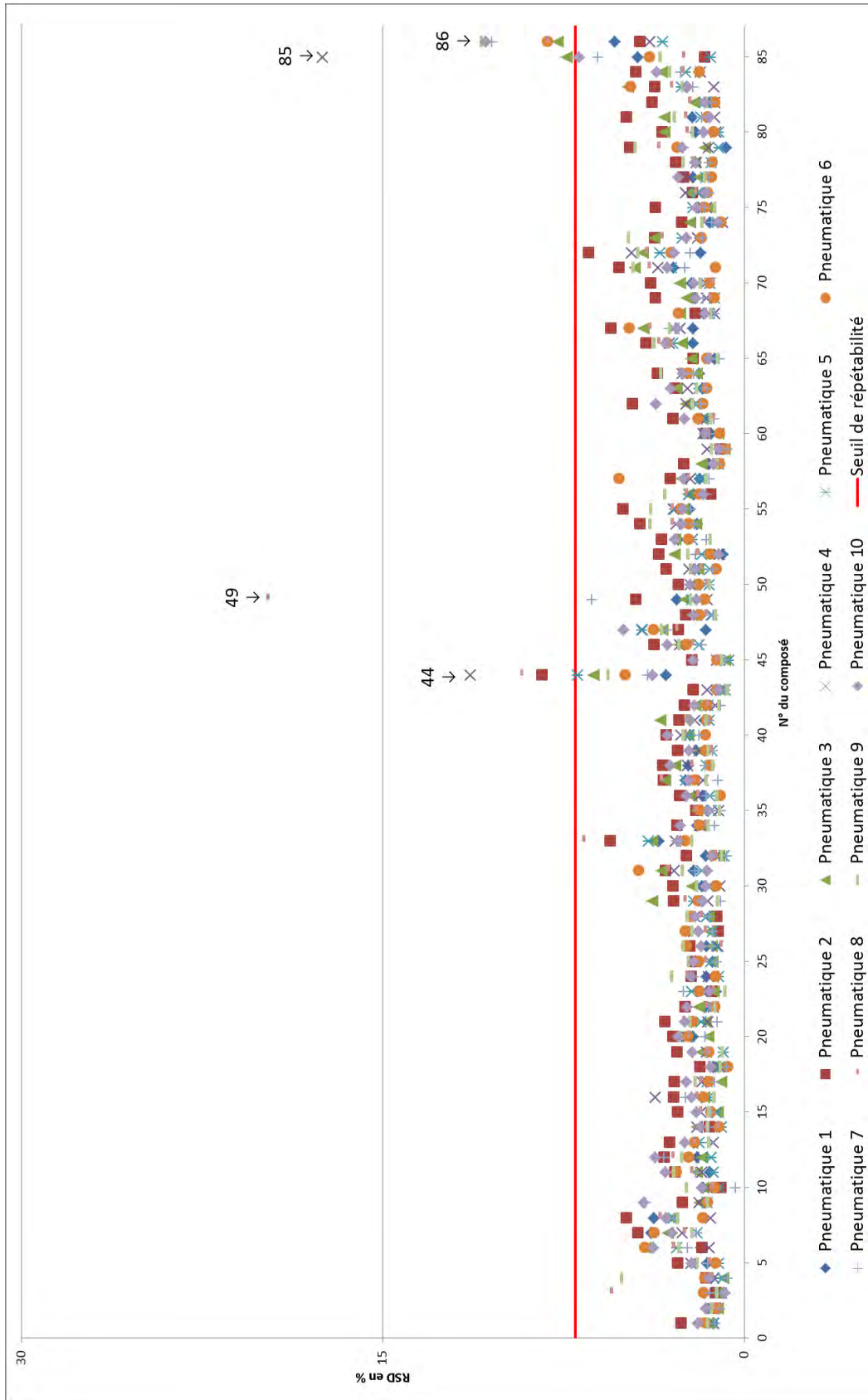


Figure 112 : Distribution des écarts-types relatifs des huitante-six composés sélectionnés pour chacun des dix pneumatiques (données prétraitées)

Pour les dix pneumatiques testés, il ressort de la **Figure 111** et de la **Figure 112** que seuls quatre composés, sur les huitante-six considérés, présentent des écarts-types relatifs supérieurs aux seuils de répétabilité respectifs, représentés par une droite rouge sur chacune de ces deux figures (29% pour les données normalisées et 7% pour les données prétraitées par un traitement de double racine carrée). Il s'agit des composés N°44 (aniline), N°49 (DL-limonène), N°85 (dimère du styrène) et N°86 (inconnu 25.25). Les pneumatiques qui présentent des écarts-types relatifs supérieurs au seuil de 29% pour les données normalisées sont également ceux qui présentent des écarts-types relatifs supérieurs au seuil de 7% pour les données prétraitées avec toutefois l'adjonction de deux pneumatiques pour le composé N°86 pour les données prétraitées. C'est pourquoi les constats, présentés ci-après, qui ont été faits à partir des données normalisées, sont également applicables aux données prétraitées (mises à part les valeurs présentées qui devraient être ajustées aux données prétraitées).

Le composé N°44 (aniline) a un écart-type relatif supérieur au seuil pour les pneumatiques N°2, 4 et 8. Ce composé est ainsi considéré comme non répétable et met en évidence une inhomogénéité au niveau de la taille des échantillons analysés pour ces trois pneumatiques. Tous les pneumatiques présentent une valeur élevée pour ce composé, l'intervalle allant de 13% (pneumatique N°1) à 36% (pneumatique N°2). Ces valeurs soutiennent que ce composé ne semble pas être un bon candidat pour des comparaisons futures entre les pneumatiques car sa variabilité au niveau de son abondance au sein d'une même bande de roulement est élevée et ce pour plusieurs pneumatiques. L'aniline a été utilisée comme accélérateur de vulcanisation dès 1906 (Coran, 2005). Mais en raison de sa toxicité, l'aniline a dû être combinée, par exemple avec du disulfure de carbone, pour former le thiocarbanilide qui a été utilisé comme accélérateur dès 1907. D'autres développements importants ont suivi, illustrés sur la **Figure 113**.

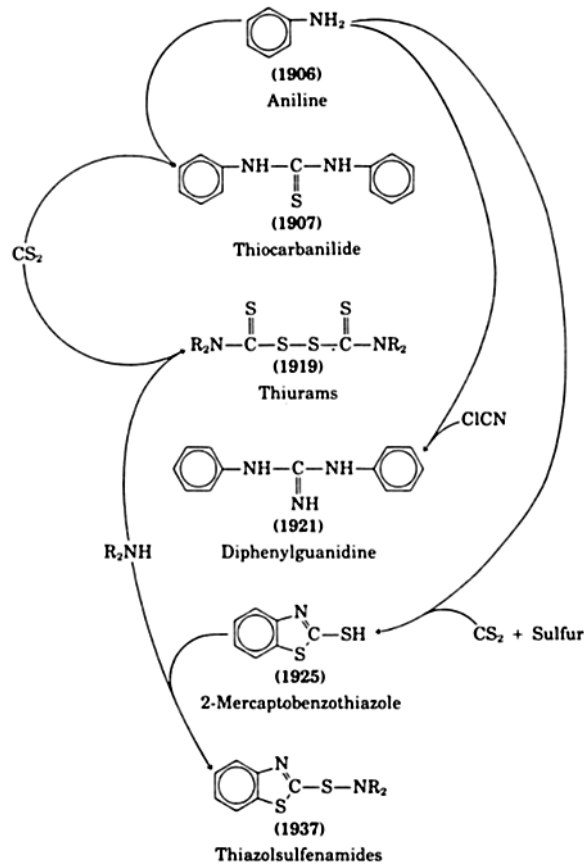


Figure 113 : Illustration du développement des accélérateurs à partir de l'aniline (Coran, 2005)

Le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le 2-bisbenzothiazole-2,2'-disulfure (MBTS) ont été les premiers accélérateurs avec action retardée introduits en 1925. Ces deux accélérateurs sont toujours utilisés aujourd'hui. D'autres accélérateurs ont depuis été développés mais leur formule chimique contient pour la majorité d'entre eux un atome d'azote lié à un anneau benzénique. L'aniline détectée dans tous les pneumatiques pourrait ainsi être expliquée comme étant un produit de pyrolyse des accélérateurs de la vulcanisation. Kaminsky et Mennerich (2001) ont d'ailleurs proposé que l'aniline et d'autres amines aromatiques proviennent probablement du système de vulcanisation et d'autres additifs.

Le pneumatique N°8 présente un écart-type relatif de 58% pour le composé N°49 (DL-limonène). Pour ce composé, les autres pneumatiques ont des valeurs d'écart-type relatif qui s'étendent de 6 à 25%. Ainsi, ce composé est non répétable seulement pour le pneumatique N°8. Une observation des données normalisées a mis en évidence que l'abondance relative de ce composé varie beaucoup d'un réplique à l'autre et que la haute valeur observée pour l'écart-type relatif n'est pas due à une seule analyse (valeur aberrante). Ces observations soutiennent que la bande de roulement du pneumatique N°8 présente une inhomogénéité au niveau de ce composé.

Le pneumatique N°4 arbore une valeur d'écart-type de 112% pour le composé N°85 alors que tous les autres pneumatiques ont des valeurs inférieures au seuil de répétabilité pour ce composé. Une observation des données a mis en évidence qu'un des réplicas de ce pneumatique présentait une abondance relative pour ces composés plus de cinq fois supérieures aux composés des autres analyses. Si ce replica est écarté, l'écart-type relatif du composé N°85 tombe en-dessous de 11%. Ce replica est ainsi considéré comme une valeur aberrante et est écarté pour la suite de cette recherche.

Le composé N°86 a un écart-type relatif supérieur au seuil pour les pneumatiques N°9, 7, 10 et 3 (par ordre décroissant de valeur d'écart-type relatif). Une observation des données normalisées a montré que l'abondance relative de ce composé varie beaucoup d'un replica à l'autre pour ces pneumatiques. Ce composé est ainsi considéré comme inhomogène au niveau de la taille des échantillons analysés pour ces quatre pneumatiques. Tous les pneumatiques présentent une valeur élevée pour ce composé, l'intervalle allant de 13% (pneumatique N°5) à 39% (pneumatique N°9). Ces valeurs soutiennent que ce composé ne semble pas être un bon candidat pour des comparaisons futures entre les pneumatiques car la variabilité de son abondance au sein d'une même bande de roulement est élevée.

Les box plots des écarts-types relatifs pour les dix pneumatiques testés sont représentés sur la **Figure 114** pour les données normalisées, respectivement sur la **Figure 115** pour les données prétraitées. Ces box plots permettent de comparer les distributions des écarts-types relatifs entre les pneumatiques.

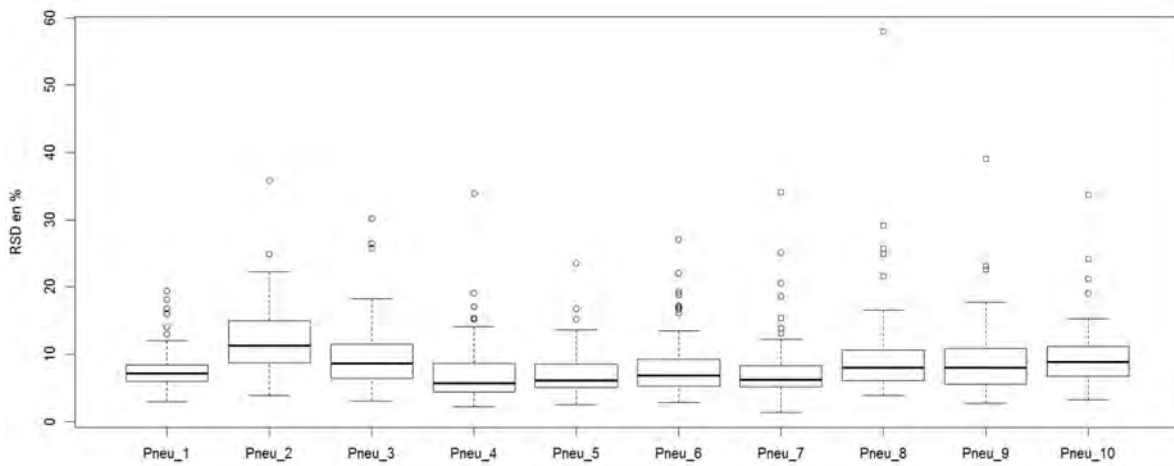


Figure 114 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données normalisées) pour chacun des dix pneumatiques testés

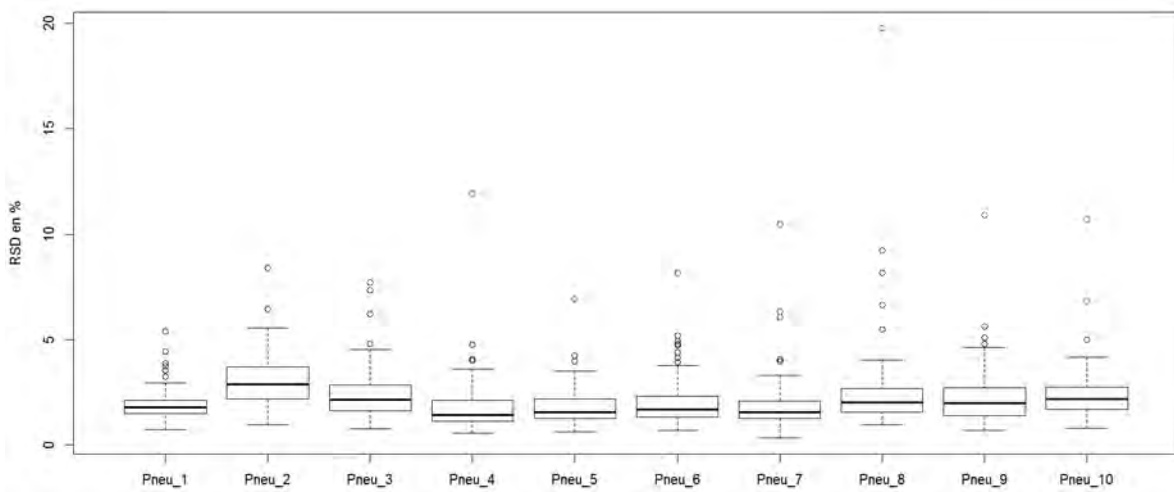


Figure 115 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données prétraitées) pour chacun des dix pneumatiques testés

Les box plots des écarts-types relatifs calculés sur les données normalisées ne se différencient pas des box plots des écarts-types relatifs calculés sur les données prétraitées, mises à part des valeurs d'écart-type relatifs plus grandes pour les premiers et une dispersion plus importante des valeurs pour le pneumatique N°2.

Les boîtes des box plots sont à des niveaux proches. Les bords inférieurs et supérieurs de la boîte du box plot représentent respectivement le 1^{er} et le 3^{ème} quartiles (Otto, 2007). Le 1^{er} quartile signifie que 25% des données lui sont inférieures, respectivement 75% des données pour le 3^{ème} quartile. Pour chaque pneumatique, 75% de ses écarts-types relatifs sont

inférieurs à 15% pour les données normalisées, respectivement 4% pour les données prétraitées, ce qui est satisfaisant. La médiane, représentée par un trait horizontal épais, est relativement bien centrée à l'intérieur des boîtes et à l'intérieur des limites supérieures et inférieures. Ainsi, les distributions des écarts-types relatifs sont jugées symétriques et comme les bords de la boîte sont proches de la médiane, la majorité des données sont faiblement dispersées autour de celle-ci pour les dix pneumatiques. Les écarts-types au-deçà de la limite supérieure sont généralement considérés comme des valeurs aberrantes (Otto, 2007). Les dix pneumatiques présentent de telles valeurs. Les valeurs aberrantes d'intérêt sont celles supérieures à 29% pour les données normalisées et supérieures à 7% pour les données prétraitées et ont déjà été discutées.

Plus de 95% des écarts-types relatifs sont inférieurs au seuil de répétabilité de 29% pour les données normalisées, respectivement inférieurs au seuil de répétabilité de 7% pour les données prétraitées. La majorité des composés varient donc dans une proportion acceptable (au niveau de leur abondance relative) et ceux dont la valeur d'écart-type relatif est inférieure au seuil respectif (prétraitement ou non) sont jugés répétables.

8.4.2 Circonférence de la bande de roulement

Le **Tableau 50** présente le nombre et le numéro des échantillons prélevés par pneumatique.

Marque	Modèle	N° du pneumatique	Nombre d'échantillons prélevés	N° des échantillons prélevés
Continental	Premium Contact SSR	11	4	Ech135 à Ech138
Continental	Premium Contact SSR	12	4	Ech143 à Ech146

Tableau 50 : Nombres et numéros des échantillons prélevés pour chaque pneumatique

Les quatre prélèvements des deux pneumatiques ont été analysés chacun trois fois. Ainsi la circonférence de chaque bande de roulement est représentée par douze répliques.

8.4.2.1 Evaluation qualitative

La superposition de tous les répliques pour un même pneumatique a montré une bonne répétabilité au niveau du nombre de pics et de leur temps de rétention sur l'entièreté des pyrogrammes, comme l'illustrent la **Figure 116** pour le pneumatique N°11 et la **Figure 117** pour le pneumatique N°12. Seul un réplique par échantillon est représenté sur ces deux figures pour améliorer la visualisation. La **Figure 118** et la **Figure 119** illustrent également la répétabilité au niveau du nombre de pics et de leur temps de rétention pour les trois répliques des échantillons Ech135 (pneumatique N°11) et Ech143 (pneumatique N°12). Ces résultats

montrent une différence par rapport aux résultats obtenus pour la largeur de la bande de roulement qui montraient une inhomogénéité à partir de 28.00 min.

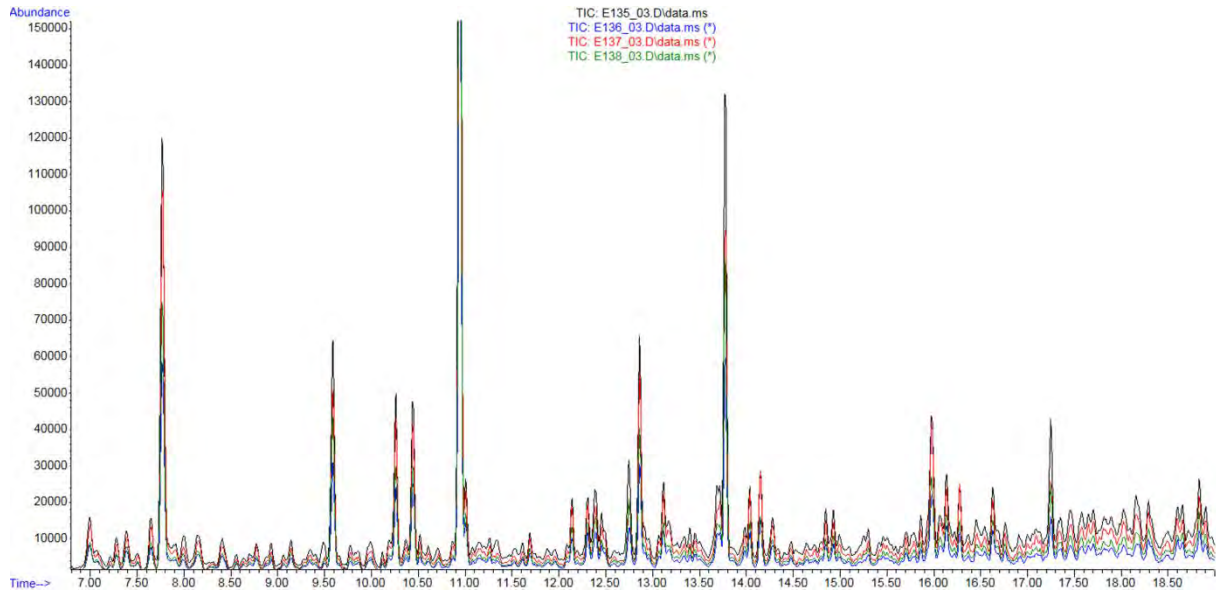


Figure 116 : Illustration de la répétibilité des pyrogrammes du pneumatique N°11 (en mode TIC) (entre 7.00 et 18.50 min pour une meilleure visualisation)

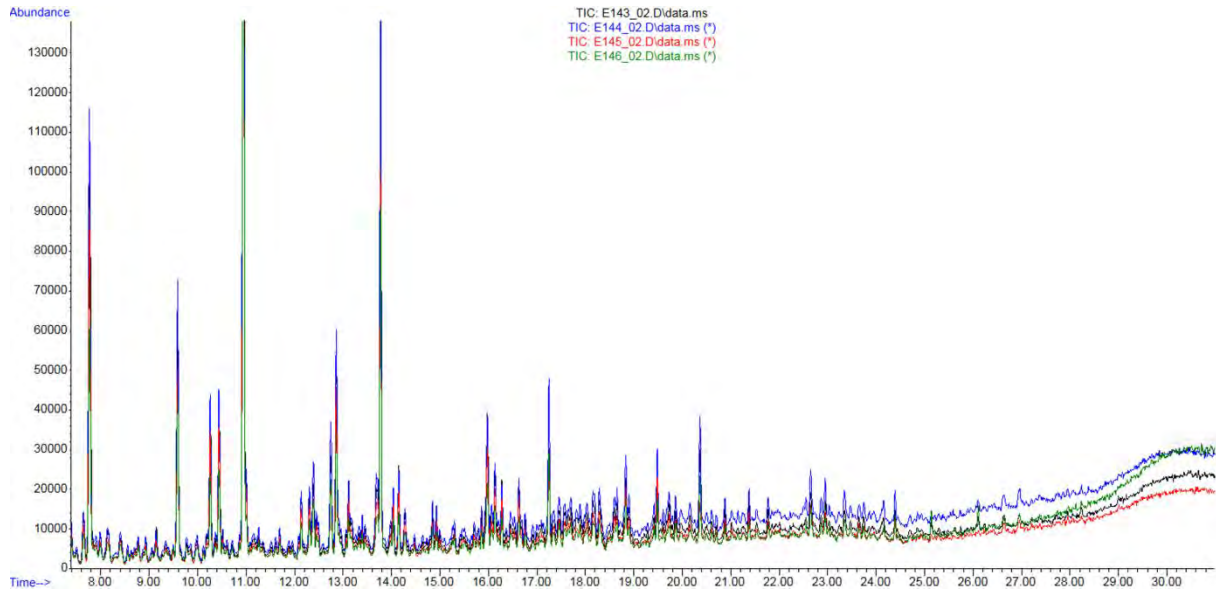


Figure 117 : Illustration de la répétibilité des pyrogrammes du pneumatique N°12 (en mode TIC) (entre 8.00 et 30.00 min pour une meilleure visualisation)

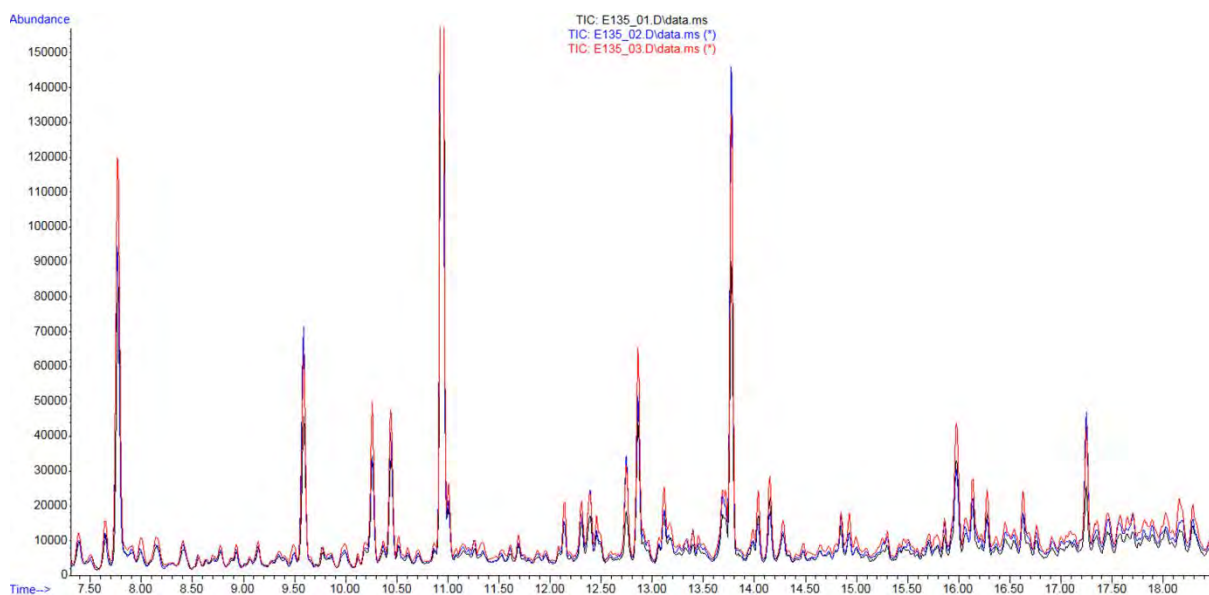


Figure 118 : Illustration de la répétabilité des trois répliques de l'échantillon Ech135 du pneumatique N°11 (en mode TIC) (entre 7.50 et 18.00 min pour une meilleure visualisation)

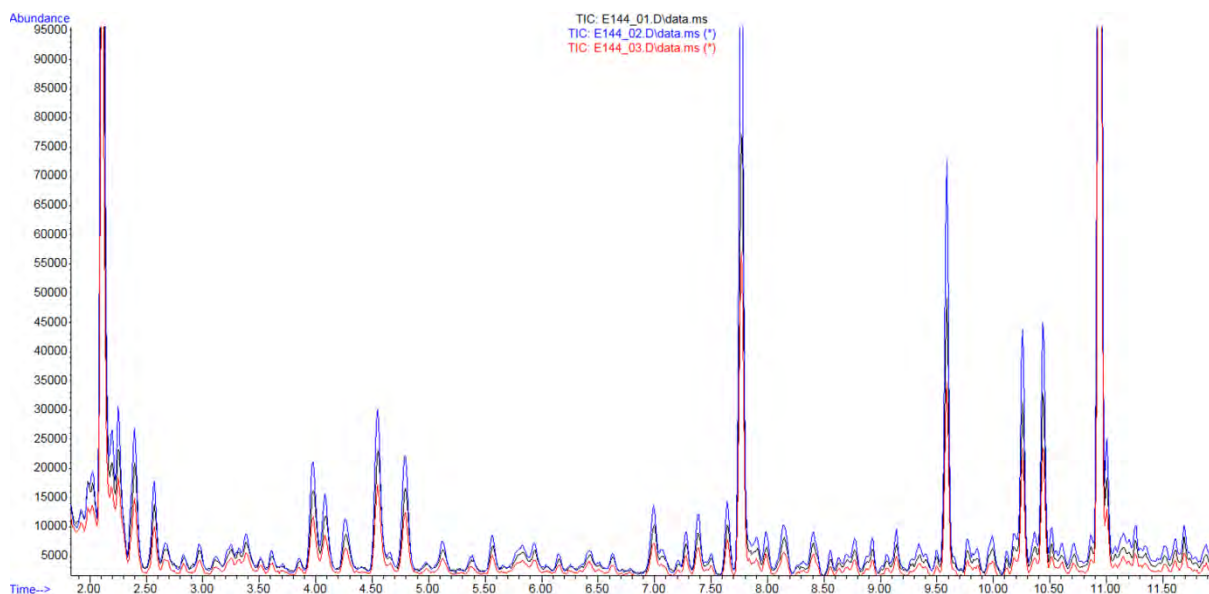


Figure 119 : Illustration de la répétabilité des trois répliques de l'échantillon Ech144 du pneumatique N°12 (en mode TIC) (entre 2.00 et 11.50 min pour une meilleure visualisation)

8.4.2.2 Evaluation semi-quantitative

Bien que les deux pneumatiques considérés pour l'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement dans sa circonférence n'aient pas montré de différences après 28.00 min, les composés intégrés sont les mêmes que ceux choisis pour l'évaluation de l'intravariabilité de la largeur de la bande de roulement. Cela permettra des comparaisons entre les pneumatiques.

Les abondances relatives des huitante-six composés sélectionnés de la macro « Pneu01 » ont été extraits pour chaque réplique (selon la procédure décrite au **Chapitre 6.5.6.5** à la page 136).

La **Figure 120** présente les écarts-types relatifs calculés sur les données normalisées de tous les répliques de chaque bande de roulement considérée. Les écarts-types relatifs calculés sur les données prétraitées (double racine carrée) sont présentés sur la **Figure 121**.

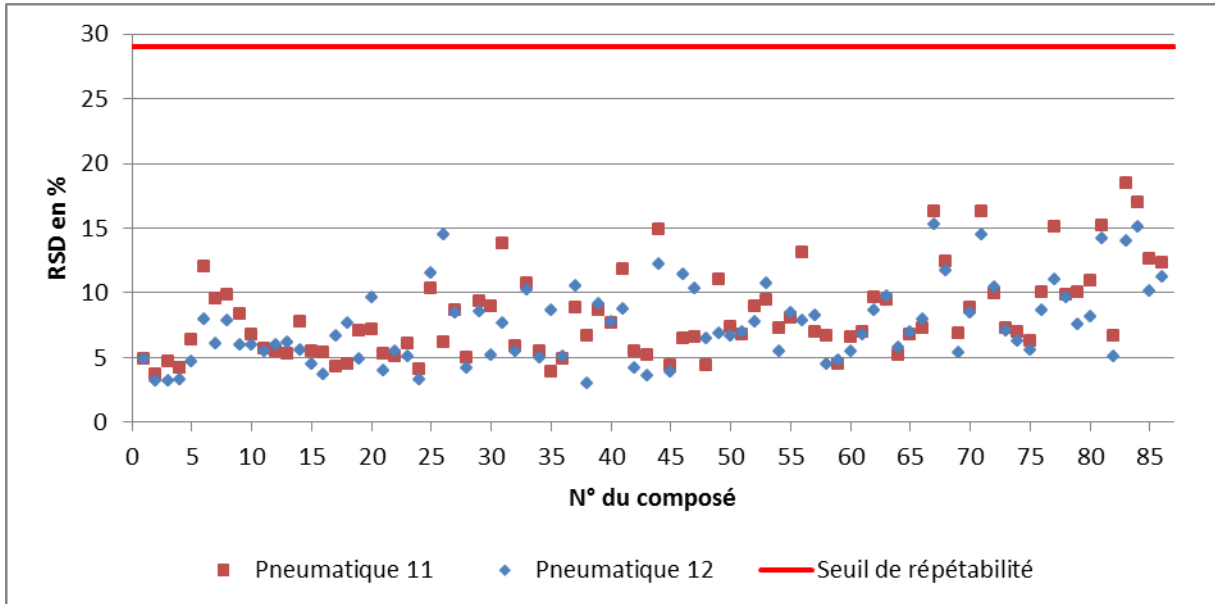


Figure 120 : Distribution des écarts-types relatifs des huitante-six composés sélectionnés pour chacun des deux pneumatiques (données normalisées)

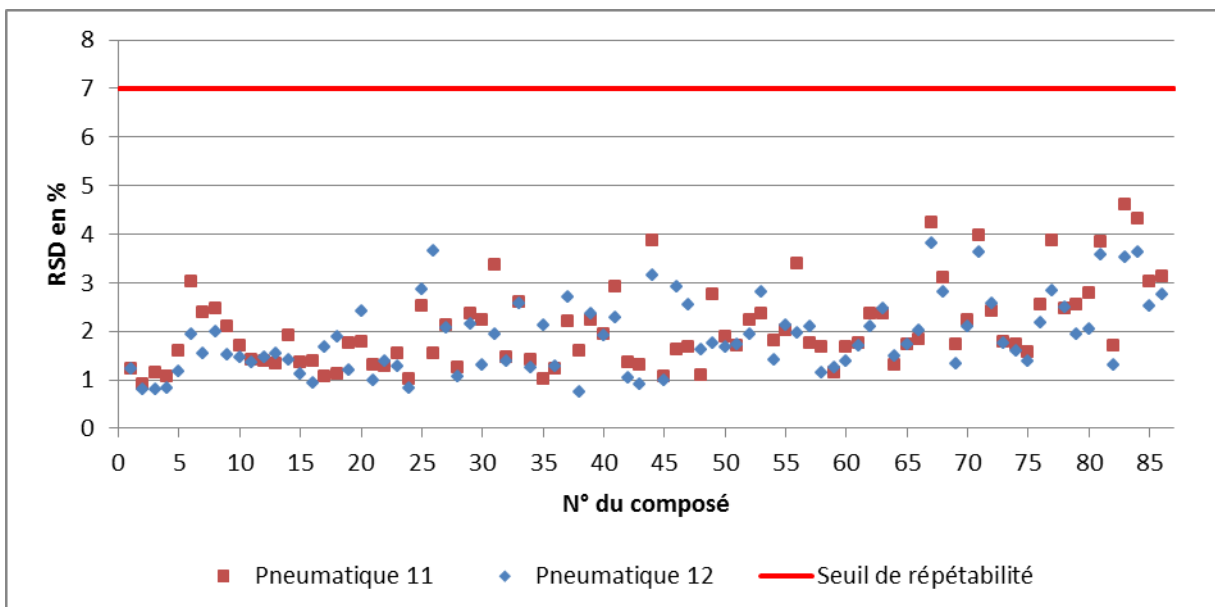


Figure 121 : Distribution des écarts-types relatifs des huitante-six composés sélectionnés pour chacun des deux pneumatiques (données prétraitées)

Tous les écarts-types relatifs calculés sur les données normalisées sont inférieurs au seuil de répétabilité de 29%, respectivement inférieurs au seuil de répétabilité de 7% pour les données

prétraitées. Les composés sélectionnés sont ainsi jugés répétables. Les distributions de ces écarts-types pour les deux bandes de roulement testées sont proches, comme l'illustrent également la **Figure 122** pour les données normalisées et la **Figure 123** pour les données prétraitées. Ce résultat était attendu étant donné que les pneumatiques N°11 et 12 sont de même marque, modèle et taille et qu'ils ont été fabriqués durant la même semaine de 2008.

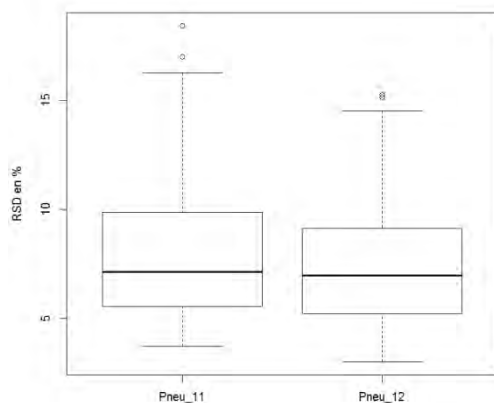


Figure 122 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés pour les deux pneumatiques testés (données normalisées)

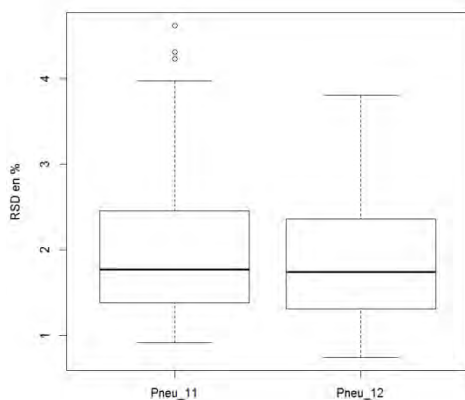


Figure 123 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés pour les deux pneumatiques testés (données prétraitées)

8.5 Synthèse et conclusion

Les douze pneumatiques considérés pour l'évaluation de l'intravariabilité sont tous des pneumatiques conçus pour la saison « été ». Comme déjà explicité au **Chapitre 6.2** à la page 103, il est attendu que des pneumatiques conçus pour la saison « été » présentent des profils chimiques différents que ceux conçus pour la saison « hiver ». Il a donc fallu se focaliser sur un type de pneumatique et le choix s'est basé sur l'a priori que des traces de pneumatiques ont plus de chance d'être observées et prélevées sur des cas durant la période où des pneumatiques « été » sont montés sur les véhicules.

Pour évaluer l'intravariabilité de la bande de roulement dans sa largeur et sa circonférence, plusieurs prélèvements par pneumatique ont été effectués. Chaque prélèvement a été analysé au minimum deux fois, ce qui a permis de tenir compte de la variabilité au sein de ceux-ci. Le nombre de répliques par pneumatique a été jugé satisfaisant pour couvrir la variabilité au sein de chaque bande de roulement.

Des différences entre les répliques ont été observées au-delà du temps de rétention de 28.00 min pour les bandes de roulement testées au niveau de leur largeur. Après ce temps de rétention, certains pics ne sont présents que sur certains répliques d'une même bande de roulement. Ces différences ont également été observées par Sarkissian (2007) qui suggère qu'il s'agit de composés présents en moindre proportion dans le pneumatique, ce qui rend leur détection difficile. Un de ces composés a pu être identifié, il s'agit du 6PPD qui provient de la classe des antiozonants (cf. **Chapitre 4.1.4**) utilisés dans l'industrie du pneumatique (Rodgers et Waddell, 2005b). Rodgers *et al.* (Rodgers *et al.*, 2004) présentent la composition générale des bandes de roulement. Les antioxydants et les antiozonants comptent pour 1-2 parties pour cent du mélange de caoutchouc. La quantité du système d'antidégradants est ainsi très faible dans le mélange final, ce qui peut expliquer son inhomogénéité au niveau de la taille des échantillons analysés. Une autre explication possible est que les antidégradants, dont les antiozonants font partie, doivent pouvoir migrer à la surface du caoutchouc afin de le protéger. Cette migration peut ainsi expliquer une inhomogénéité de ces composés au niveau de la taille des échantillons analysés. En raison de cette inhomogénéité au niveau de la taille des échantillons analysés, ce composé n'est pas détecté dans chaque échantillon. Aucun composé après 28.00 min. n'a été mis en évidence au niveau de répliques des échantillons de la circonférence de la bande de roulement. Les deux pneumatiques utilisés à cette fin sont différents de ceux utilisés pour l'évaluation de l'intravariabilité au niveau de la largeur de la bande de roulement pouvant expliquer cette différence.

En raison des différences mises en évidence, la sélection des composés a été restreinte à des composés présentant un temps de rétention inférieur à 28.00 min. Les écarts-types relatifs de chacun des composés sélectionnés ont été calculés sur l'ensemble des répliques afin d'évaluer semi-quantitativement la variabilité de l'abondance relative de ces composés au sein de chacune des bandes de roulement.

Tous les pneumatiques testés au niveau de la largeur de la bande de roulement, excepté le pneumatique N°8, présentent des valeurs d'écart-type relatif inférieures au seuil de répétabilité respectifs (données normalisées ou prétraitées) si les composés N°44 (aniline) et N°86 (inconnu 25.25) sont écartés de la sélection. Les huitante-quatre composés restants sont donc répétables. Les bandes de roulement de ces pneumatiques, excepté le pneumatique N°8, sont ainsi jugées homogènes dans leur largeur, au niveau de la taille des échantillons considérée, en ce qui concerne les huitante-quatre composés. Ces neuf pneumatiques présentent une faible intravariabilité au niveau des composés considérés.

La bande de roulement du pneumatique N°8 a présenté une valeur d'écart-type relatif pour le composé N°49 (DL-limonène) plusieurs fois supérieure aux autres pneumatiques testés. Ce pneumatique présente également la plus haute valeur d'écart-type relatif pour le composé N°3 (isoprène). Pour rappel, l'isoprène et le DL-limonène sont respectivement le monomère et le dimère du polyisoprène (cf. **Chapitre 7.4.3.1**). Ces observations suggèrent que le polyisoprène contenu dans la bande de roulement de ce pneumatique n'est pas réparti de manière homogène au niveau de la taille des échantillons analysés. Il est toutefois à relever que cette inhomogénéité a été mise en évidence au sein de chaque échantillon prélevé. L'inhomogénéité relevée est donc régulière au sein de la largeur de la bande de roulement. Autrement dit, les différences relevées entre les diverses lignes de sculptures de la bande de roulement existent également au sein d'une même ligne de sculpture. Ce pneumatique présente ainsi une plus grande intravariabilité que les autres pneumatiques testés mais cette variabilité peut être valablement couverte à l'aide de plusieurs répliques d'un seul échantillon. En dépit de cette différence, les dix pneumatiques considérés ont montré une intravariabilité similaire qui ne semble pas dépendre de la marque et du modèle du pneumatique.

Les deux pneumatiques testés pour la circonférence de la bande de roulement présentent des valeurs d'écart-type relatif inférieures aux seuils de répétabilité respectifs (données normalisées ou prétraitées) pour tous les composés sélectionnés et ceux-ci sont donc répétables. Les bandes de roulement de ces deux pneumatiques sont ainsi jugées homogènes dans leur circonférence, au niveau de la taille des échantillons considérée, en ce qui concerne

les composés sélectionnés. Ces deux pneumatiques présentent une faible intravariabilité au niveau des composés considérés.

Les résultats indiquent qu'une certaine variation, au niveau de l'abondance relative des composés sélectionnés, existe au sein de chacune des bandes de roulement testées. Cette variation a été mise en évidence entre les différents échantillons d'une même bande de roulement mais également au sein d'un même échantillon. Bien que proche, cette variation peut être plus ou moins grande suivant le pneumatique considéré. L'essentiel est de tenir compte de cette variation pour des comparaisons futures à l'aide de plusieurs répliques par bande de roulement analysée. Pour chacun des douze pneumatiques testés, la variation entre les échantillons a également été observée au sein des répliques d'un même échantillon. Par conséquent, l'analyse d'un seul échantillon par bande de roulement est jugé suffisante pour représenter la variation de l'abondance relative des composés sélectionnés au sein d'une même bande de roulement. Il est toutefois important que l'échantillon soit analysé à plusieurs reprises.

Certains composés ne sont pas répétables et ne sont donc potentiellement pas de bons candidats pour les comparaisons futures entre pneumatiques de sources différentes. Toutefois, avant d'écarter ces composés pour lesdites comparaisons, il est nécessaire d'évaluer leur variation entre pneumatiques de sources différentes (évaluation de *l'intervariabilité*). Si ces composés présentent une *intervariabilité* plus grande que *l'intravariabilité*, ils pourront se révéler utiles pour différencier des pneumatiques de sources différentes malgré leur grande variation au sein d'un même pneumatique.

9 Evaluation de l'intervariabilité des pneumatiques

9.1 Introduction

L'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement a montré que celle-ci était faible pour les pneumatiques testés au chapitre précédent. Il convient maintenant d'évaluer la variabilité entre pneumatiques de sources différentes. Seuls les dix pneumatiques ayant servi à l'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement au niveau de sa largeur sont considérés dans ce chapitre car il s'agit des pneumatiques ayant servi à la production de traces. Cette variabilité entre sources différentes est définie comme *l'intervariabilité*. Par sources différentes, il faut comprendre ici des pneumatiques de marques *et* modèles différents. Ainsi, les deux pneumatiques de la marque Goodyear (cf. **Tableau 46** à la page 218) sont considérés comme étant de sources différentes car ils ne sont pas du même modèle.

Si cette intervariabilité est plus grande que l'intravariabilité, il est attendu de pouvoir différencier statistiquement des pneumatiques sur la base de leur profil chimique. A contrario, si l'intervariabilité est plus faible ou égale à l'intravariabilité, cette discrimination sera moindre, voire impossible. Il est important d'étudier l'intervariabilité des pneumatiques ayant servi à la production de traces avant d'analyser celles-ci. En effet, s'il n'est pas possible de différencier statistiquement ces pneumatiques, l'analyse de leurs traces sera alors caduque.

9.2 Méthodologie

9.2.1 Données utilisées

Les traitements décrits dans ce chapitre ont été appliqués aux données semi-quantitatives obtenues pour les dix pneumatiques du chapitre précédent (cf. **Tableau 46** à la page 218). Les données normalisées, ainsi que les données normalisées et prétraitées (double racine carrée), ont été utilisées. Pour simplifier la lecture de ce chapitre, la dénomination « données prétraitées » fait référence aux données normalisées et prétraitées par un traitement de double racine carrée.

9.2.2 Statistiques descriptives

Afin d'évaluer la variabilité entre les dix pneumatiques considérés, chaque pneumatique a été décrit par la moyenne des analyses effectuées sur ce pneumatique. A cette fin, les moyennes des abondances relatives de chaque composé ont été calculées sur l'ensemble des répliques d'un même pneumatique. Chaque pneumatique est ainsi décrit par huitante-six moyennes

d'abondance relative des composés considérés. Sur la base de ces moyennes, de chacun des pneumatiques, un écart-type relatif a été calculé pour chaque composé, pour évaluer l'intervariabilité. Les écarts-types relatifs de l'intervariabilité ont ensuite été comparés à ceux de l'intravariabilité de chaque pneumatique.

9.2.3 Analyse en composantes principales

Une analyse en composantes principales (ACP) a été entreprise sur l'ensemble des données des dix pneumatiques testés. Cette méthode a été utilisée pour explorer visuellement la structure des données en réduisant leur dimensionnalité et ainsi étudier la variation au sein des données.

Le principe de cette méthode est de transformer les variables initiales en un nouveau set de variables non corrélées, appelées variables latentes ou composantes principales (Wehrens, 2011). Ces composantes principales sont des combinaisons linéaires des variables initiales et sont calculées de sorte à ce que les premières composantes expliquent le maximum de la variation des variables originales (Everitt et Hothorn, 2011). Ainsi, le but est de réduire le nombre de variables initiales tout en expliquant autant de variabilité que possible avec le plus petit nombre de composantes principales (Varmuza et Filzmoser, 2009). Afin de sélectionner le nombre adéquat de composantes principales, le pourcentage de variance expliquée par chacune des composantes principales peut notamment être utilisé. Une autre façon de procéder est de retenir seulement le nombre de composantes principales permettant d'expliquer un large pourcentage de la variation au sein des données. Des pourcentages de variance cumulée de l'ordre de 70% à 90% sont généralement suggérés (Everitt et Hothorn, 2011).

Un avantage de cette méthode est la possibilité de visualiser graphiquement des données multivariées à l'aide de deux ou trois composantes principales. Cette méthode est également utilisée pour déterminer quelles variables influencent le plus les composantes principales en étudiant les coefficients des combinaisons linéaires, appelés « loadings », associés à chaque composante principale.

Dans le cas présent, chaque réplique est décrit par huitante-six variables (i.e. les abondances relatives des composés). Une analyse en composantes principales est donc souhaitable afin de réduire la dimension des données pour les explorer visuellement et ainsi étudier la variation au sein de celles-ci. Si les pneumatiques présentent une intravariabilité plus faible que

l'intervariabilité, les répliques d'un même pneumatique devraient être groupés et séparés des répliques des autres pneumatiques par les premières composantes principales.

L'analyse en composantes principales a été effectuée à l'aide du logiciel Unscrambler® X version 10.1 de chez CAMO software AS. Le **Tableau 51** résume les paramètres sélectionnés pour la production des ACP.

Centrage des données	Oui
Maximum de composantes principales	7
Algorithme	NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares)
Méthode de rotation	Aucune
Validation	Validation croisée aléatoire 20 segments 5 à 6 analyses par segment
Poids	1.0 pour chaque variable

Tableau 51 : Paramètres fixés pour l'analyse en composantes principales

9.2.4 Classification non-supervisée hiérarchique

Une classification non-supervisée hiérarchique (*hierarchical clustering*) a été entreprise sur les données afin d'explorer le groupage potentiel des répliques des pneumatiques.

Le but de la classification non-supervisée est de découvrir des groupes d'objets qui sont homogènes et séparés des autres groupes (Everitt et Hothorn, 2011). Autrement dit, les objets affectés à un groupe sont plus similaires entre eux qu'avec les objets extérieurs à ce groupe (Varmuza et Filzmoser, 2009). La répartition des objets n'est pas préalablement fournie à l'algorithme qui construit les groupes, d'où le terme « non supervisé ».

Cette méthode de classification renvoie à une agrégation hiérarchique des objets (Otto, 2007). Ceux-ci sont classés suivant leurs distances ou leurs similitudes entre eux. Il faut distinguer les méthodes d'agglomération des méthodes de division. Ces dernières sont fondées sur la séparation de l'ensemble des objets en groupes plus petits jusqu'à ce que chaque objet représente un groupe à lui seul. A contrario, les méthodes d'agglomération rassemblent les objets graduellement selon la similarité de leurs caractéristiques (Otto, 2007) pour finalement obtenir un seul groupe contenant tous les objets. Cet assemblage séquentiel est graphiquement représenté par un dendrogramme, dont la forme en arbre présente la valeur de similarité à laquelle deux groupes ont été agrégés en un seul groupe. Les méthodes d'agglomération sont les plus fréquemment utilisées (Otto, 2007; Varmuza et Filzmoser, 2009).

Les objets, dans le cas présent, sont les répliques des pneumatiques. Chaque réplique est décrit par les valeurs semi-quantitatives (i.e. les abondances relatives) des huitante-six composés

sélectionnés qui sont ainsi les caractéristiques de cet objet. Ces caractéristiques constituent le profil chimique du réplica. Le postulat suivant est ainsi utilisé : les réplicas dont le profil chimique est similaire seront affectés à un même groupe.

La classification non-supervisée fait donc appel à la notion de similarité entre les objets. Pour se prononcer sur la similarité entre deux objets, les mesures de distance peuvent être utilisées : plus la distance entre deux objets est petite, plus ceux-ci sont similaires.

Une mesure de distance générale (Otto, 2007) est la distance de Minkowski qui est définie par :

$$d_{ij} = \left[\sum_{k=1}^K |x_{ik} - x_{jk}|^p \right]^{1/p}$$

(Equation 9-1)

Où K est le nombre de variables, i et j les indices pour les objets i et j .

Lorsque $p=2$, la distance Euclidienne est obtenue. Cette distance est la plus communément utilisée en classification non-supervisée (Varmuza et Filzmoser, 2009; Everitt et Hothorn, 2011). La distance Euclidienne au carré peut également être utilisée.

Lorsque $p=1$, la distance de Manhattan (ou la distance « city-block ») est obtenue. Cette distance fait référence au passage autour d'un coin de rue. Celle-ci est moins dominée par des objets éloignés étant donné qu'elle est basée sur des différences absolues plutôt que sur des différences au carré (Varmuza et Filzmoser, 2009).

Ces deux distances sont représentées sur la **Figure 124** et la **Figure 125** pour le cas de deux objets décrits par deux variables.

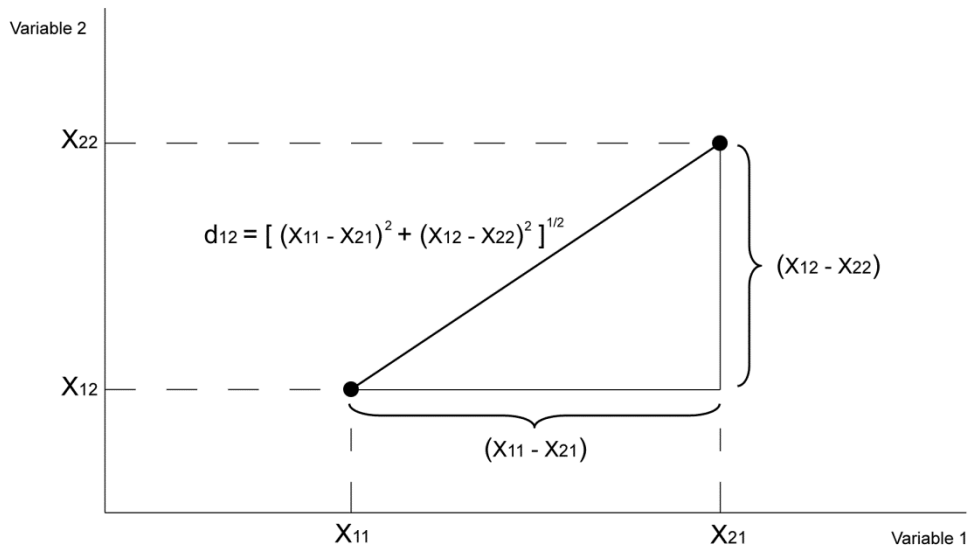


Figure 124 : Distance Euclidienne entre deux objets décrits par deux variables

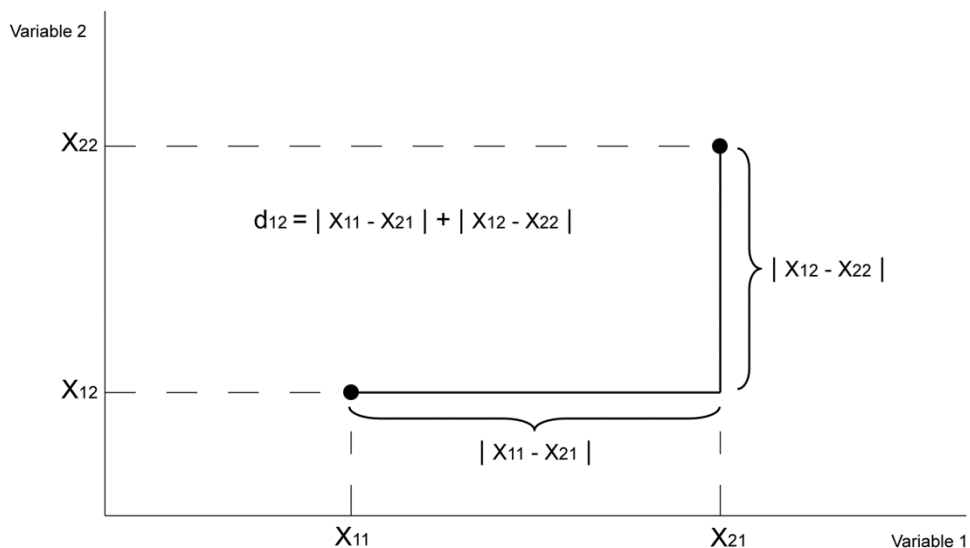


Figure 125 : Distance de Manhattan entre deux objets décrits par deux variables

Un inconvénient de ces deux mesures de distance est leur dépendance aux dimensions utilisées : les variables ayant une grande échelle auront plus d'influence sur la mesure de distance que les variables dont l'échelle est plus petite (Otto, 2007). Si cet effet n'est pas souhaité, les variables doivent préalablement être ajustées à la même échelle. Cet ajustement garantit que toutes les caractéristiques contribuent de manière équivalente au calcul de la distance (Lavine et Davidson, 2006).

Un algorithme (méthode d'agglomération) de classification hiérarchique va donc débiter par le calcul des distances entre tous les objets du jeu de données selon la mesure de similarité choisie (e.g. distance Euclidienne). Les deux objets ayant la distance entre eux la plus faible sont agrégés en un groupe. Les distances entre les objets et le nouveau groupe créé doivent être mises à jour. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour calculer la distance entre un objet et un groupe d'objets ou entre deux groupes d'objets. Certaines d'entre elles sont décrites ci-après.

Saut minimum (single linkage)

La plus petite distance entre un objet (*i*) et un groupe d'objets (*A*) est prise en considération :

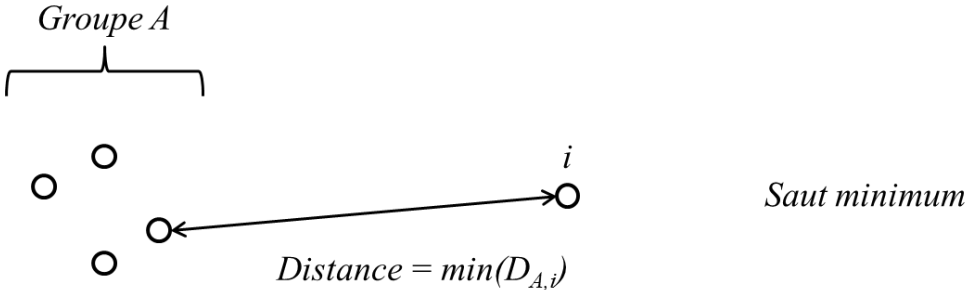


Figure 126 : Méthode du saut minimum – la plus petite distance entre un objet *i* et un groupe d'objets *A* est prise en considération

Saut maximum (complete linkage)

A l'inverse du saut minimum, la plus grande distance entre un objet (*i*) et un groupe d'objets (*A*) est prise en considération :

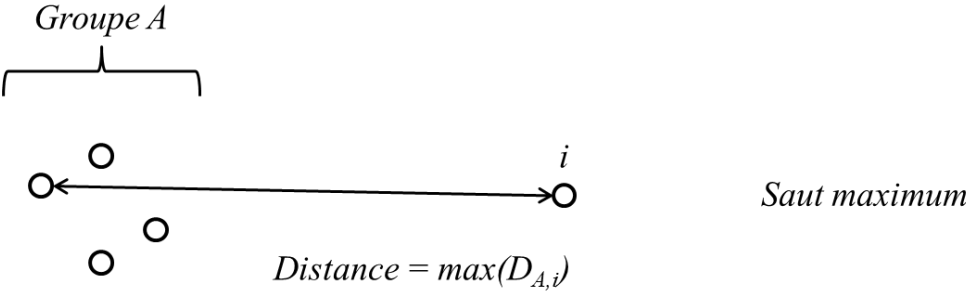


Figure 127 : Méthode du saut maximum – la plus grande distance entre un objet *i* et un groupe d'objets *A* est prise en considération

Saut moyen (average linkage)

La moyenne des distances entre un objet (i) et les objets ($j=1, 2, \dots, n_A$) appartenant à un groupe d'objets (A) est prise en considération (le groupe A étant formé de n_A objets) :

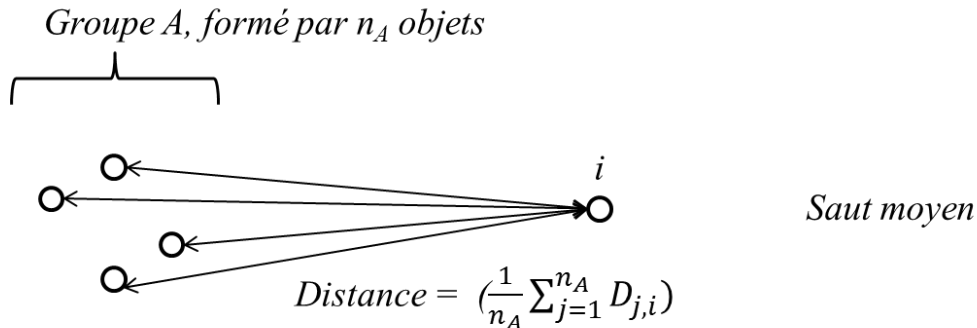


Figure 128 : Méthode du saut moyen – la moyenne des distances entre un objet i et les objets j d'un groupe d'objets A est prise en considération

Saut de Ward (Ward's method)

Avec le saut de Ward, un objet est agrégé à un groupe si la variance totale au sein de ce groupe présente l'augmentation la plus minimale. Cette augmentation est une distance pondérée au carré entre les objets et le barycentre du groupe. Le saut de Ward est couramment utilisé. En effet, cette méthode conduit, à chaque étape de groupage, à une minimisation de la décroissance de la variance entre les groupes⁴⁶. Avec le saut de Ward, la distance initiale entre les objets doit être la distance Euclidienne au carré.

Une fois les distances mises à jour selon la méthode choisie (e.g. *saut minimum*) les objets (ou groupes d'objets) présentant la distance minimale sont agrégés en un groupe. Après chaque agrégation, la mise à jour des distances est effectuée. L'algorithme poursuit jusqu'à ce que tous les objets forment un seul groupe.

L'étape finale est l'étude du dendrogramme obtenu afin de voir à quelle hauteur celui-ci doit être coupé pour former le nombre de groupes adéquat ou optimal pour les données. La définition du nombre de groupes est la difficulté principale de la classification non-supervisée (Everitt et Hothorn, 2011; Wehrens, 2011). Généralement, le nombre de groupes est connu par l'expérimentateur et le dendrogramme est coupé de sorte à former le nombre de groupes attendus. Une autre façon de procéder et de couper le dendrogramme de sorte à ce que les

⁴⁶ Tiré d'un cours de statistiques depuis le site internet : <http://www.math.univ-toulouse.fr/~besse/Wikistat/pdf/st-m-explo-classif.pdf>, visite du 18.02.2013.

groupes formés soient compatibles avec les connaissances que l'expérimentateur a des données (Wehrens, 2011). Une analyse en composantes principales préalable peut se révéler utile à cette fin. En effet, l'étude graphique des données permet de voir en combien de groupes celles-ci se séparent.

Généralement, la classification hiérarchique ne fournit pas une solution unique (Varmuza et Filzmoser, 2009). Le résultat dépend de la mesure de distance utilisée, du choix de la méthode pour la mise à jour des distances et également des données initiales (e.g. données prétraitées ou non). Les résultats risquent d'autant plus de différer lorsque les groupes présentent des superpositions (Lavine et Davidson, 2006). La méthode du *saut minimum* favorise la formation de grands groupes linéaires au lieu des groupements usuels elliptiques ou sphériques. En conséquence, les groupes mal séparés sont souvent enchaînés par cette méthode. Le *saut maximum*, quant à lui, favorise la formation de petits groupes sphériques. C'est pourquoi il est conseillé d'utiliser au moins deux algorithmes de classification différents lors de l'étude d'un ensemble de données (Lavine et Davidson, 2006). Si les dendrogrammes sont en accord, l'expérimentateur peut être plus confiant dans la partition obtenue des données. Si a contrario, les dendrogrammes présentent des groupements complètement différents, les données devraient être davantage étudiées à l'aide par exemple de l'analyse en composantes principales. En règle générale, il est recommandé d'utiliser les méthodes hiérarchiques en tandem avec l'analyse en composantes principales pour détecter des groupes de données multivariées (Lavine et Davidson, 2006; Varmuza et Filzmoser, 2009). La classification hiérarchique est un outil d'exploration des données : la validité absolue d'un dendrogramme est moins importante que les idées et suggestions acquises par l'expérimentateur sur la structure des données (Lavine et Davidson, 2006).

La classification non-supervisée a été entreprise à l'aide du logiciel Unscrambler® X version 10.1 de chez CAMO software AS sur l'entièreté des données normalisées (i.e. les huitante-six composés) puis sur l'entièreté des données prétraitées. Dans un deuxième temps, la classification non-supervisée a également été entreprise sur différentes sélections de composés ainsi que sur les composantes principales calculées lors de l'ACP.

Les méthodes suivantes ont été testées : le saut minimum, le saut maximum, le saut moyen et le saut de Ward en combinaison avec les trois mesures de similarité suivantes : la distance Euclidienne, la distance Euclidienne au carré et la distance de Manhattan (ou « city-block »). Afin d'évaluer les modèles de classification obtenus, les dendrogrammes ont été observés. Le but recherché par l'utilisation de la classification non-supervisée hiérarchique est de voir si les

réplicas d'un pneumatique peuvent être groupés et séparés des réplicas des autres pneumatiques de marques et modèles différents. Le dendrogramme a ainsi été coupé de sorte à former dix groupes étant donné que l'échantillonnage est composé de dix pneumatiques de marques et modèles différents. Les groupes formés ont ensuite été observés pour voir quels réplicas sont contenus dans chacun d'eux.

9.3 Résultats et discussion

9.3.1 Statistiques descriptives

La **Figure 129** représente les box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés, calculés au sein de chaque pneumatique (*intravariabilité*) et entre les dix pneumatiques (*intervariabilité*), sur les données normalisées.

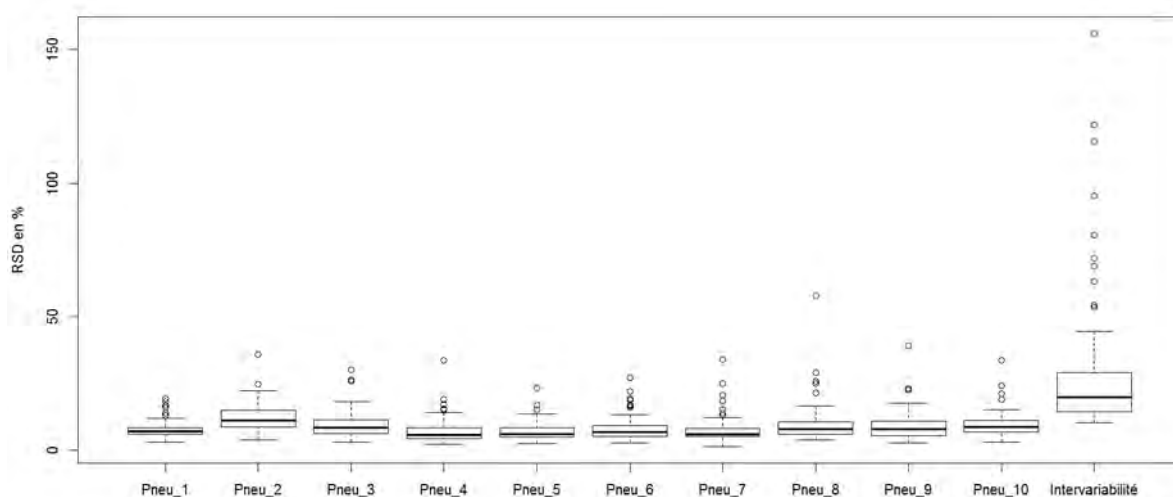


Figure 129 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données normalisées) calculés au sein de chaque pneumatique (Pneu_1 à Pneu_10) et entre les dix pneumatiques (Intervariabilité)

Le box plot de l'intervariabilité est à un niveau plus élevé que les box plots de l'intravariabilité des pneumatiques et montre une plus grande dispersion des données. Son 1^{er} quartile est à une valeur supérieure ou égale au 3^{ème} quartile de chacun des box plots des pneumatiques. Environ 75% des écarts-types relatifs de l'intervariabilité ont une valeur supérieure à 14% alors que les pneumatiques présentent environ 75% de leurs écarts-types relatifs en dessous de cette même valeur.

Ces observations montrent que l'intervariabilité de la majorité des composés considérés est plus grande que l'intravariabilité de chacun des dix pneumatiques testés. Dix valeurs aberrantes sont observables sur le box plot de l'intervariabilité. Il s'agit de composés ayant des écarts-types relatifs extrêmement élevés puisqu'ils sont supérieurs à 50%. Ces composés sont présentés dans le **Tableau 52**.

Composé N°	Nom du composé	Composé N°	Nom du composé
3	2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène)	46	Inconnu 13.10
33	Inconnu 10.10	49	(DL)-limonène (dipentène)
36	o/p-xylène (ortho ou para)	50	Inconnu 13.97
41	Benzène, 1-méthyléthyle	52	Indène ou 1-propynylbenzène
45	alpha-méthylstyrène	79	Benzène, 1,1'-(1-méthyle-1,2-éthanediyle)bis

Tableau 52 : Composés ayant une valeur élevée d'écart-type relatif à l'intervariabilité

Ces composés présentaient des écarts-types relatifs inférieurs à 29% au sein de chacun des pneumatiques, excepté le composé N°49 pour le pneumatique N°8. Toutefois, l'écart-type relatif de ce composé au sein du pneumatique N°8 est de 58% contre 156% à l'intervariabilité. Bien que ce composé ait une variation importante au niveau de son abondance relative au sein du pneumatique N°8, celui-ci varie encore plus entre les dix pneumatiques testés. Les grandes différences entre intravariabilité et intervariabilité pour ces dix composés indiquent que ceux-ci représentent potentiellement de bons candidats pour différencier les pneumatiques étudiés.

Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données prétraitées sont présentés sur la **Figure 130**.

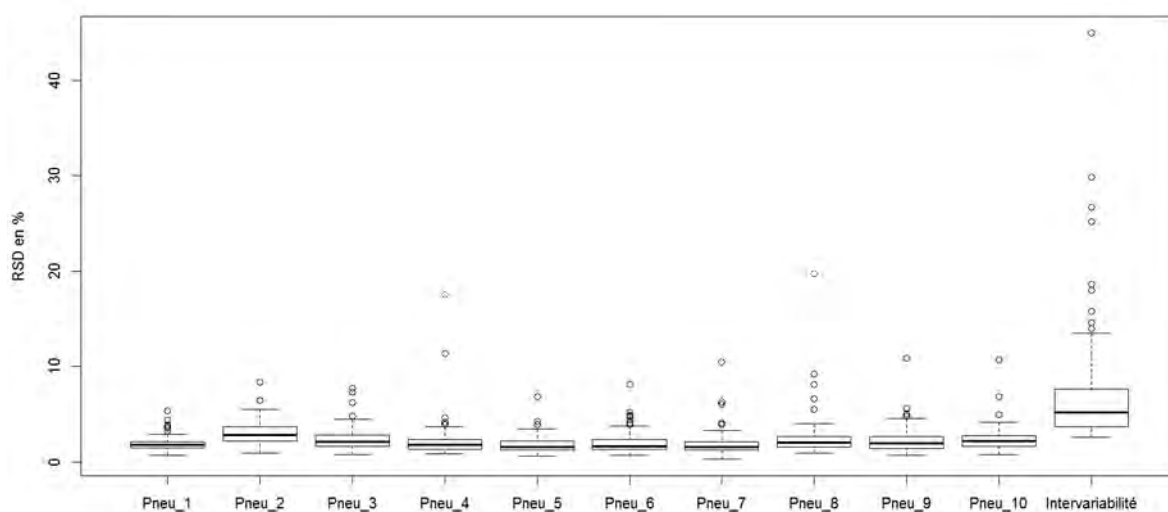


Figure 130 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données prétraitées) calculés au sein de chaque pneumatique (Pneu_1 à Pneu_10) et entre les dix pneumatiques (Intervariabilité)

Comme pour les données normalisées, le box plot de l'intervariabilité est à un niveau plus élevé que les box plots de l'intravariabilité des pneumatiques et montre une plus grande dispersion des données. Environ 75% des écarts-types relatifs de l'intervariabilité ont une valeur supérieure à 3.7% alors que les pneumatiques présentent environ 75% de leurs écarts-types relatifs en dessous de cette même valeur. Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données prétraitées ont mis en évidence les mêmes composés comme étant nettement plus

fortement variables entre les pneumatiques qu'au sein de chacun des pneumatiques. Ces observations soutiennent que le prétraitement de double racine carrée ne diminue pas la variabilité entre les échantillons de sources différentes.

9.3.2 Analyse en composantes principales

Le **Tableau 53** présente le pourcentage de variance expliquée pour chacune des composantes principales pour les données normalisées et les données prétraitées. Le pourcentage de la variance cumulée est également présenté dans ce tableau. Il s'agit de l'addition du pourcentage de la variance expliquée de la composante principale étudiée et des pourcentages de toutes les composantes principales précédentes. Les courbes de variance cumulée de la calibration et de la validation étant quasi similaires (cf. **Figure 131** et **Figure 132**), seules les valeurs de la calibration sont présentées dans le **Tableau 53**.

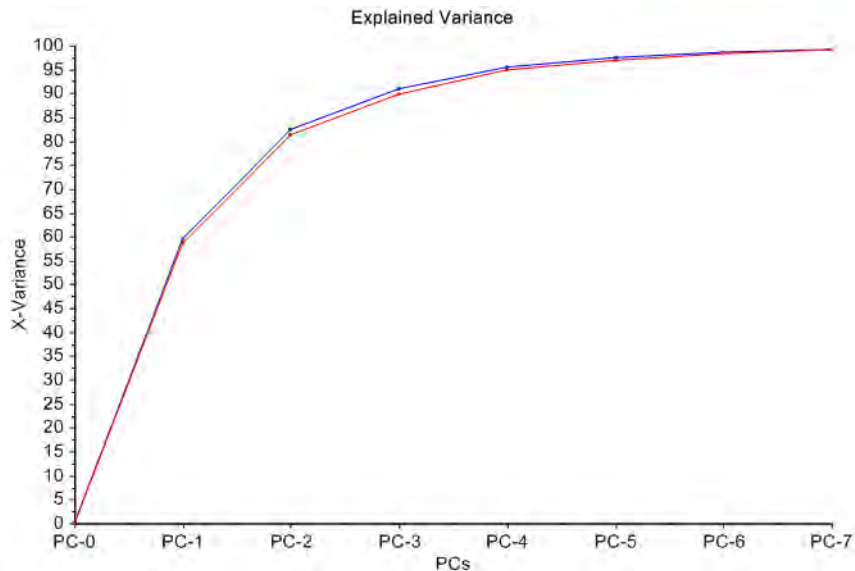


Figure 131 : Courbes de variance cumulée de la calibration (en bleu) et de la validation (en rouge) de l'ACP appliquée aux dix pneumatiques (données normalisées)

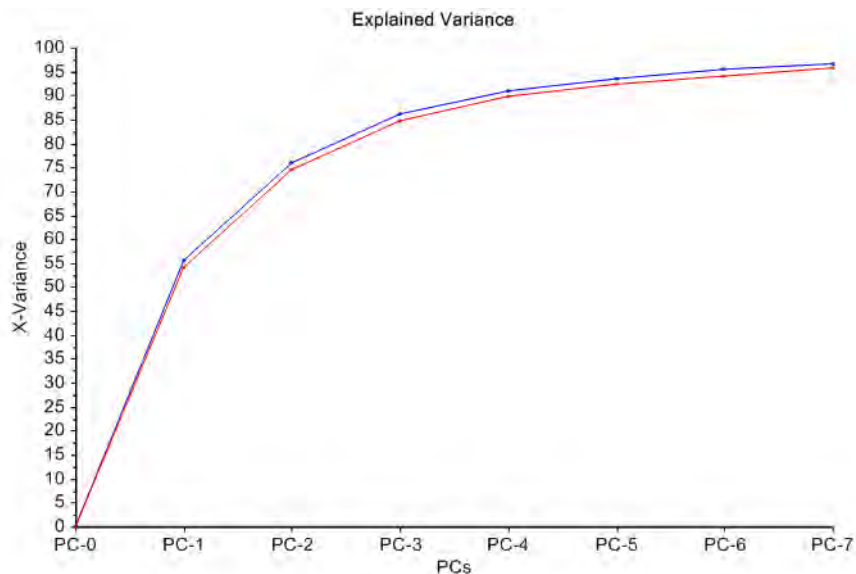


Figure 132 : Courbes de variance cumulée de la calibration (en bleu) et de la validation (en rouge) de l'ACP appliquée aux dix pneumatiques (données prétraitées)

Composante principale N°	Données normalisées		Données prétraitées	
	Variance expliquée (en %)	Variance cumulée (en %)	Variance expliquée (en %)	Variance cumulée (en %)
1	59.49	59.49	55.49	55.49
2	22.81	82.30	20.47	75.96
3	8.62	90.92	10.27	86.23
4	4.67	95.59	4.84	91.07
5	1.93	97.52	2.55	93.62
6	1.07	98.59	1.74	95.36
7	0.67	99.26	1.37	96.73

Tableau 53 : Pourcentages de variance expliquée et de variance cumulée pour les données normalisées et les données prétraitées

Il peut être relevé que l'ACP sur les données normalisées permet d'expliquer un plus grand pourcentage de la variance au sein des données avec un plus petit nombre de composantes principales que pour les données prétraitées. Les résultats entre les données normalisées et les données prétraitées sont toutefois relativement similaires. Les trois premières composantes principales des données normalisées permettent d'expliquer plus de 90% de la variance contre 86% pour les données prétraitées. Ces résultats sont jugés bons.

La **Figure 133** et la **Figure 134** présentent les scores des deux premières composantes principales calculés pour les données normalisées, respectivement les données prétraitées. Sur les deux figures, les répliques d'un même pneumatique sont de la même couleur et le nombre au-dessus de chaque réplique fait référence au numéro de son pneumatique (cf. **Tableau 46** à la page 218).

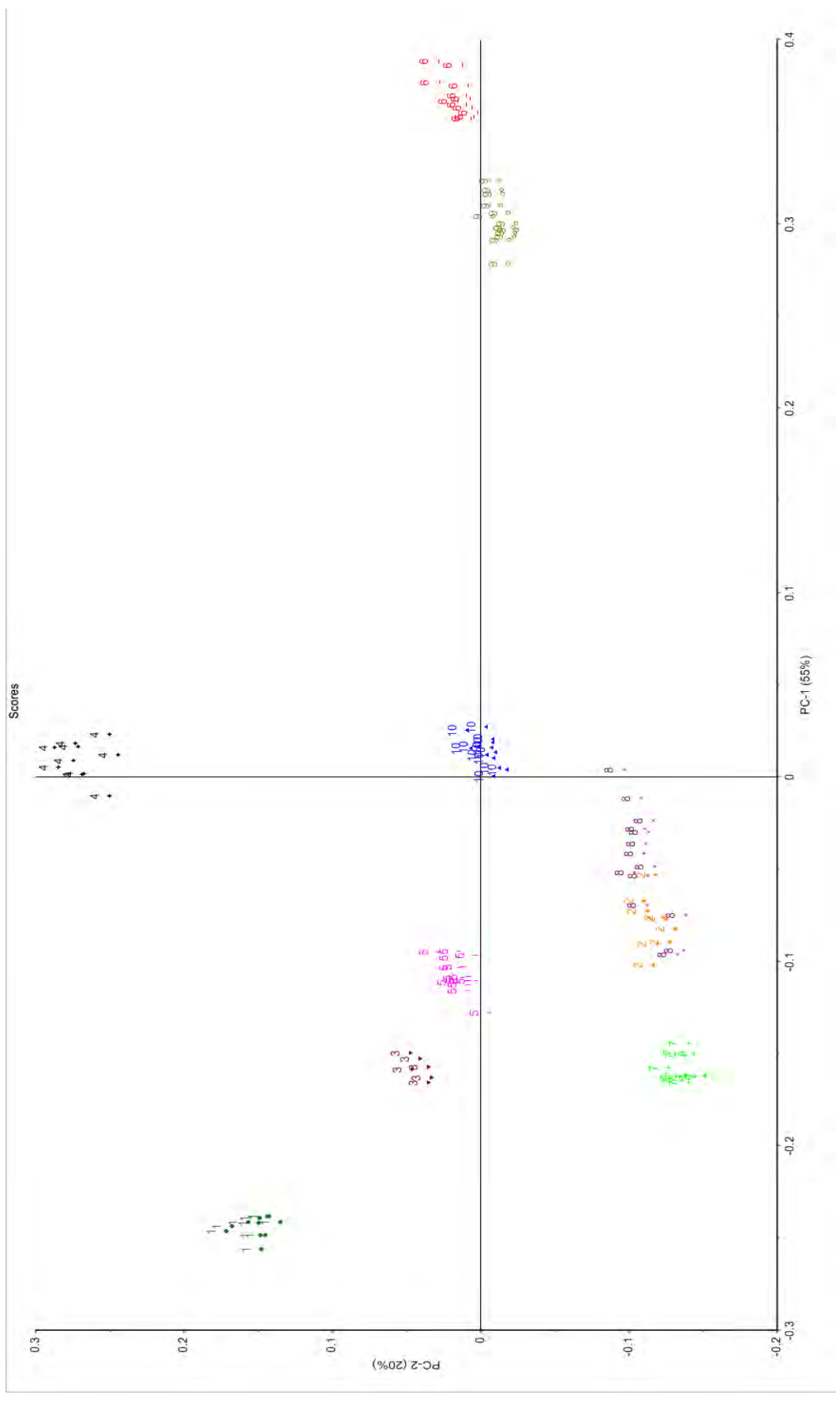


Figure 134 : Scores pour les deux premières composantes principales (données prétraitées)

Pour les données normalisées (**Figure 133**), les répliques d'un même pneumatique sont relativement proches les uns des autres et forment des groupes. Toutefois, certains groupes ne sont pas bien séparés les uns des autres, tels que ceux formés par les pneumatiques N°2, 7 et 8. Ces trois groupes présentent une superposition et sont proches du groupe du pneumatique N°10. Il est ainsi difficile, sur la base des deux premières composantes principales, de différencier ces pneumatiques. Les composantes principales N°3 et 4 ne permettent pas d'améliorer la séparation entre ces pneumatiques.

L'observation des scores pour les données prétraitées (**Figure 134**) met en évidence que les répliques d'un même pneumatique sont mieux groupés que pour les données normalisées. En d'autres termes, la dispersion des répliques au sein d'un même groupe est plus faible pour les données prétraitées que pour les données normalisées. Le traitement de double racine carrée réduit la variabilité au sein de chacun des pneumatiques. D'autre part, les groupes formés par les répliques d'un même pneumatique se distinguent mieux les uns des autres pour les données prétraitées que pour les données normalisées. Ainsi, le prétraitement appliqué réduit l'intravariabilité sans pour autant diminuer de façon péjorative l'intervariabilité. Ce résultat indique que le prétraitement améliore la discrimination des pneumatiques étudiés. Seuls les groupes formés par les pneumatiques N°2 et 8 présentent une superposition et ne sont ainsi pas différenciables sur la base des deux premières composantes principales. Ces deux groupes sont toutefois séparés par la troisième composante principale (**Figure 135**).

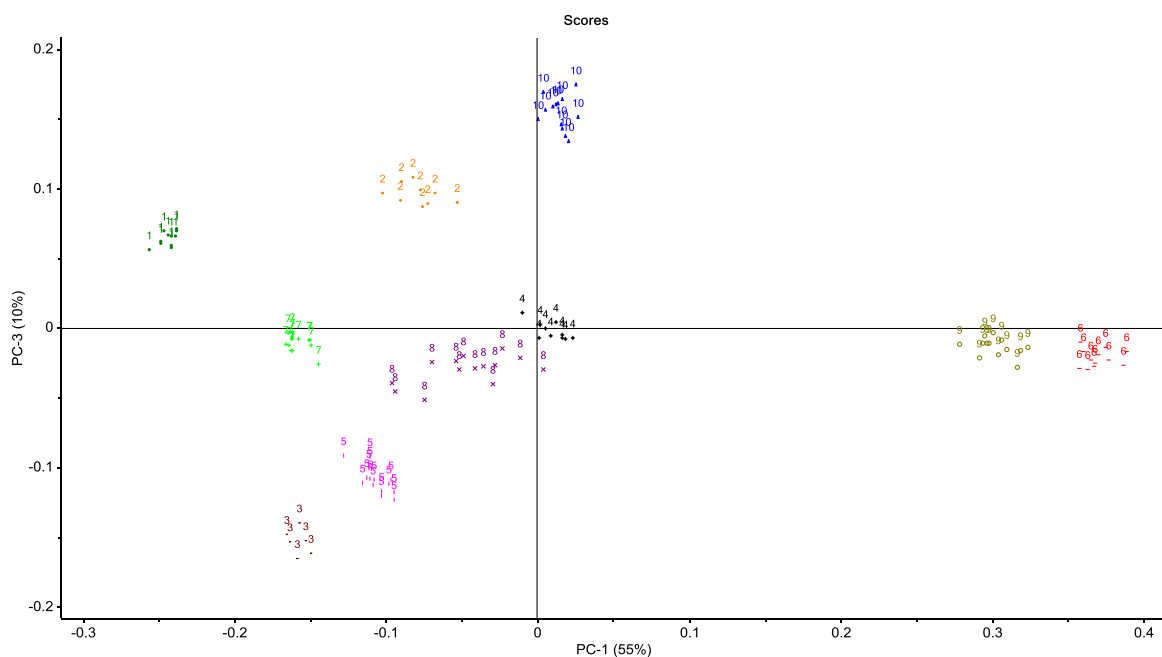


Figure 135 : Scores pour la première et la troisième composantes principales (données prétraitées)

Il est à relever que le groupe du pneumatique N°8 ne présente pas la même dispersion de ses répliquas que les autres pneumatiques. Alors que les autres pneumatiques forment des groupes relativement bien définis avec une dispersion faible de leurs répliquas, le groupe du pneumatique N°8 est plus étendu. L'observation des scores des trois premières composantes principales montre que trois répliquas de ce pneumatique se détachent des autres répliquas et pourraient former un groupe à eux seuls. L'intravariabilité du pneumatique N°8 est donc plus importante que pour les autres pneumatiques, ce qui avait déjà été relevé au **Chapitre 8**. Mais les résultats obtenus soutiennent que l'intravariabilité de chaque pneumatique est plus faible que l'intervariabilité.

L'observation des coefficients des combinaisons linéaires a permis d'identifier les composés qui ont le plus d'influence (i.e. qui contribuent le plus) pour chacune des composantes principales. Seule l'ACP des données prétraitées est considérée ici puisqu'elle a fourni de meilleurs résultats que l'ACP des données normalisées (i.e. une discrimination complète des dix pneumatiques considérés).

La **Figure 136** présente ces coefficients pour les deux premières composantes principales. Sur cette figure, les coefficients sont désignés par « var », pour variable, suivi d'un numéro qui correspond au numéro des composés sélectionnés (cf. **Tableau 49** à la page 228).

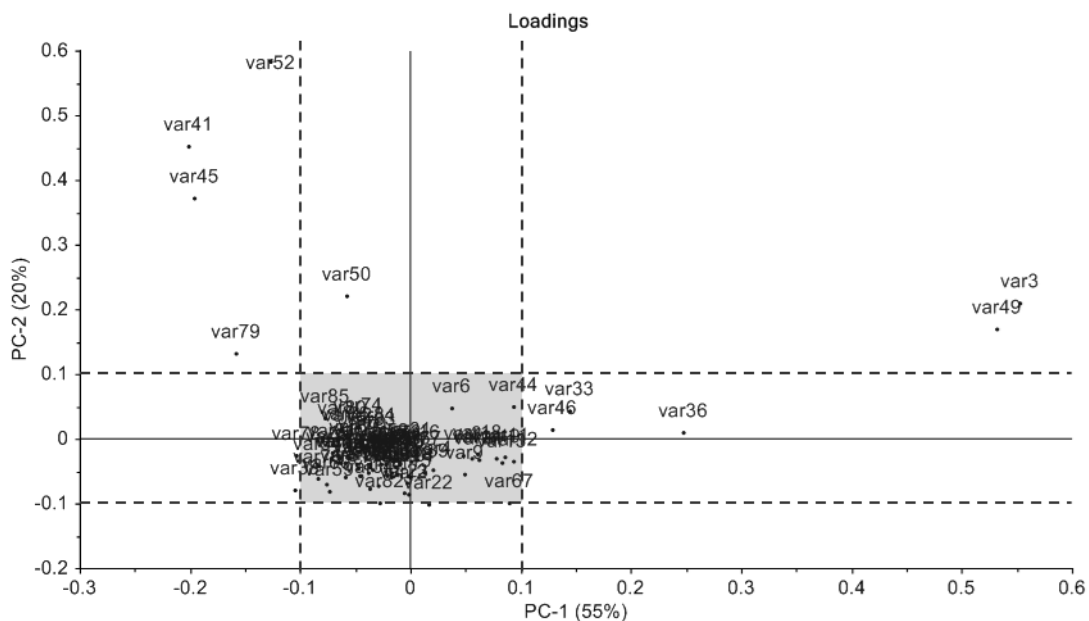


Figure 136 : Coefficients des combinaisons linéaires des deux premières composantes principales (données prétraitées)

L'observation des coefficients met en évidence que la grande majorité des composés ne contribuent que faiblement aux deux premières composantes principales. Les coefficients de ces composés ont une valeur comprise entre -0.1 et 0.1 pour les deux premières composantes

principales (zone colorée en gris sur la **Figure 136**). Ces composés varient donc dans une faible mesure au sein des données.

Les composés ayant un coefficient supérieur à 0.1 ou inférieur à -0.1 pour l'une au moins des deux premières composantes principales sont présentés dans le **Tableau 54**. Il s'agit des composés ayant une grande influence pour l'une au moins de ces deux composantes principales. Ces composés varient ainsi beaucoup au sein des données.

Composé N°	Nom du composé	Composé N°	Nom du composé
3	2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène)	46	Inconnu 13.10
22	Toluène	49	(DL)-limonène (dipentène)
33	Inconnu 10.10	50	Inconnu 13.97
36	o/p-xylène (ortho ou para)	52	Indène ou 1-propynylbenzène
38	Styrène	78	Benzène, 1,1'-(1,2-éthanediyle)bis-
41	Benzène, 1-méthyléthyle	79	Benzène, 1,1'-(1-méthyle-1,2-éthanediyle)bis
45	alpha-méthylstyrène	82	Inconnu 22.93

Tableau 54 : Composés ayant une grande influence pour les deux premières composantes principales (données prétraitées)

Les dix composés mis en évidence par leur écart-type relatif élevé à l'intervariabilité (cf. **Tableau 52**) sont contenus dans les quatorze composés du **Tableau 54**. L'avantage de l'ACP par rapport à l'étude des écarts-types relatifs est de pouvoir non seulement identifier les composés qui ont une grande influence mais également de pouvoir comprendre rapidement et facilement quels pneumatiques sont séparés suivant quels composés. Par exemple, l'isoprène (composé N°3) et le DL-limonène (composé N°49) ont montré des écarts-types relatifs élevés à l'intervariabilité. Ces composés sont ainsi de bons candidats pour différencier les pneumatiques étudiés. La valeur de l'écart-type seule ne permet toutefois pas de savoir quels pneumatiques peuvent être différenciés sur la base de ces composés. L'isoprène et le DL-limonène ont des coefficients élevés pour la première composante principale. Ainsi, deux pneumatiques éloignés l'un de l'autre par rapport à la première composante principale, devraient présenter une différence d'abondance relative pour ces deux composés. Ce qui est le cas, comme l'illustrent les pyrogrammes des pneumatiques N°1 et 6 sur la **Figure 137**. Ces deux pneumatiques ont été choisis car ils sont les plus éloignés par rapport à la première composante principale. Les six composés ayant les plus grands coefficients pour l'une ou l'autre ou les deux premières composantes principales ont été annotés sur chacun des pyrogrammes de ces deux pneumatiques.

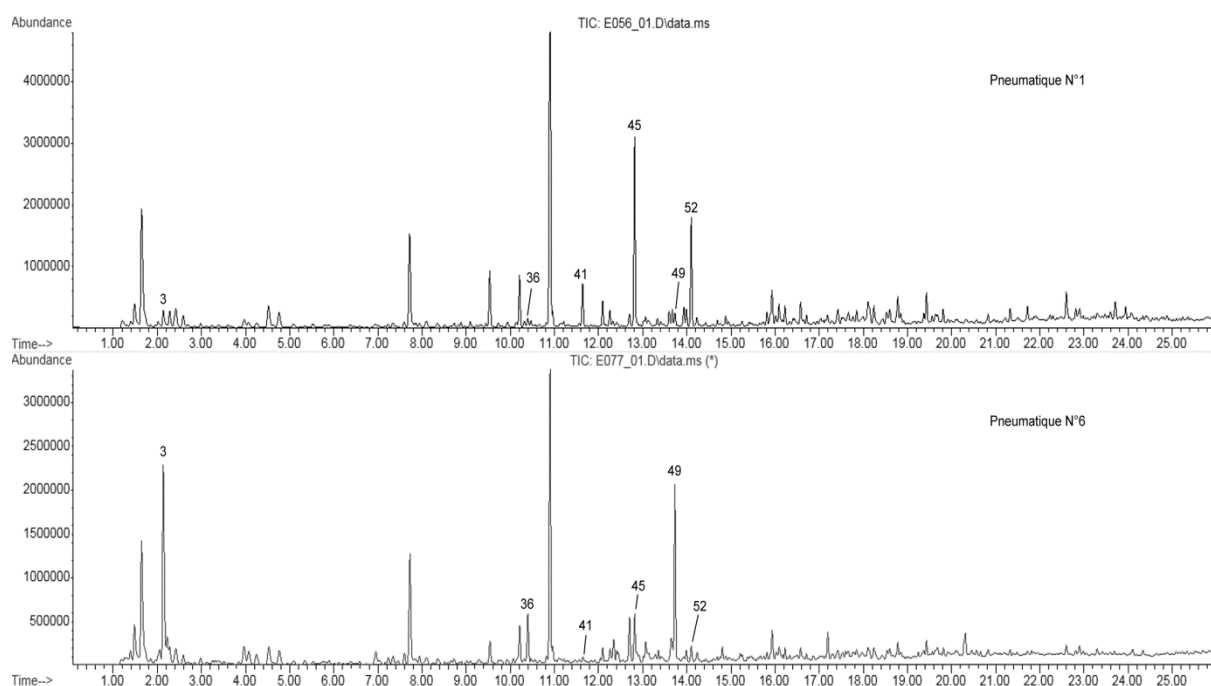


Figure 137 : Pyrogrammes du pneumatique N°1 (en haut) et du pneumatique N°6 (en bas) avec annotations des six composés contribuant le plus à l'une ou l'autre ou aux deux premières composantes principales (les nombres annotés correspondent au Tableau 54 de la page précédente)

L'observation des pyrogrammes indique que le pneumatique N°6 semble présenter une abondance d'isoprène (composé N°3), de DL-limonène (composé N°49) et de o/p-xylène (composé N°36) supérieure au pneumatique N°1. Cela est soutenu par les données semi-quantitatives (moyennes des abondances relatives calculées à l'aide de tous les réplicas de chacun des pneumatiques) résumées dans le **Tableau 55**. Les composés N°41, 45 et 52 ont des coefficients élevés principalement pour la deuxième composante principale. Les pneumatiques N°1 et 6 sont également séparés par cette composante et à nouveau des différences quant à ces trois composés peuvent être relevées sur les pyrogrammes présentés. Ces observations sont également soutenues par les valeurs disponibles dans le **Tableau 55** pour ces composés.

	Composé N°					
	3	36	41	45	49	52
Pneumatique N°1	~0.28	~0.26	~0.40	~0.49	~0.20	~0.48
Pneumatique N°6	~0.58	~0.43	~0.23	~0.35	~0.45	~0.30

Tableau 55 : Valeurs moyennes des abondances relatives des composés (données prétraitées)

L'ACP permet ainsi de visuellement identifier quels pneumatiques peuvent être différenciés les uns des autres et grâce à quels composés cette discrimination est possible.

Le fait que l'isoprène et le DL-limonène ont une grande influence sur la première composante principale peut en partie expliquer la grande dispersion des réplicas du pneumatique N°8 le

long de cette composante. En effet, il avait été observé que ce pneumatique présentait au sein de ses répliques des différences importantes au niveau de l'abondance relative de ces deux composés (cf. **Chapitre 8.5** à la page 241).

9.3.3 Classification non-supervisée hiérarchique

9.3.3.1 Modèles considérant les huitante-six composés

Les trois méthodes de groupage : saut minimum, saut maximum et saut moyen ont été testées sur les huitante-six composés des données normalisées, respectivement des données prétraitées, avec chacune des trois mesures de distance (distance Euclidienne, distance Euclidienne au carré et distance de Manhattan). La méthode du saut de Ward a également été testée mais seule la distance Euclidienne au carré est compatible avec cette méthode. Les différentes combinaisons ont conduit à la création de vingt modèles de classification non-supervisée.

Pour chaque dendrogramme présenté ci-après, les répliques appartenant à un même groupe sont colorés de la même couleur par le programme.

Données normalisées

Aucun modèle n'a pu séparer les répliques en dix groupes, chacun formé uniquement par les répliques d'un même pneumatique (i.e. *séparation complète*). En d'autres termes, certains des dix groupes formés contiennent des répliques de plusieurs pneumatiques.

Pour toutes les combinaisons testées (méthodes de groupage et mesures de distance), les pneumatiques N°6 et 9 se distinguent entre eux et du reste des pneumatiques (**Figure 138**).

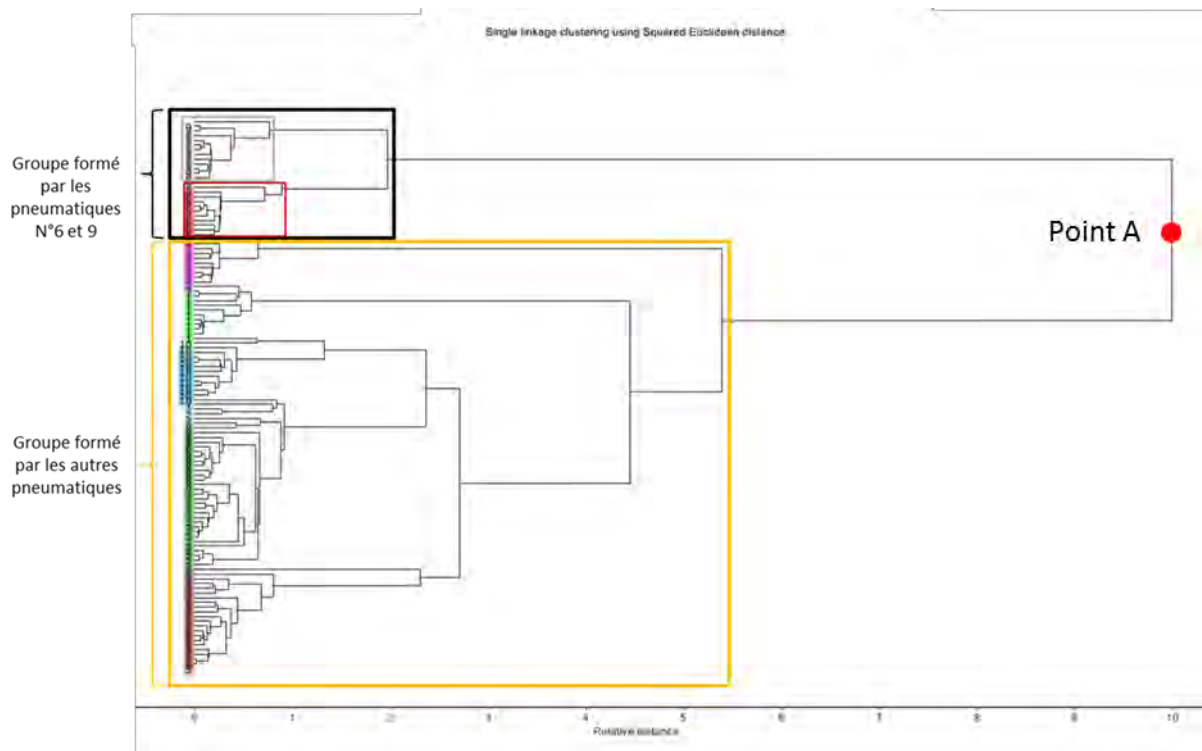


Figure 138 : Illustration de l'agrégation (au Point A) du groupe formé par les pneumatiques N°6 et 9 (encadrés en noir) et du groupe formé par les autres pneumatiques (encadrés en orange) sur le dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut minimum avec la distance Euclidienne au carré (données normalisées)

Tous les réplicas du pneumatique N°6, encadrés en rouge sur la **Figure 138**, sont agrégés en un groupe, de même pour les réplicas du pneumatique N°9 encadrés en gris clair sur la même figure. Le groupe formé par l'agrégation de ces deux groupes, encadré en noir sur la **Figure 138**, est adjoint en dernier au reste des données avec la plus grande distance relative (Point A). Ce résultat est compatible avec l'analyse en composantes principales effectuées sur les mêmes données. Celle-ci sépareit facilement ces deux pneumatiques du reste des données par la première composante principale (cf. **Figure 133**).

Pour tous les modèles, excepté ceux obtenus avec la méthode du saut maximum, la deuxième séparation la plus importante est entre le pneumatique N°4 et le groupe formé par les autres pneumatiques, à savoir les pneumatiques N°1, 2, 3, 5, 7, 8 et 10. A nouveau, ce résultat est compatible avec l'analyse en composantes principales qui sépareit bien le pneumatique N°4 des autres pneumatiques grâce à la deuxième composante principale (cf. **Figure 133**).

La méthode de groupage du saut minimum a permis d'obtenir les meilleurs résultats quelle que soit la mesure de distance utilisée. Tous les pneumatiques ont pu être séparés les uns des autres, excepté les pneumatiques N°3 et 5 qui forment un groupe et les pneumatiques N°2, 7 et 8 qui en forment un autre. Il n'a ainsi pas été possible de distinguer les pneumatiques au

sein de chacun de ces deux groupes. Toutefois, la majorité des répliques de chacun de ces pneumatiques sont agrégés ensemble avant d'être groupés avec les répliques d'un autre pneumatique comme illustré sur la **Figure 139** pour les pneumatiques N°3 et 5.

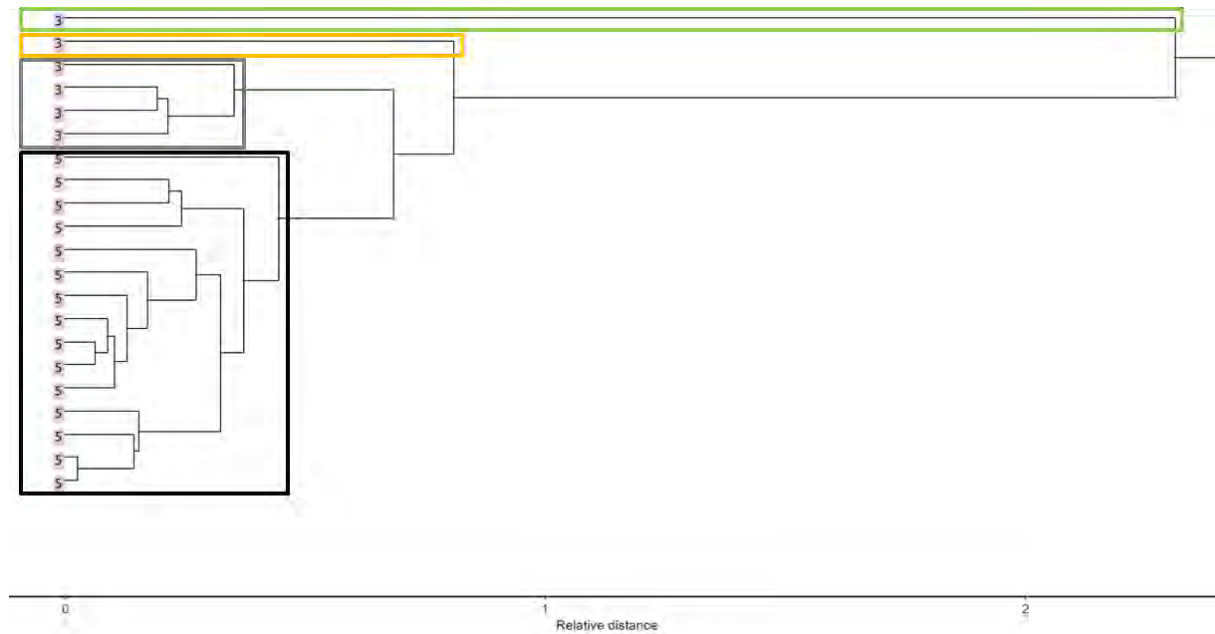


Figure 139 : Illustration de l'agrégation des répliques des pneumatiques N°3 et 5 sur une partie du dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut minimum avec la distance Euclidienne au carré (données normalisées)

Tous les répliques du pneumatique N°5 (encadrés en noir) sont agrégés ensemble avant d'être assemblés avec le groupe formé par quatre répliques du pneumatique N°3 (encadrés en gris). Les deux derniers répliques du pneumatique N°3 sont finalement assemblés au groupe formé par les pneumatiques N°3 et 5 avec une distance relative plus élevée pour le réplique encadré en vert que pour le réplique encadré en orange. La distance relative à laquelle le réplique encadré en vert (pneumatique N°3) est associé au groupe formé par les autres répliques du même pneumatique et du pneumatique N°5 est élevée. D'ailleurs, celle-ci est tellement importante que ce réplique forme un groupe à lui tout seul, pour ce modèle, si le dendrogramme est coupé de sorte à former dix groupes. Ce constat n'a toutefois pas été observé pour chaque modèle de classification. Les scores des deux premières composantes principales montrent que les pneumatiques N°3 et 5, bien que séparés, sont très proches l'un de l'autre alors que les pneumatiques N°2, 7 et 8 montrent clairement une superposition de leurs répliques. Les résultats obtenus par la classification non-supervisée sont donc compatibles avec l'ACP.

Les méthodes du saut moyen et du saut de Ward donnent des résultats quasi similaires à la méthode du saut minimum mais les répliques du pneumatique N°10 sont, pour certains modèles, compris dans le groupe des pneumatiques N°2, 7 et 8. L'ACP montre que le

pneumatique N°10 est proche des pneumatiques N°2, 7 et 8 selon les deux premières composantes principales, pouvant expliquer ce groupement. Finalement, la méthode de groupage du saut maximum a présenté les résultats les plus mauvais avec une partition des données qui a permis uniquement le groupage correcte des répliques des pneumatiques N°4, 6 et 9.

Données prétraitées

Toutes les combinaisons ont donné de meilleurs résultats que pour les données normalisées. Le prétraitement de double racine carrée, qui tend à mettre à la même échelle les variables, améliore ainsi la classification des dix pneumatiques testés.

La méthode de groupage du saut de Ward a permis une séparation complète des pneumatiques. Les dix groupes créés ne contiennent que des répliques d'un seul pneumatique (**Figure 140**). Ce résultat est compatible avec l'ACP sur les données prétraitées qui avait montré que les trois premières composantes principales permettaient la discrimination complète des dix pneumatiques (cf. **Figure 134** et **Figure 135**).

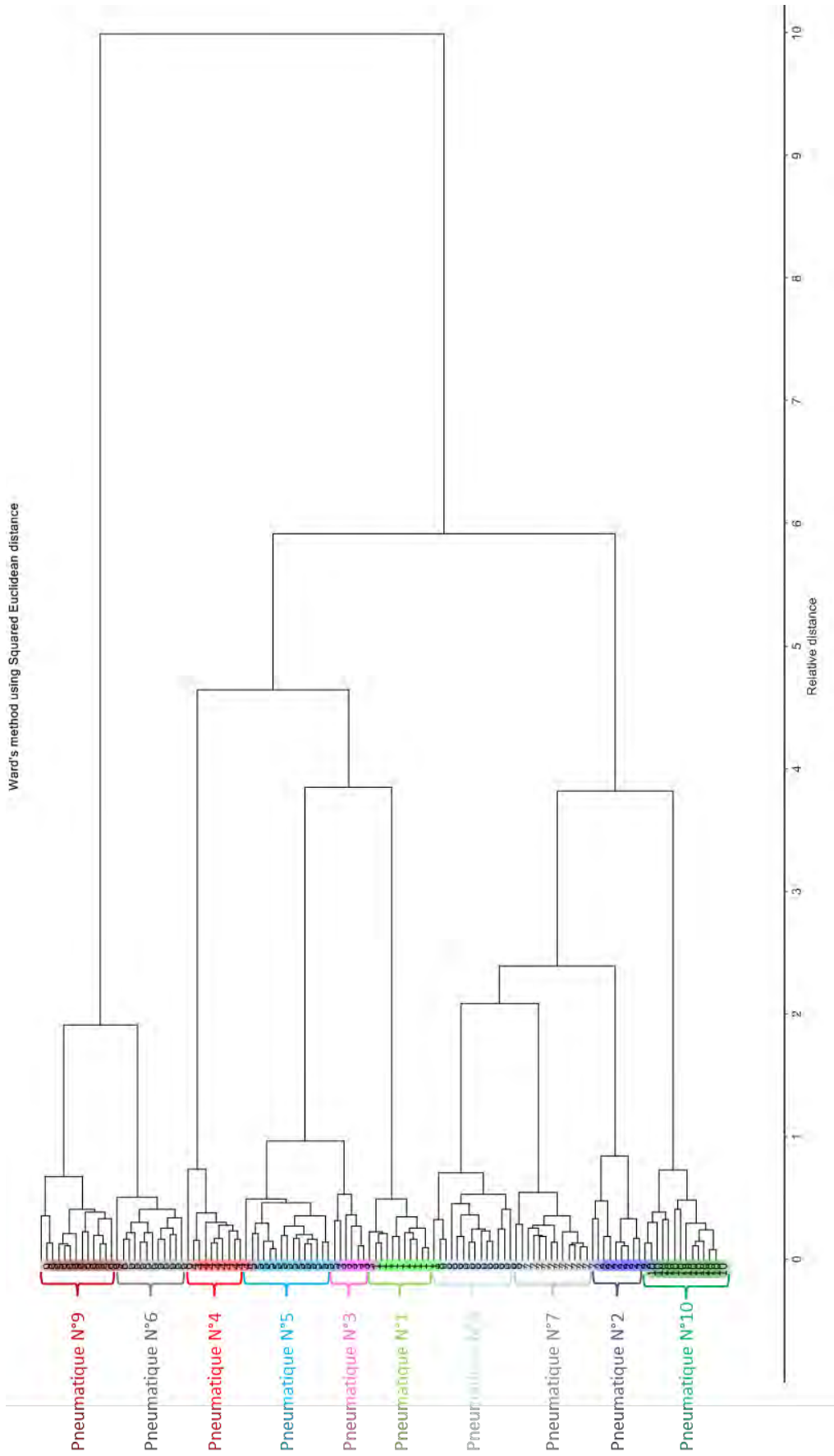


Figure 140 : Dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut de Ward avec la distance Euclidienne au carré (données prétraitées)

Les autres méthodes ont permis la séparation de tous les pneumatiques, à l'exception des pneumatiques N°3 et 5. Pour la majorité des modèles, ces deux pneumatiques présentent d'abord l'agrégation de leurs répliques respectifs puis les deux groupes sont fusionnés en un seul groupe à une distance relative faible (**Figure 141**).

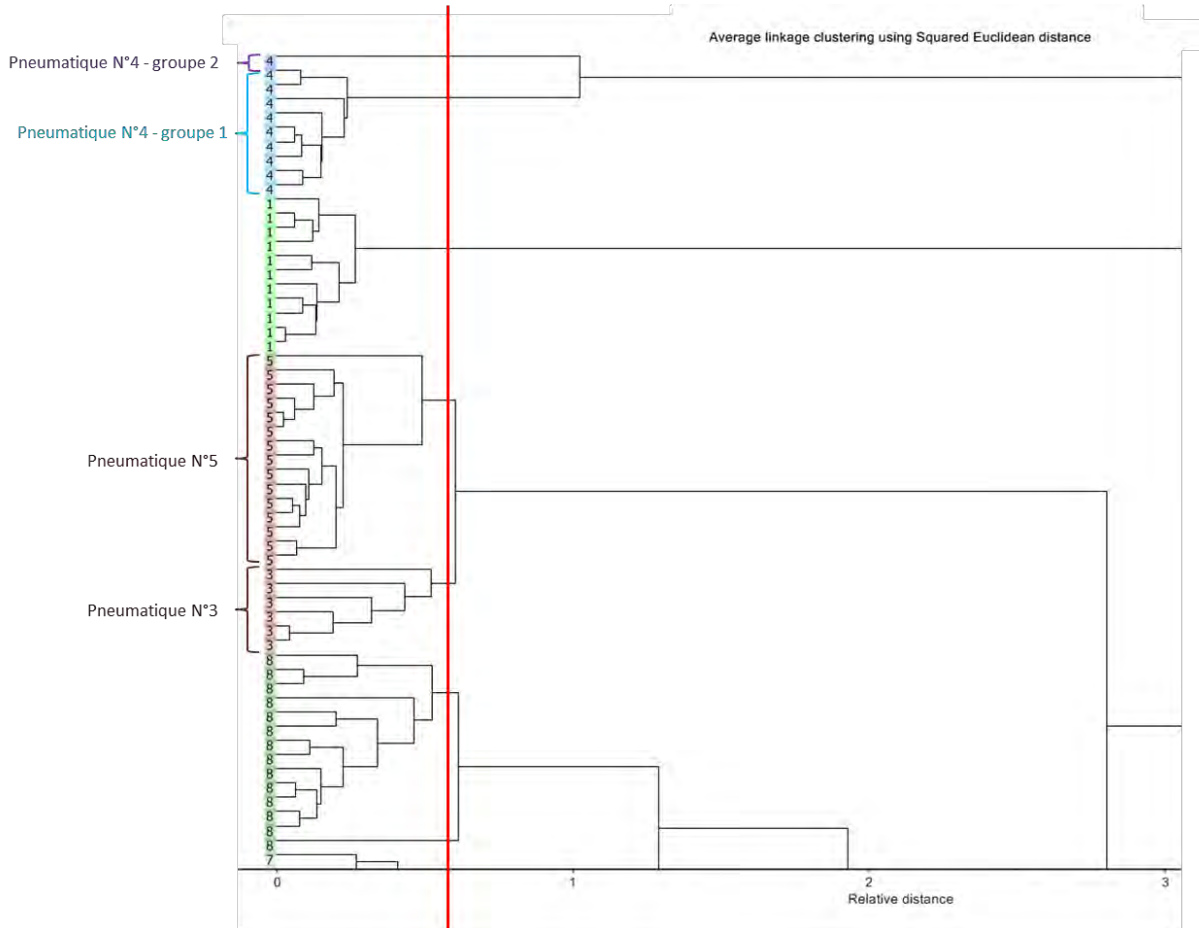


Figure 141 : Illustration de l'agrégation des répliques des pneumatiques N°3 et 5 et des deux groupes formés par le pneumatique N°4.

La droite rouge indique approximativement à quelle distance relative il faudrait couper le dendrogramme pour que les pneumatiques N°3 et 5 soient séparés (partie du dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut moyen avec la distance Euclidienne au carré sur les données prétraitées)

La similarité des caractéristiques de ces deux pneumatiques rend ainsi difficile leur séparation (qui n'a pu être réalisée qu'avec la méthode du saut de Ward). Le fait de couper le dendrogramme de sorte à former dix groupes entraîne la formation de deux groupes au sein des répliques du pneumatique N°4 (illustrés sur la **Figure 141**) pour la majorité des modèles créés. Les pneumatiques N°3 et 5 sont ainsi plus similaires entre eux qu'un des répliques du pneumatique N°4 par rapport aux autres répliques de ce même pneumatique. La droite en rouge, sur la **Figure 141**, indique approximativement à quelle hauteur de distance relative il faudrait couper le dendrogramme pour que les pneumatiques N°3 et 5 soient séparés. La césure à ce niveau entrainerait alors également la création de deux groupes au sein des

réplicas du pneumatique N°8. Ces observations illustrent le haut degré de similarité entre les pneumatiques N°3 et 5 comparé à celui rencontré au sein des réplicas de certains pneumatiques. Ce résultat est compatible avec l'ACP réalisée pour les données prétraitées. L'observation des scores des quatre premières composantes principales, représentés graphiquement par paires, a montré que les pneumatiques N°3 et 5, bien que séparés, sont toujours proches l'un de l'autre.

Les réplicas des pneumatiques N°2, 7 et 8 qui formaient un seul groupe avec les données normalisées ont pu être correctement classés en trois groupes distincts (**Figure 142**) pour tous les modèles. A nouveau, ce résultat est compatible avec l'ACP sur les données prétraitées qui a montré une bonne séparation de ces trois pneumatiques en considérant les trois premières composantes principales.

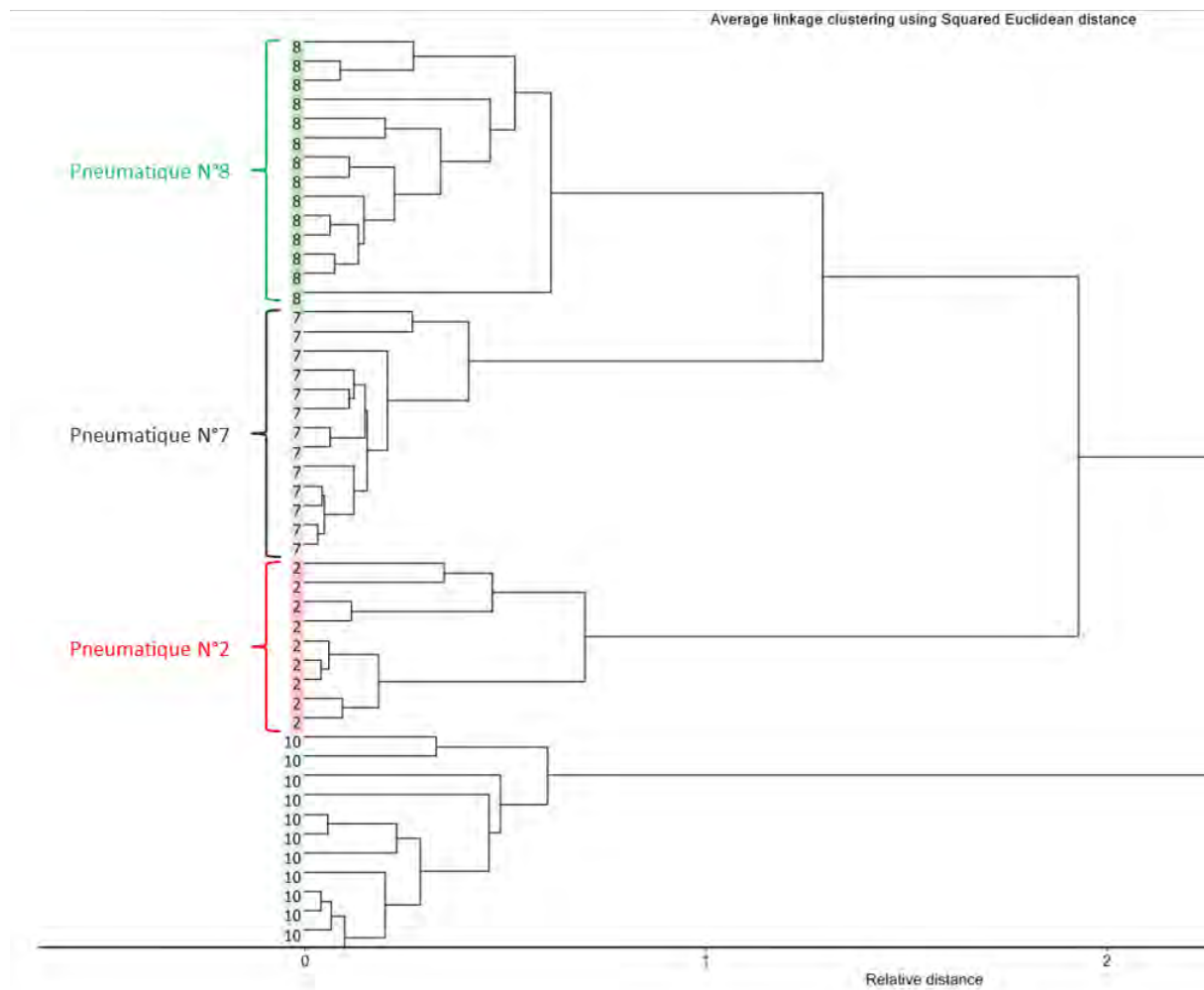


Figure 142 : Illustration de la séparation des pneumatiques N°2, 7 et 8 en trois groupes distincts (partie du dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut moyen avec la distance Euclidienne au carré sur les données prétraitées)

Comme pour les données normalisées, la méthode de groupage du saut maximum a montré les plus mauvais résultats avec les mesures de la distance Euclidienne et de la distance Euclidienne au carré. Seuls les pneumatiques N°3 et 5 ne sont pas séparés par les modèles du saut maximum. Toutefois, les répliques de ces deux pneumatiques ne forment pas deux groupes distincts qui se rejoignent à une distance relative proche. En effet, deux des répliques du pneumatique N°3 sont agrégés, à une distance relative plus élevée, au groupe déjà formé par les autres répliques de ce pneumatique et ceux du pneumatique N°5.

9.3.3.2 Modèles avec sélection de variables

Les méthodes de groupage et les mesures de distance, qui ont été appliqués à l'entièreté des données, ont été testées sur différentes sélections de variables des données prétraitées. Seules les données prétraitées sont considérées car elles ont donné de meilleurs résultats que les données normalisées. Cette démarche de sélection a été entreprise car il a été relevé lors de l'ACP qu'une grande partie des composés (variables) ne semblait pas jouer un rôle prépondérant pour le calcul des composantes principales. Ces composés ne sont ainsi peut-être pas nécessaires pour différencier les pneumatiques. Le but recherché ici est d'investiguer si des résultats similaires de classification peuvent être obtenus avec une réduction de variables. Le cas échéant, la diminution du nombre de composés à intégrer devra être considérée.

La sélection N°1 s'est basée sur les composés présentant une grande intervariabilité et une faible intravariabilité. En effet, ces composés présentent le plus grand potentiel de discrimination entre les pneumatiques testés. La sélection N°1 comporte ainsi les dix composés considérés comme des valeurs aberrantes sur le box plot des écarts-types relatifs de l'intervariabilité.

La sélection N°2 comprend les composés dont l'écart-type relatif à l'intervariabilité est supérieur au seuil de répétabilité de 7% (données prétraitées). Parmi les vingt-trois composés répondant à ce critère, trois présentent un écart-type relatif à l'intravariabilité supérieur à 7% pour plusieurs pneumatiques (composés N°44, 85 et 86). Ceux-ci ont ainsi été écartés et la sélection N°2 comporte au final vingt composés.

La sélection N°3 s'est basée sur les composés dont les coefficients des combinaisons linéaires présentent des valeurs supérieures à 0.1 ou inférieures à -0.1 pour l'une au moins des deux premières composantes de l'ACP.

Pour la sélection N°4, les trois premières composantes principales ont été choisies puisque celles-ci ont permis la séparation complète des dix pneumatiques testés et permettent d'expliquer plus de 86% de la variation au sein des données.

Le **Tableau 56** résume les sélections de variables entreprises, les numéros des composés correspondent au **Tableau 49** à la page 228. Ces quatre sélections ont conduit à la création de quarante modèles de classifications.

	Composé N°
Sélection N°1	3, 33, 36, 41, 45, 46, 49, 50, 52 et 79
Sélection N°2	3, 19, 33, 36, 41, 45, 46, 49, 50, 52, 67, 71, 72, 76, 78, 79, 80, 81, 82, 83
Sélection N°3	3, 22, 33, 36, 38, 41, 45, 46, 49, 50, 52, 78, 79 et 82
Sélection N°4	Scores des composantes principales N°1 à 3 (obtenus à l'aide des huitante-six composés)

Tableau 56 : Résumé des sélections de variables

Sélection N°1

Aucun modèle n'a permis de classifier les pneumatiques en dix groupes, chacun formé uniquement par les répliques d'un même pneumatique (i.e. *séparation complète*). Pour huit modèles sur dix, le pneumatique N°8 forme deux groupes. Trois répliques de ce pneumatique (toujours les mêmes) sont agrégés au pneumatique N°7. Les répliques du pneumatique N°7 sont pour tous les modèles d'abord agrégés en un groupe, démontrant la similarité entre les répliques de ce pneumatique. Le groupe du pneumatique N°7 est ensuite agrégé aux trois répliques du pneumatique N°8. Le reste des répliques du pneumatique N°8 forment un autre groupe à eux seuls. Celui-ci est finalement assemblé au groupe formé par les répliques du pneumatique N°7 et les trois répliques du pneumatique N°8 à une étape suivante. Une analyse en composantes principales a été effectuée sur les données de la sélection N°1 afin de voir si les résultats obtenus pour la classification non-supervisée étaient compatibles. La **Figure 143** et la **Figure 144** montrent effectivement que le pneumatique N°8 peut être séparé en deux groupes par l'ACP.

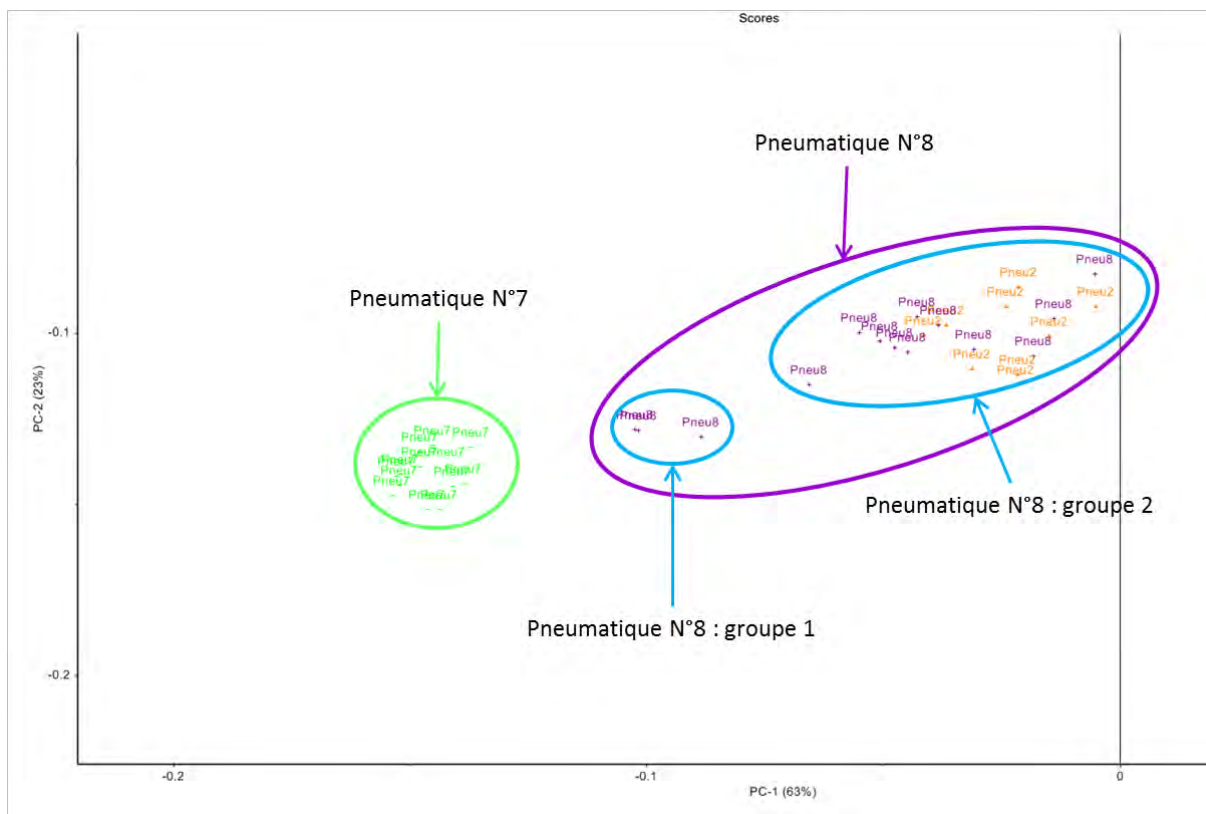


Figure 143 : Illustration des deux groupes du pneumatique N°8 formés par les scores des deux premières composantes principales (sélection N°1 des données prétraitées)

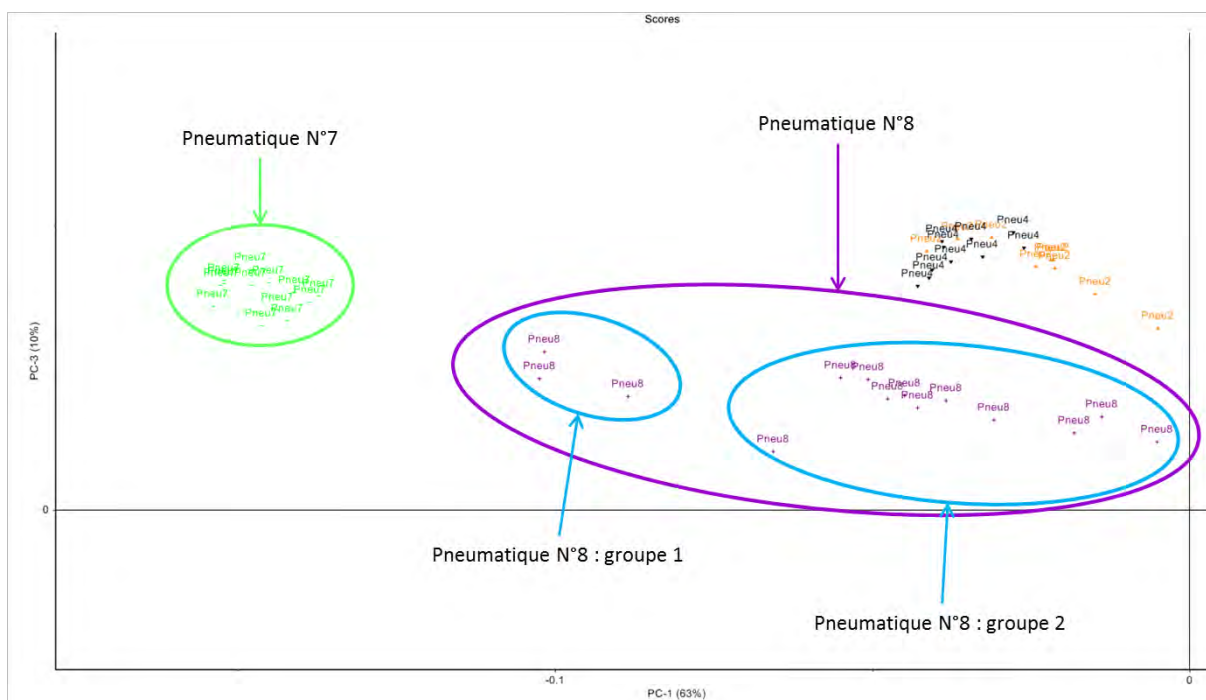


Figure 144 : Illustration des deux groupes du pneumatique N°8 formés par les scores de la première et de la troisième composantes principales (sélection N°1 des données prétraitées)

Lors de l'ACP sur l'ensemble des composés, ce pneumatique avait déjà montré la plus grande dispersion de ses répliques qui pouvaient également être séparés en deux groupes. Les trois

réplicas qui sont groupés avec le pneumatique N°7 sont ceux qui appartiennent au groupe 1 du pneumatique N°8. Ceux-ci sont plus proches du pneumatique N°7 que le groupe 2 du pneumatique N°8 selon les deux premières composantes principales. Les résultats de la classification non-supervisée sont donc compatibles avec l'ACP. Etant donné que le pneumatique N°8 présente une intravariabilité plus grande que les autres pneumatiques, ses réplicas sont plus difficiles à regrouper.

Pour les deux autres modèles, le pneumatique N°7 forme un groupe qui est agrégé à celui du pneumatique N°8 a une distance relative plus faible que les réplicas du pneumatique N°6 entre eux qui forment alors deux groupes.

Bien qu'une séparation complète n'ait pas été possible avec cette sélection de variables, les résultats sont jugés bons en tenant compte du fait que seuls dix composés sont utilisés pour classifier les pneumatiques. Les résultats obtenus montrent toutefois que d'autres composés que ceux de cette sélection jouent un rôle important pour la bonne classification des données.

Sélection N°2

Le modèle basé sur la méthode de groupage du saut de Ward avec la distance Euclidienne au carré a permis une séparation complète de tous les pneumatiques. Les dix groupes créés ne contiennent que des réplicas d'un seul pneumatique. Pour tous les autres modèles, le groupe du pneumatique N°6 et le groupe du pneumatique N°9 sont agrégés à une distance relative plus faible que la distance relative d'agrégation des réplicas des pneumatiques N°2, 3 ou 8 selon les modèles. En d'autres termes, suivant les modèles, soit le pneumatique N°2, soit le N°3, soit le N°8, forment deux groupes (chaque groupe contenant uniquement leurs réplicas). Cela indique que la similarité entre le groupe du pneumatique N°6 et le groupe du pneumatique N°9 est plus grande que pour l'ensemble des réplicas du pneumatique N°2, respectivement des pneumatiques N°3 et 8. Ce constat est illustré sur la **Figure 145** pour le cas du pneumatique N°8.

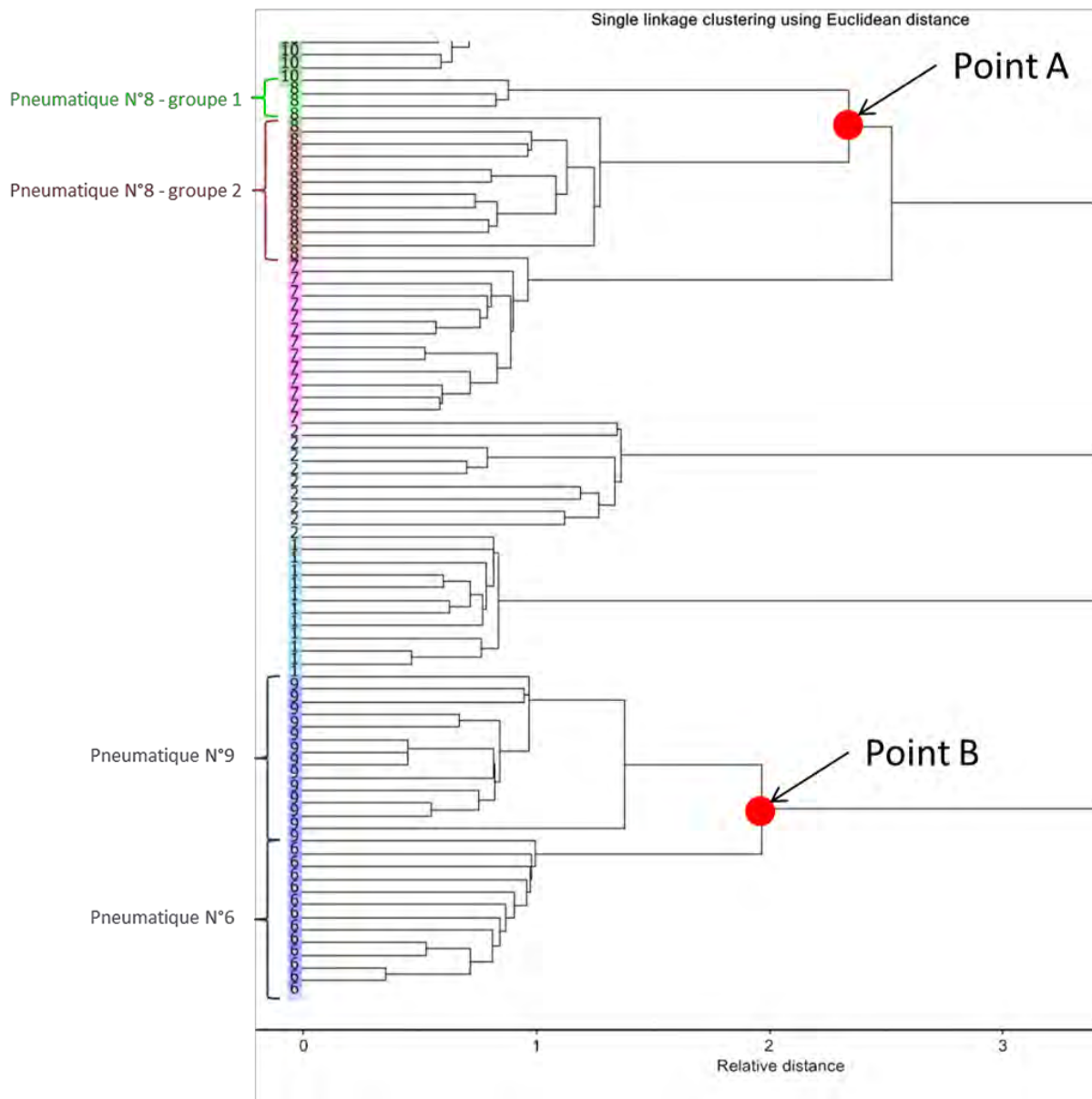


Figure 145 : Le pneumatique N°8 est séparé en deux groupes distincts qui se rejoignent à une distance relative plus élevée (Point A) que pour le groupe du pneumatique N°6 avec le groupe du pneumatique N°9 (Point B) (partie du dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut minimum avec la distance Euclidienne sur la sélection N°2)

L'ACP sur cette sélection de variables montre que les répliques de ces deux pneumatiques sont moins bien séparés que pour l'ACP sur l'ensemble des données prétraitées. Cela est particulièrement visible sur le graphique des scores de la deuxième et de la troisième composantes principales (**Figure 146** et **Figure 147**). La différence entre les profils chimiques des pneumatiques N°6 et 9 a ainsi été diminuée par cette réduction de variables. Cette diminution n'est pas souhaitable et cette sélection de variables n'est donc pas optimale.

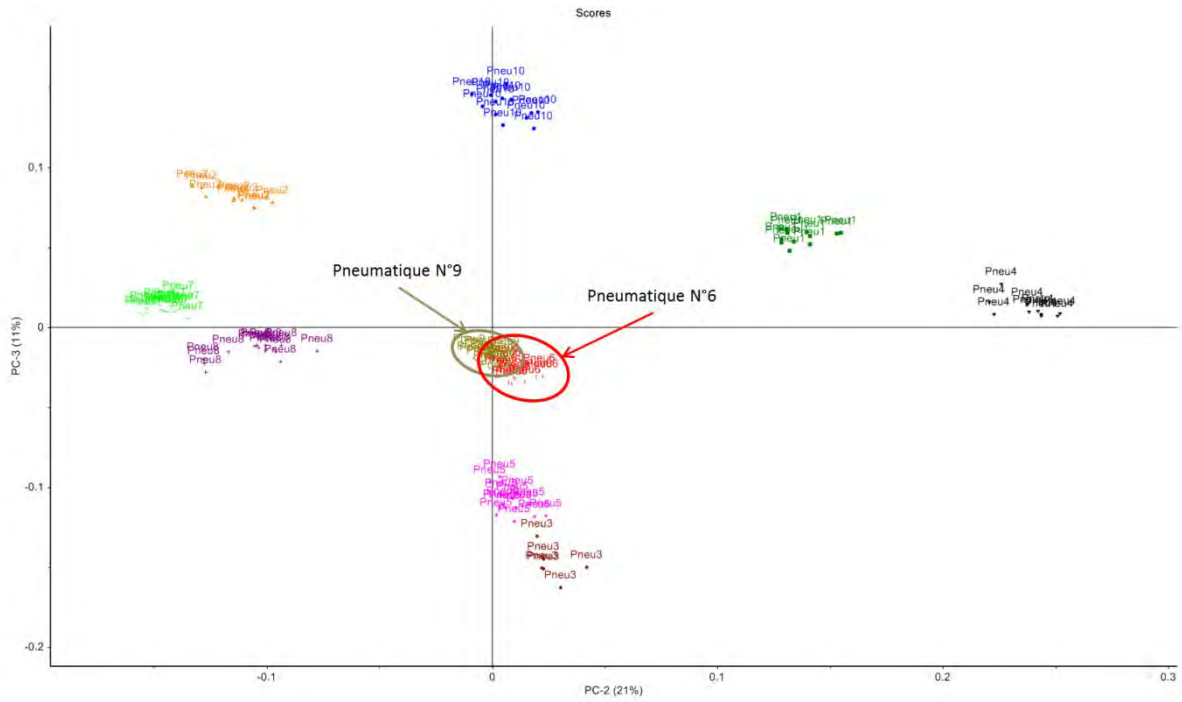


Figure 146 : Scores des répliques pour la deuxième et troisième composantes principales calculées pour la sélection N°2 des données prétraitées : le groupe du pneumatique N°6 se superposent en partie au groupe du pneumatique N°9

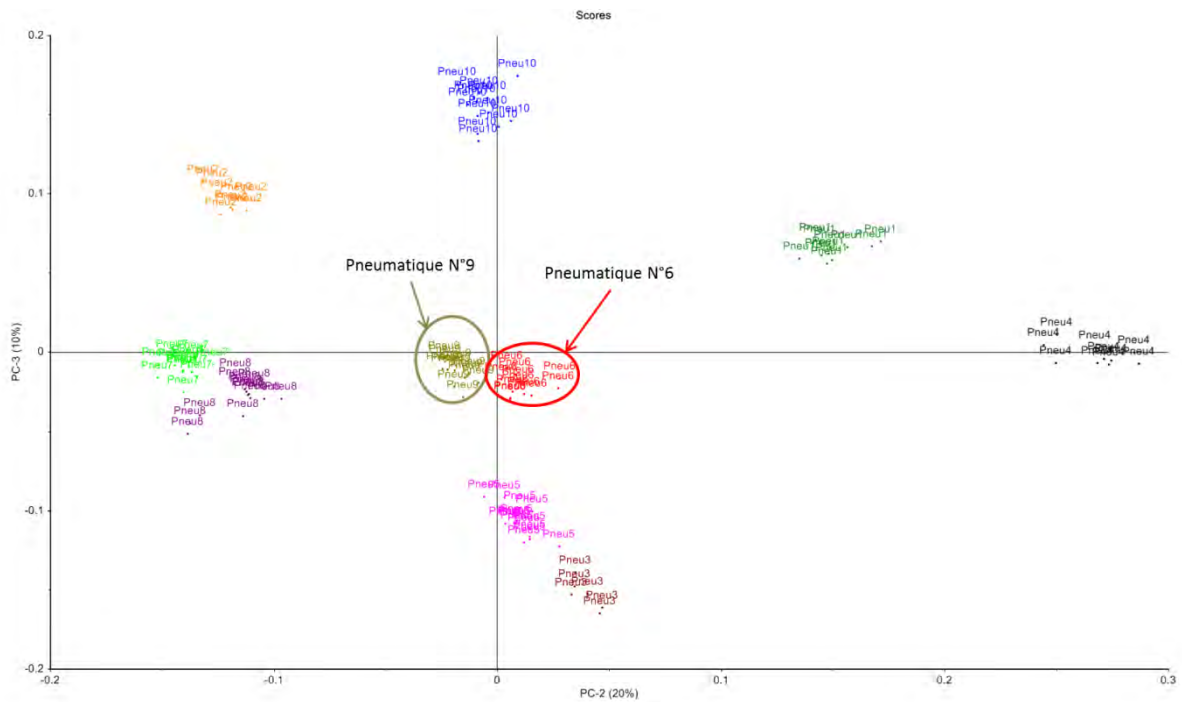


Figure 147 : Scores des répliques pour la deuxième et troisième composantes principales calculées pour l'ensemble des données prétraitées : les répliques du pneumatique N°6 et du pneumatique N°9, bien que proches, sont séparés

Sélection N°3

Une classification correcte de tous les pneumatiques a pu être obtenue avec le modèle basé sur la méthode de groupage du saut moyen avec la distance de Manhattan. Les dix groupes créés ne contiennent que des répliques d'un seul pneumatique.

Pour les autres modèles, soit le pneumatique N°8 forme deux groupes dont l'un est agrégé au pneumatique N°7 et les autres pneumatiques forment des groupes distincts ; soit le pneumatique N°8 forme deux groupes à lui seul et le groupe du pneumatique N°6 est agrégé au groupe du pneumatique N°9 à une distance relative plus faible que les deux groupes du pneumatique N°8.

Sélection N°4

Une classification correcte de tous les pneumatiques a pu être obtenue par sept modèles sur les dix créés. Cette sélection a ainsi donné les meilleurs résultats.

Pour les trois modèles n'ayant pas réussi à classier correctement tous les pneumatiques, le pneumatique N°8 a formé deux groupes distincts. Ces deux groupes sont agrégés ensemble à une distance relative plus grande que celle entre les groupes des pneumatiques N°6 et 9 ou des groupes des pneumatiques N°3 et 5.

9.4 Synthèse et conclusion

L'étude des écarts-types relatifs calculés à l'intervariabilité a permis d'identifier les composés qui varient le plus, au niveau de leur abondance relative, entre les pneumatiques étudiés. L'analyse en composantes principales a mis en évidence les mêmes composés adjoints par quelques autres. Les résultats sont donc compatibles mais l'analyse en composantes principales présente un avantage en permettant de comprendre rapidement et facilement quels pneumatiques sont séparés suivant quels composés. Ainsi, il a pu être identifié que les deux composés jouant un rôle prépondérant pour la séparation des données sont l'isoprène et le DL-limonène. Pour rappel, ces deux composés sont respectivement le monomère et le dimère du polyisoprène. Une grande partie de la variance au sein des données est ainsi expliquée par la variation de l'abondance relative de ces deux composés au sein des pneumatiques étudiés. La proportion de polyisoprène contenue dans la bande de roulement de ces pneumatiques varie d'un pneumatique à l'autre et aide fortement à la discrimination de ceux-ci.

L'analyse en composantes principales et la classification non-supervisée hiérarchique ont montré des résultats compatibles. Les constats qui peuvent être tirés à partir de ceux-ci sont ainsi renforcés. Ces deux techniques ont permis d'explorer la structure des données et de mettre en évidence la possibilité de différencier tous les pneumatiques les uns des autres sur la base de leur profil chimique (données prétraitées). Certains groupes de pneumatiques ont présenté plus de difficultés à être séparés: les pneumatiques N°3 et 5, les pneumatiques N°2, 7 et 8 et les pneumatiques N°6 et 9. Ceux-ci présentent donc entre eux un profil chimique proche. Ces pneumatiques ont toutefois pu être correctement séparés par certains modèles de classification non-supervisée hiérarchique et par l'ACP des données prétraitées. L'intravariabilité au sein de chacun des dix pneumatiques est ainsi plus faible que l'intervariabilité et cette dernière est assez importante pour discriminer tous les pneumatiques. Même si l'ACP sur les données prétraitées explique un plus petit pourcentage de la variance au sein des données que l'ACP sur les données normalisées, les données prétraitées ont permis une meilleure séparation des pneumatiques. Les résultats obtenus démontrent l'influence positive du prétraitement de double racine carrée sur la discrimination des pneumatiques.

Les sélections de variables N°1 à 4 ont montré des résultats de classification hiérarchique jugés bons même si aucun modèle pour la sélection N°1 n'a permis la séparation complète des dix pneumatiques. Cette sélection ne comportait que dix composés et l'abondance relative de ceux-ci ne varient ainsi pas assez entre certains pneumatiques testés pour permettre leur

discrimination. Les sélections N°2 et 3, qui comportent toutes deux plus de composés que la sélection N°1, ont montré de meilleurs résultats puisqu'au moins un modèle pour chacune de ces sélections a permis une séparation complète des pneumatiques. Les résultats des sélections N°2 et 3 sont équivalents à ceux obtenus pour l'entièreté des données prétraitées.

Finalement, la sélection N°4, qui est composée des scores des trois premières composantes principales, a donné les meilleurs résultats. Avec cette sélection, sept modèles de classification hiérarchique sur les dix créés ont permis la séparation complète des dix pneumatiques. Ces résultats sont également meilleurs que ceux obtenus avec l'entièreté des données prétraitées. Une explication possible provient de la dimension des variables utilisées et du nombre de variables mises en jeu pour le calcul des distances. Pour les données prétraitées, les variables ne sont pas à la même échelle même si le prétraitement de double racine carrée tend à le faire. Or, les méthodes de distance utilisées sont dépendantes des dimensions des variables. Les variables ayant une grande échelle ont donc plus d'influence sur la mesure de distance que celles de plus petite échelle mais ne sont pas forcément celles qui contribuent le plus à la discrimination. D'autre part, comme les huitante-six composés sont impliqués dans le calcul de distance, ceux d'entre eux qui sont importants pour la discrimination sont noyés par la masse des autres composés. En d'autres termes, les composés dont l'abondance relative varie peu entre les pneumatiques vont, par leur nombre, augmenter la similarité entre les répliques des pneumatiques qui diffèrent au niveau de l'abondance relative de quelques composés. L'effet de dimension des variables ainsi que le nombre de variables impliquées dans le calcul des distances peuvent ainsi péjorer la séparation des pneumatiques. Ce problème est résolu par le choix de la sélection N°4 puisque les combinaisons linéaires des composantes principales ont été calculées sur les données prétraitées centrées et réduites. C'est-à-dire que chaque variable a été centrée par sa moyenne et réduite par son écart-type relatif. Les variables sont ainsi mises à la même échelle avant d'être utilisées pour le calcul des composantes principales. Les composés ayant un coefficient élevé sont ceux qui jouent un rôle important pour expliquer la variation au sein des données. D'autre part, seules trois variables sont impliquées dans les calculs de distance puisque seuls les scores des trois premières composantes principales ont été pris en compte.

Etant donné les résultats obtenus pour les différentes sélections, tous les composés semblent nécessaires pour différencier les pneumatiques. Il est toutefois primordial que ceux-ci aient un poids différent sur le calcul des distances en fonction de leur variabilité au sein de données.

Plus un composé varie à l'intervariabilité, plus celui-ci doit avoir de l'influence sur le calcul des distances. Cela est possible grâce à l'emploi des scores des composantes principales.

Une différenciation de tous les pneumatiques retenus dans le cadre de cette étude a pu être réalisée avec succès, au moyen de méthodes statistiques, sur la base de leur profil chimique. Il est donc envisageable de procéder à l'analyse des traces déposées par ces pneumatiques dans le but d'évaluer si le profil chimique d'une trace est statistiquement différenciable ou non-différenciable du profil chimique du pneumatique à sa source.

L'échantillonnage était composé de dix pneumatiques de marques et modèles différents. Les résultats obtenus soutiennent ainsi que des pneumatiques de marques et modèles différents peuvent être statistiquement différenciés sur la base de leur profil chimique. Toutefois, seuls deux pneumatiques de la même marque mais de modèles différents ont été étudiés. Il sera ainsi nécessaire d'étudier un échantillonnage plus grand de pneumatiques de même marque mais de modèles différents pour appuyer ce constat.

10 Les traces de pneumatiques

10.1 Introduction

La possibilité de différencier statistiquement des pneumatiques sur la base de leur profil chimique ayant été démontrée au chapitre précédent, il convient de procéder à l'analyse de traces de pneumatiques. Dans un premier temps, le but consiste à évaluer la variabilité au sein de chaque trace et de la comparer à l'intravariabilité des pneumatiques. Ensuite, il s'agira d'évaluer dans quelle mesure les traces se différencient entre elles. Si cette différenciation s'avère satisfaisante, il sera pertinent de comparer le profil chimique de chaque trace avec celui du pneumatique à l'origine de la trace.

10.2 Test des méthodes de prélèvement des traces

Avant de pouvoir procéder à l'analyse chimique des traces de pneumatiques produites par abrasion, trois méthodes de prélèvements des traces de pneumatique ont été testées. La première consiste à l'emploi de microbrucelles. Sarkissian (Sarkissian, 2007) a prélevé des morceaux de gomme des traces de pneumatiques à la surface de la route avec cette technique. La deuxième méthode est l'apposition d'une bande adhésive sur la trace de pneumatique. Ding et Liu (Ding et Liu, 1989) ont utilisé cette technique pour procéder aux prélèvements des traces à l'aide d'un adhésif rigide spécialement conçu à cette fin mais dont les détails techniques ne sont pas fournis par les auteurs. La dernière méthode consiste à appliquer sur la trace une feuille de gélatine blanche.

10.2.1 Matériel et méthodologie

Les détails concernant le matériel testé pour les prélèvements des traces de pneumatiques sont donnés dans le **Tableau 57**.

Type de matériel	Détails
Microbrucelles	Dumont Pincette Nr. 4 Longueur 110 mm avec pointes de 0.08 mm d'épaisseur
Adhésif « Police »	Cellux Klebeband 760 Largeur 50 mm
Gélatine blanche	Paine-Glutz Schuhspurenfolien Largeur 12.5 cm Longueur 34 cm

Tableau 57 : Détails du matériel testé pour le prélèvement des traces de pneumatiques

Les traces de freinage à échantillonner ont été réalisées en collaboration avec le Touring Club Suisse (TCS) sur une piste de l'aérodrome d'Emmen en septembre 2008. La température de l'air était de 18°C et la piste en asphalte était sèche. Pour la réalisation des traces de freinage, un break de la marque Honda, modèle Accord, équipé d'un système de freins anti-bloquants, a été utilisé. Ce véhicule était équipé de quatre pneumatiques similaires, dont les détails sont disponibles dans le **Tableau 58**.

Marque	Modèle	Made in	Taille	N°DOT
Bridgestone	ER370	Japon	225/50R17	1508

Tableau 58 : Détails des quatre pneumatiques utilisés pour tester les méthodes de prélèvement des traces de pneumatiques

Le véhicule a roulé pendant environ deux minutes en faisant des boucles sur la piste afin de chauffer les pneumatiques. Un freinage d'urgence a ensuite été effectué de 80 à 0 km/h dans une zone préalablement délimitée avec des cônes de signalisation. Une fois stoppé, le véhicule n'a pas été déplacé afin que le prélèvement des traces puisse être effectué directement derrière chacune des roues. Cette façon de procéder a été choisie pour garantir que la bonne trace de pneumatique (i.e. celle qui vient d'être déposée par le pneumatique) soit échantillonnée. Plusieurs freinages d'urgence ont été produits selon cette procédure afin que chaque méthode de prélèvement puisse être testée au minimum deux fois.

La première méthode a consisté au prélèvement de particules de la trace de pneumatique à l'aide de la microbrucelles et à déposer les particules dans une boîte en plastique. La deuxième et la troisième méthodes ont consisté à appliquer dans le sens de la longueur de la trace un morceau d'adhésif d'environ 28 cm de long, respectivement une feuille de gélatine d'environ 34 cm de long. Une fois déposé, le morceau d'adhésif ou la gélatine ont été légèrement frottés à l'aide de la main afin d'assurer que leur surface soit complètement entrée en contact avec l'asphalte. L'adhésif a ensuite été décollé et appliqué sur une feuille en plastique transparent pour garantir un bon conditionnement des particules prélevées. La feuille de gélatine comporte sa propre feuille de plastique transparent qui est réappliquée après usage pour le bon conditionnement des particules prélevées.

10.2.2 Résultats et discussion

Suite aux freinages, les traces laissées par chacun des pneumatiques étaient peu visibles sur l'asphalte. Cette visibilité était diminuée lorsque l'opérateur s'approchait de la trace car celle-ci se confondait alors avec le support. En effet, l'asphalte est une surface non parfaitement lisse de couleur sombre qui présente de nombreuses aspérités avec à sa surface de petites

particules foncées provenant notamment du bitume et des granulats. Cette difficulté de visualisation de la trace a restreint l'usage de la microbrucelles. En effet, l'utilisation de la microbrucelles nécessite que l'opérateur voie ce qu'il a l'intention de prélever. Comme il n'était pas possible de déterminer quelles particules provenaient possiblement des pneumatiques ou du support (i.e. l'asphalte), cette méthode a été jugée peu satisfaisante.

Même si la visibilité de la trace était diminuée lorsque l'opérateur s'en approchait, il était possible de définir approximativement, de loin (i.e. quelques mètres), une zone dans laquelle l'adhésif ou la gélatine devaient être appliqués. Ainsi, même si la visualisation de la trace à l'endroit du prélèvement était difficile, il a été possible de correctement échantillonner celle-ci à l'aide de l'adhésif ou de la gélatine.

L'observation à l'œil nu et au microscope (Leica M205C, grossissement 32 à 64 fois) des prélèvements effectués par bande adhésive ou gélatine a montré que cette dernière donnait de meilleurs résultats. A la surface des gélatines, de nombreuses particules foncées et allongées, de longueur inférieure à 1 mm, étaient visibles (**Figure 148**). Celles-ci présentaient un aspect rugueux et ressemblaient à de petits rouleaux de gomme.

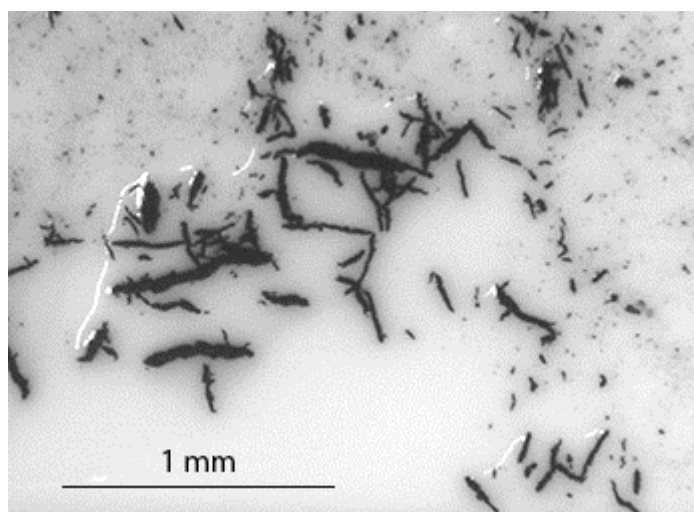


Figure 148 : Particules de pneumatique prélevées à l'aide d'une gélatine blanche à la suite d'un freinage

Ces particules n'étaient pas disposées aléatoirement sur l'entièreté de la gélatine mais présentaient une densité importante à certains endroits formant ainsi des lignes parallèles espacées les unes des autres. Bien que la qualité du dessin formé par les particules n'ait pas été évaluée, celui-ci correspondait globalement aux lignes de sculptures du pneumatique. Ce dessin n'était toutefois pas complet car la largeur de la gélatine s'est révélée trop étroite pour couvrir l'entièreté de la largeur de la trace. Ces observations ont permis de suggérer que la

gélatine dans sa longueur devait être apposée perpendiculairement à la trace pour garantir que la largeur de la trace soit entièrement couverte lors du prélèvement. La trace de pneumatique est ainsi formée par une multitude de petites particules foncées et allongées de taille inférieure à 1 mm qui ont pu être facilement prélevées par la gélatine. D'autres particules foncées de forme plus ou moins cubique ont également été observées. Celles-ci étaient moins nombreuses que les particules d'intérêt et disposées aléatoirement sur l'entièreté de la surface de la gélatine. Il s'agit de particules en contamination provenant vraisemblablement de l'asphalte lui-même mais celles-ci se distinguent aisément de celles de la trace sous microscope.

Les adhésifs ont également présenté des particules foncées et allongées ressemblant à de petits rouleaux de gomme. Toutefois, en raison de sa largeur plus faible que la gélatine (i.e. 5 cm contre 12.5 cm) et de sa transparence, la visualisation des particules et du dessin général de la trace est rendue plus difficile sur l'adhésif (même si un support de couleur blanche est ajouté pour améliorer le contraste). De plus, les particules en contamination étaient au moins aussi nombreuses que celles d'intérêt. Une explication possible est que l'adhésif présente une souplesse supérieure à la gélatine. Il pénètre ainsi plus aisément dans les aspérités de l'asphalte et récupère plus de particules de contamination.

La gélatine a également présenté un avantage sur l'adhésif au niveau de la récupération des particules d'intérêt dans le but d'une analyse. La gélatine étant plus rigide, les particules sont présentes à sa surface mais ne sont pas enrobées de gélatine. Elles sont ainsi facilement récupérables à l'aide d'une microbrucelles et ne présentent visuellement pas de contamination de gélatine à leur surface. A contrario, les particules prélevées par l'adhésif sont entièrement enrobées de la colle de celui-ci, nécessitant un lavage à l'aide d'un solvant. Les particules de la trace étant d'aspect rugueux avec de nombreuses aspérités, ce lavage de la colle pourrait être une étape difficile. De plus, il serait nécessaire de tester l'influence du solvant sur les résultats des analyses chimiques des traces de pneumatiques.

Suite aux résultats des tests menés, la méthode de prélèvement par application d'une feuille de gélatine blanche perpendiculairement à la longueur de la trace a été sélectionnée pour la suite du travail. Cette méthode permet non seulement de prélever de manière adéquate les particules de la trace de pneumatique mais également un bon conditionnement de celles-ci. De plus, la récupération de ces particules est aisée sans qu'une contamination du support n'intervienne. Ce dernier point est particulièrement important pour procéder à l'analyse de ces particules sans étape intermédiaire de nettoyage.

10.3 Production et prélèvement des traces de pneumatiques

Des freinages d'urgence ont été menés en juillet 2009 en collaboration avec le TCS afin d'engendrer des traces de pneumatique produites par l'abrasion de la bande de roulement de dix pneumatiques de marques et modèles différents. La méthode de prélèvement sélectionnée a été utilisée pour procéder à l'échantillonnage des traces ainsi produites. Le but consiste à disposer de particules de ces traces de pneumatique pour procéder à leur analyse.

10.3.1 Matériel et méthodologie

La piste d'essai en asphalte du centre technique du TCS d'Emmen a été utilisée pour effectuer les freinages d'urgence. Il s'agit d'un circuit en boucle mesurant env. 400 m. Une Opel Signum 2.2 DTI, équipée d'un système de freins anti-bloquants, a été utilisée. L'un après l'autre, chacun des dix pneumatiques présentés dans le **Tableau 59** ont été montés sur la roue avant gauche de ce véhicule pour effectuer un freinage d'urgence. Il s'agit des dix pneumatiques qui ont servi à évaluer l'intravariabilité de la bande de roulement dans sa largeur (cf. **Chapitre 8.2.1** à la page 217). Les trois autres roues étaient équipées de pneumatiques Goodyear Efficient Grip présentant les mêmes caractéristiques que le pneumatique N°1.

N° du pneumatique	Marque	Modèle	Made in	N°DOT
1	Goodyear	Efficient Grip	France	0809
2	Bridgestone Turanza	ER300	Pologne	1608
3	Goodyear	Opti Grip	Allemagne	3708
4	Dunlop	SP Fastresponse	Allemagne	1808
5	Fulda	Carat Exellero	Allemagne	2408
6	Semperit	Speed-Life	France	1808
7	Matador	Ultra Sport Hectorra 2	Slovaquie	1708
8	Avon	ZV5	Angleterre	0508
9	Mabor	Sport-Jet 2	Portugal	2108
10	Continental	Premium Contact 2	Portugal	0709

Tableau 59 : Détails des pneumatiques sélectionnés pour produire des traces

Chacun des dix pneumatiques a servi pour un freinage d'urgence suivant la même procédure, laquelle est décrite ci-après.

1) Montage du pneumatique à tester

Le pneumatique à tester a été placé sur le véhicule à la position avant gauche (**Figure 149**). Le TCS avait préalablement monté sur des jantes séparées chaque pneumatique. Cela a permis un gain de temps considérable puisqu'avant chaque test, la roue présentant le pneumatique à tester n'avait plus qu'à être fixée à la bonne position.



Figure 149 : Fixation de la roue avant gauche

2) Sélection d'une zone de la piste

Pour chaque test, une nouvelle zone de la piste a été sélectionnée et délimitée à l'aide de cônes de signalisation. Le but était de définir une zone dans laquelle le freinage d'urgence devait être effectué afin de limiter d'éventuelles contaminations dues aux précédents tests.

3) Nettoyage de la zone délimitée

Afin de limiter au maximum les contaminations dues à des freinages préalables à cette recherche, chaque zone a été minutieusement brossée à l'aide de balais. Deux personnes ont procédé à ce nettoyage en passant aux mêmes endroits afin de garantir un nettoyage optimal (**Figure 150**).



Figure 150 : Nettoyage de la zone de freinage à l'aide de balais

4) Conduite et freinage d'urgence

Le véhicule a effectué trois tours de piste à une vitesse d'environ 80 km/h afin de chauffer les pneumatiques (**Figure 151**). Une fois la distance parcourue, le véhicule a procédé à un freinage d'urgence de 80 à 0 km/h avec le système de freins anti-bloquants en fonction pour les dix tests. Le véhicule était équipé d'un système permettant d'effectuer le freinage de manière automatique, cela afin de garantir les mêmes conditions de freinage pour chacun des tests. Une fois stoppé, le véhicule demeurait en place (**Figure 152**).



Figure 151 : Véhicule lors de la phase de conduite pour chauffer les pneumatiques



Figure 152 : Véhicule stoppé après le freinage d'urgence

5) Prélèvement des traces de pneumatiques

Une feuille de gélatine blanche a été appliquée derrière la roue avant gauche (position occupée par le pneumatique testé). La feuille de plastique transparent de protection à la surface de la gélatine a été décollée afin que la gélatine puisse être mise en contact avec la trace de pneumatique. La feuille de gélatine a été apposée perpendiculairement au sens de la trace pour garantir que celle-ci soit prélevée entièrement au niveau de sa largeur

(**Figure 153**). Des annotations ont été inscrites au dos de la gélatine telles que : numéro de la trace, marque et modèle du pneumatique testé, indication de la position approximative du pneumatique par rapport à la gélatine. Une fois la feuille de gélatine décollée de l'asphalte, la feuille de plastique transparent de protection a été remise à la surface de la gélatine pour garantir un bon conditionnement des particules prélevées et éviter les contaminations postérieures (**Figure 154**).



Figure 153 : Positionnement de la feuille de gélatine pour le prélèvement de la trace de pneumatique



Figure 154 : Apposition de la feuille de plastique transparent de protection sur la gélatine

6) Prélèvement des échantillons de la bande de roulement

Une fois la roue démontée, des prélèvements de la bande de roulement ont été effectués selon la procédure décrite au **Chapitre 8.2.1**. Les prélèvements ont été découpés à l'aide d'un cutter puis conditionnés séparément dans un tube en plastique numéroté (**Figure 155**).



Figure 155 : Prélèvement des échantillons de la bande de roulement d'un pneumatique testé

7) Enregistrement et observation des traces prélevées

Les gélâtines ont été scannées avec une résolution de 600/600 dpi afin d'enregistrer les traces de pneumatiques. Les gélâtines ont ensuite été observées à l'aide d'un microscope (Leica M205C, grossissement 32 à 64 fois).

Freinage d'urgence sans système de freins anti-bloquants

Un onzième test a été mené avec les quatre pneumatiques Goodyear Efficient Grip. La procédure, qui vient d'être décrite, a été suivie mais le système de freins anti-bloquants a été déconnecté. Le but de ce onzième freinage était d'évaluer les éventuelles différences physiques entre les traces de pneumatique produites avec et sans système de freins anti-bloquants et de tester la méthode de prélèvement retenue dans diverses conditions de freinage.

10.3.2 Résultats et discussion

Pour chacun des dix tests effectués avec le système de freins anti-bloquants en fonction, une trace de pneumatique continue était visible sur la chaussée (**Figure 156**). Ce résultat diffère de la littérature (Noon, 2001) qui reporte que les véhicules équipés d'un système de freins anti-bloquants déposent des traces interrompues (cf. **Chapitre 2.4.1** à la page 33).



Figure 156 : Traces de pneumatiques continues sur la chaussée

Certaines des traces présentaient un dessin général discernable à l'œil nu. Ce dessin général était formé de lignes foncées, parallèles et espacées les unes des autres. Celles-ci correspondent aux lignes de sculptures de la bande de roulement du pneumatique à la source de la trace. Les traces ont été dénommées selon le numéro du pneumatique à leur source (cf. **Tableau 59** à la page 285).

Pour chacune des dix traces de pneumatique, un prélèvement a pu être effectué avec succès à l'aide d'une gélatine. Pour six traces (traces N°2, 3, 7, 8, 9 et 10), le dessin général était visible sur la gélatine comme l'illustre la **Figure 157** pour les traces N°3 et 8 (ces deux images ont été visualisées et retravaillées à l'aide du logiciel Adobe Photoshop version CS2 pour augmenter le contraste). Les images des autres traces sont disponibles en annexe (cf. ANNEXE III, Figures 1 à 8, pages 11-13). Pour toutes les traces où un dessin général était visible, le nombre de lignes foncées de chaque trace correspondait au nombre des lignes de

sculptures de la bande de roulement du pneumatique à la source de la trace. La bande de roulement du pneumatique N°3 est composée de quatre lignes de sculptures, respectivement cinq lignes pour le pneumatique N°8.

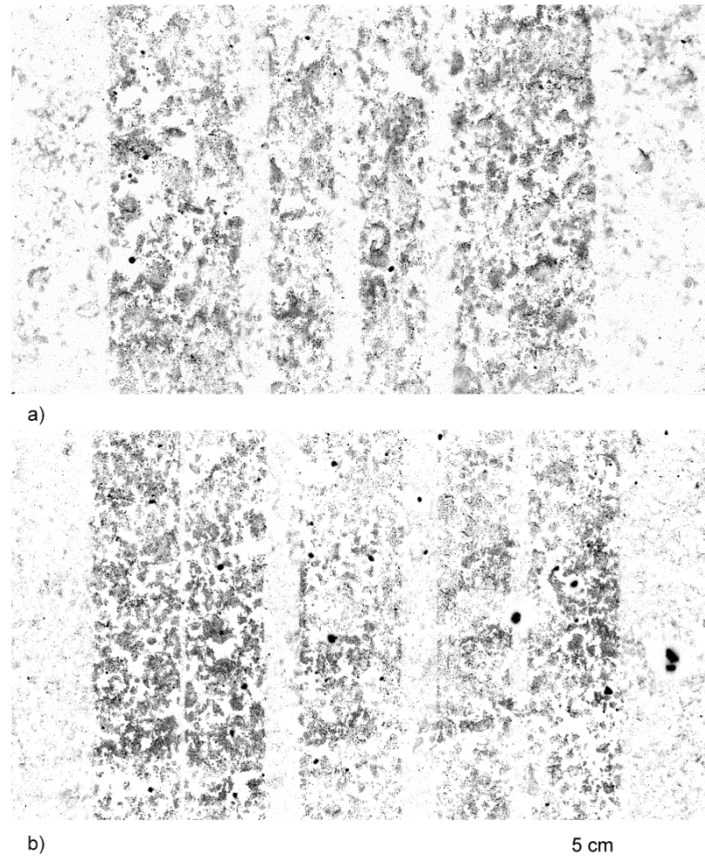
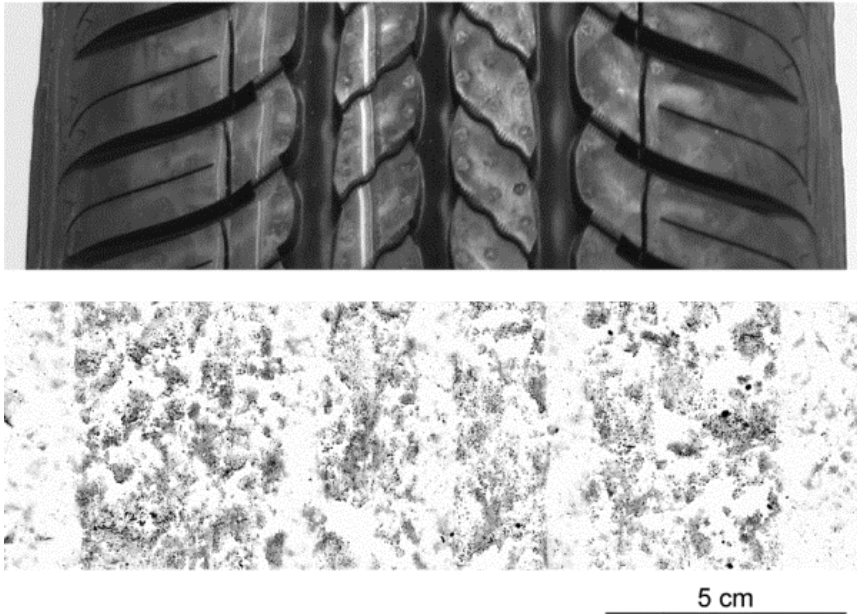


Figure 157 : Traces sur gélatine déposées par :
a) pneumatique N°3 composé de quatre lignes de sculptures
b) pneumatique N°8 composé de cinq lignes de sculptures

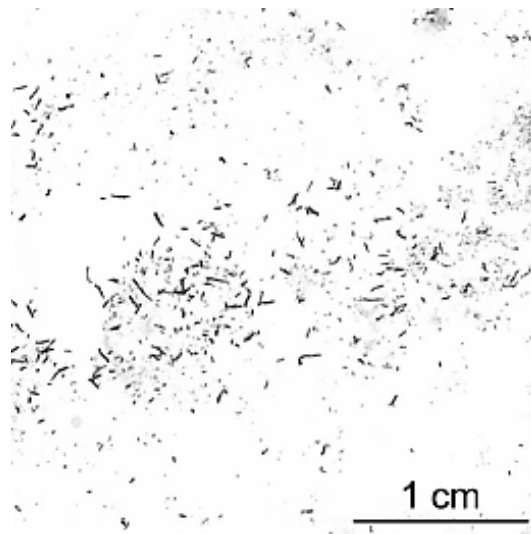
Les tailles des lignes foncées et des espacements entre celles-ci sont compatibles avec les épaisseurs des lignes de sculptures et leurs espacements respectifs (**Figure 158**) même si des différences ont été observées. Plusieurs sources peuvent être à l'origine de ces différences. Par exemple, les deux lignes externes des traces ont toutes une taille inférieure aux lignes de sculptures extérieures des pneumatiques. Cette différence est due au fait que ces lignes de sculptures ne sont pas entièrement en contact avec la chaussée. De plus, les comparaisons de taille ont été entreprises sur la base de photographies des pneumatiques qui ont été enregistrées lorsque ceux-ci n'étaient pas montés sur le véhicule. Ainsi, les pneumatiques n'étaient pas soumis au poids du véhicule qui peut entraîner des différences de taille dues à l'écrasement des lignes de sculptures. Une autre source de variation peut provenir du fait que les bords de la trace sont difficiles à définir. Les différences observées au niveau des tailles du

dessin général n'ont toutefois pas été investiguées plus en détail car ce point sort du cadre de la présente recherche.



**Figure 158 : Bande de roulement du pneumatique N°3 (en haut)
à l'origine de la trace sur gélatine (en bas)**

L'observation macroscopique a montré que toutes les traces sont formées de nombreuses particules foncées (**Figure 159**) ressemblant à de petits rouleaux de gomme (cf. **Figure 148** à la page 283 pour un agrandissement des ces particules) de longueur inférieure à 1 mm. La quantité des particules dépend de la trace, toutefois chaque trace est composée au minimum de plusieurs centaines de particules. Le nombre de particules est ainsi bien largement suffisant pour procéder aux analyses chimiques. Les tests effectués ont ainsi valablement permis d'obtenir des particules de traces de pneumatiques en vue de leur analyse.



**Figure 159 : Illustration d'une partie d'une trace, prélevée par gélatine,
montrant de nombreuses particules de pneumatique**

Freinage d'urgence sans système de freins anti-bloquants

Le onzième freinage d'urgence, effectué avec le système de freins anti-bloquants déconnecté, a montré des traces de pneumatiques beaucoup plus marquées sur la chaussée que pour les autres tests (**Figure 160**). Ce freinage a provoqué une forte fumée et une odeur persistante de caoutchouc brûlé.

L'observation des traces a mis en évidence que des morceaux du pneumatique de longueur supérieure à 1 cm étaient déposés sur l'asphalte (**Figure 161**). Ceux-ci ont pu être prélevés à l'aide d'une microbrucelles et conditionnés dans du papier plié.



Figure 160 : Traces de pneumatiques sur la chaussée, déposées lors du freinage d'urgence avec le système de freins anti-bloquants déconnecté

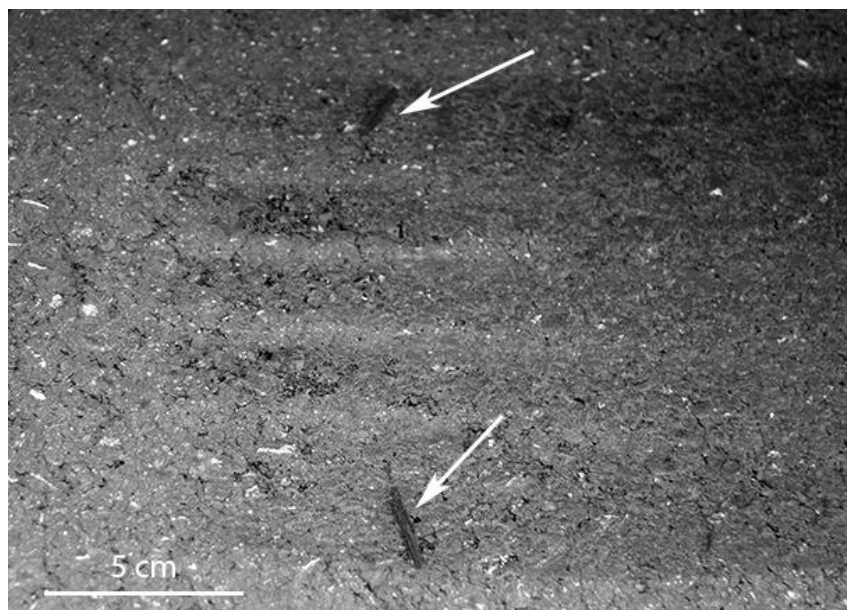


Figure 161 : Morceaux de pneumatique (indiqués par les flèches blanches), déposés lors du freinage d'urgence avec le système de freins anti-bloquants déconnecté

Un prélèvement par gélatine a été effectué derrière la roue avant gauche. L'observation de la gélatine n'a pas mis en évidence de dessin général de la trace bien que celui-ci soit clairement visible sur la route. La trace est comme incrustée dans l'asphalte. Ainsi, une explication possible est que seules les particules à la surface de la trace (qui ne sont pas incrustées) ont été prélevées par la gélatine. L'observation macroscopique de cette onzième trace (**Figure 162**) a mis en évidence que celle-ci est formée de particules foncées de formes diverses, de taille plusieurs fois supérieure aux particules observées pour les dix tests précédents (**Figure 163**).

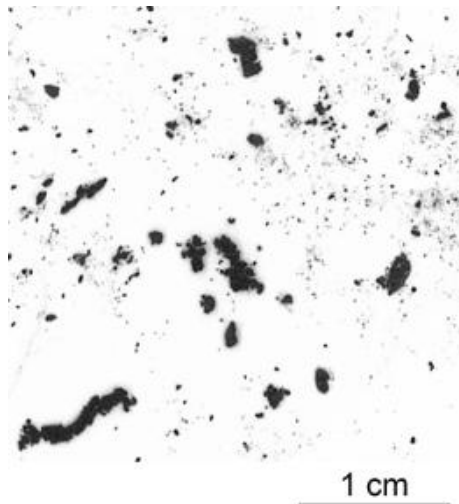


Figure 162 : Particules de la trace du pneumatique N°1, déposées lors du freinage d'urgence avec le système de freins anti-bloquants déconnecté



Figure 163 : Particules de la trace du pneumatique N°1, déposées lors du freinage d'urgence avec le système de freins anti-bloquants enclenché

Les résultats obtenus pour le pneumatique N°1 indiquent qu'il est possible de différencier, sur la base des caractéristiques physiques, une trace de pneumatique déposée par un véhicule équipé d'un système de freins anti-bloquants d'une trace laissée par un véhicule ne possédant pas un tel équipement. Dans les conditions d'une trace déposée par un véhicule non équipé

d'un système de freins anti-bloquants, la méthode de prélèvement par gélatine s'est révélée autant efficace que pour les autres tests, de nombreuses particules de la trace ayant pu être prélevées. Cette méthode de prélèvement peut donc être réalisée indépendamment du système de freins du véhicule à l'origine d'une trace d'intérêt.

Lors de son étude sur les traces de pneumatiques, Sarkissian (Sarkissian, 2007) a prélevé des particules des traces produites avec une microbrucelles. Il n'est pas précisé si le véhicule était équipé d'un système de freins anti-bloquants mais le fait que les freinages étaient accompagnés d'une forte fumée tend à soutenir que ce n'était pas le cas. Les résultats obtenus pour le onzième freinage montrent qu'il est aisé de prélever des particules de la trace avec une microbrucelles si la trace a été déposée par un véhicule non équipé d'un système de freins anti-bloquants. La méthode de prélèvement proposée par Sarkissian paraît donc tout à fait adaptée pour ce type de traces, mais ne l'est pas pour la présente étude.

10.4 Evaluation de la variabilité au sein de chaque trace

Les traces de pneumatiques produites durant les tests de freinage d'urgence ont pu être adéquatement prélevées et conditionnées. L'analyse chimique de ces traces a ainsi pu être entreprise dans le but, dans un premier temps, d'évaluer la variabilité au sein de chacune d'entre elles. La variabilité de chaque trace a ensuite été comparée à l'intravariabilité du pneumatique à son origine.

10.4.1 Méthodologie

10.4.1.1 Préparation des échantillons et acquisition des pyrogrammes

Chaque trace a fait l'objet de trois analyses. Pour chaque analyse, une seule particule a été prélevée sur la gélatine à l'aide d'une pointe et placée dans un tube en quartz selon la procédure décrite au **Chapitre 6.4.3** à la page 110. Cette manipulation a été conduite sous microscope pour vérifier que la particule ne comportait pas de gélatine à sa surface. Comme la gélatine est blanche et les particules foncées, le contraste entre les deux matériaux était élevé, ce qui a aisément permis de vérifier visuellement l'absence de contamination de la gélatine. Les analyses ont été produites avec la méthode TYRE v.1. Afin de garantir l'absence de contribution de la gélatine sur les pyrogrammes des traces, deux échantillons de gélatine ont été analysés selon la même procédure que pour les traces.

10.4.1.2 Evaluation qualitative

L'évaluation de la variabilité de la trace a été entreprise qualitativement par une étape de comparaison visuelle des pyrogrammes. Tous les pyrogrammes des particules prélevées sur la

même trace ont été superposés en mode TIC. Cela a permis de les comparer sur la base du nombre des pics présents et de leur temps de rétention.

10.4.1.3 Evaluation semi-quantitative

Afin d'évaluer la variabilité de la trace sur la base de données semi-quantitatives, l'aire de certains composés doit être intégrée et normalisée. Comme le but de l'analyse des traces est de comparer leur profil chimique avec le profil chimique du pneumatique à leur source, les mêmes composés que ceux sélectionnés pour les pneumatiques doivent être intégrés. Ainsi, la macro « Pneu01 » développée au **Chapitre 8.4.1.2** à la page 227 a été utilisée et l'intégration des composés des traces s'est déroulée selon les étapes décrites à ce même chapitre. Les abondances relatives des huitante-six composés considérés (normalisées ou prétraitées) représentent ainsi le *profil chimique* de la trace analysée.

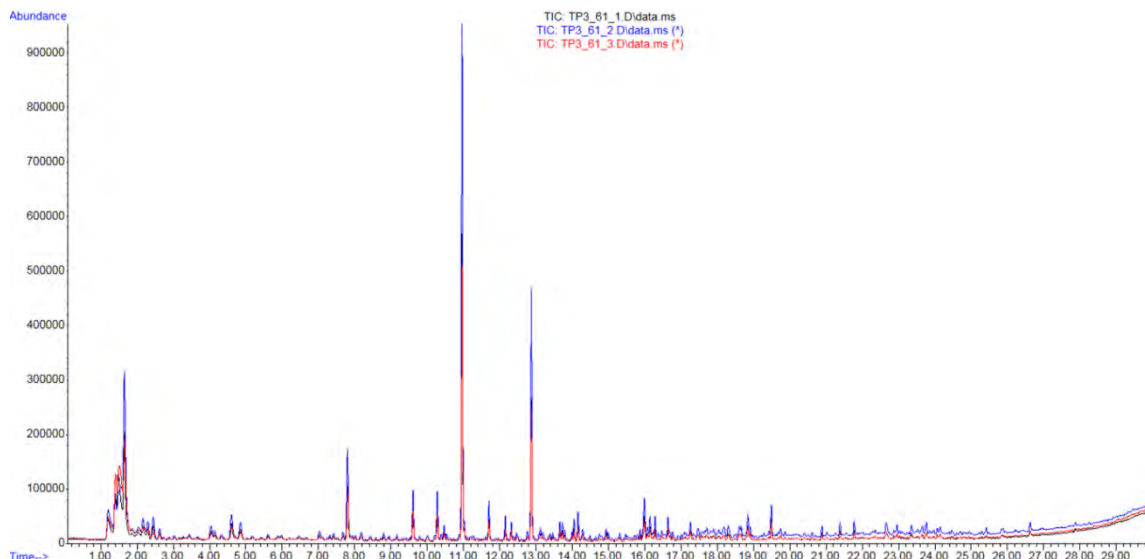
L'évaluation semi-quantitative s'est basée sur les écarts-types relatifs de l'abondance relative des composés, calculés sur l'ensemble des analyses de chaque trace. Les données normalisées ainsi que celles normalisées et prétraitées par un traitement de double racine carrée ont été utilisées⁴⁷. Les écarts-types respectifs ont ensuite été comparés aux écarts-types calculés pour les pneumatiques.

10.4.2 Résultats et discussion

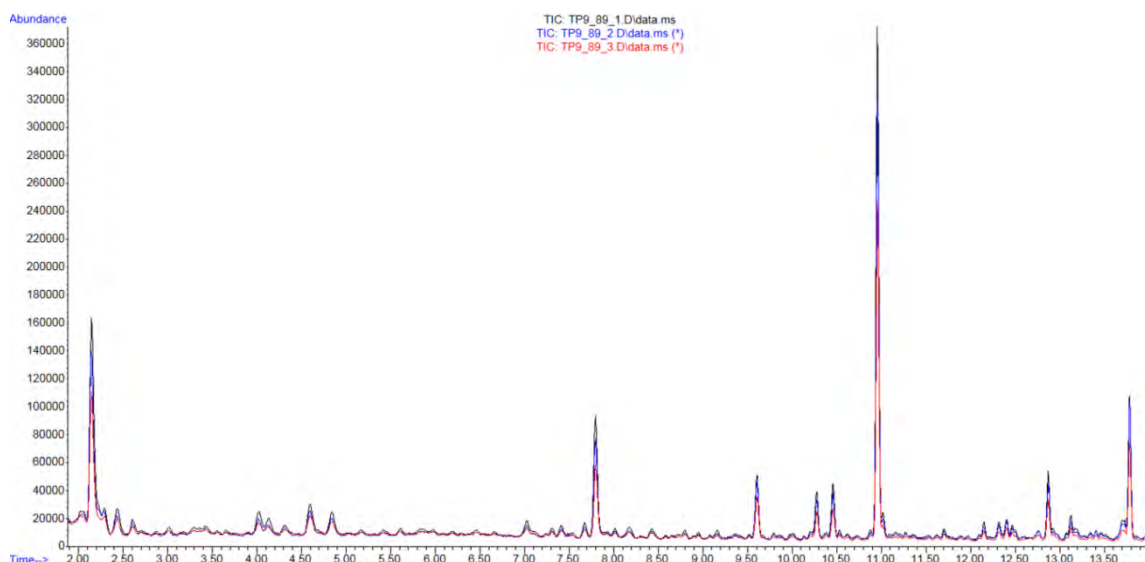
10.4.2.1 Evaluation qualitative

La superposition des trois pyrogrammes obtenus pour chacune des dix traces a montré une bonne répétabilité au niveau du nombre de pics présents et de leur temps de rétention entre 1.00 et 28.00 min. La **Figure 164** et la **Figure 165** présentent les trois pyrogrammes obtenus pour la trace N°3, respectivement la trace N°9.

⁴⁷ Pour simplifier la lecture de ce chapitre, la dénomination « données prétraitées » fait référence aux données normalisées et prétraitées par un traitement de double racine carrée.



**Figure 164 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes de la trace N°3 (en mode TIC)
(entre 1.00 et 29.00 min pour une meilleure visualisation)**



**Figure 165 : Illustration de la répétabilité des pyrogrammes de la trace N°9 (en mode TIC)
(entre 2.00 et 13.50 min pour une meilleure visualisation)**

Trois traces (trace N°6, 8 et 10) ont montré des différences à partir de 28.00 min. Après ce temps de rétention, certains pics ne sont pas présents sur l'ensemble des pyrogrammes d'une même trace. Ce résultat avait déjà été observé et discuté pour les pneumatiques (cf. **8.4.1.1** à la page 222).

Les analyses effectuées sur la gélatine ont montré que l'allure générale de leur pyrogramme est similaire entre elles et diffère de l'allure générale des pyrogrammes des traces. Les ions du composé de plus grande abondance de la gélatine ont été recherchés (en mode d'extraction d'ions - EIC) sur toutes les analyses des traces afin de mettre en évidence l'éventuelle

présence de ce composé sur les pyrogrammes des traces. La présence de ce composé n'a été révélée sur aucun pyrogramme des traces. Ce résultat permet de conclure que la gélatine n'a pas contribué aux pyrogrammes des traces, garantissant ainsi l'absence de contamination de la part de celle-ci.

10.4.2.2 Evaluation semi-quantitative

Les box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés pour les dix traces sont présentés sur la **Figure 166** pour les données normalisées, respectivement sur la **Figure 167** pour les données prétraitées.

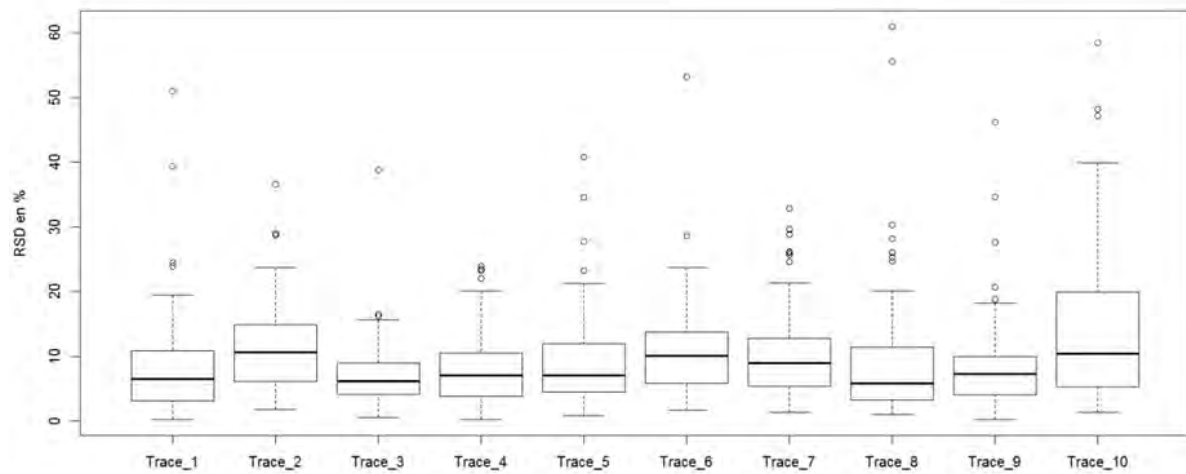


Figure 166 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données normalisées) pour chacune des dix traces

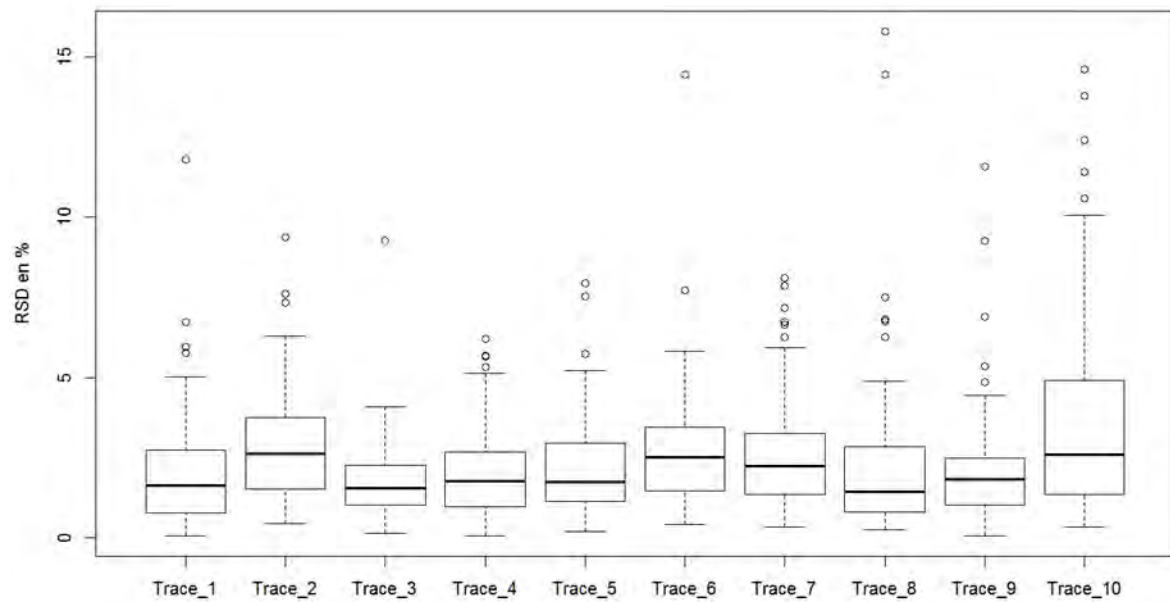


Figure 167 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données prétraitées) pour chacune des dix traces

Les box plots sont à des niveaux proches, avec plus de 75% de leurs écarts-types relatifs inférieurs à 15% pour les traces N°1 à 9 pour les données normalisées, respectivement inférieurs à 4% pour les données prétraitées. La trace N°10 se différencie des autres traces par une dispersion des données plus importante autour de la médiane. Toutefois, la différence est plus marquée pour les données normalisées que pour les données prétraitées. En effet, son 3^{ème} quartile est à ~19% pour les données normalisées, respectivement ~4.8% pour les données prétraitées. Sa variabilité, au niveau des abondances relatives des composés intégrés, est supérieure à celle des autres traces.

Pour les traces N°1 à 9, plus de 95% de leurs écarts-types relatifs, calculés sur les données normalisées, sont inférieurs à 29%. Cette valeur de 29% avait été définie comme seuil de répétabilité pour des données normalisées. Lorsque le prétraitement de double racine carrée est appliqué, plus de 95% des écarts-types relatifs des traces N°1 à 9 ont des valeurs inférieures au seuil de 7% préalablement fixé pour les données identiquement prétraitées des matériaux de référence. Ainsi, la majorité des composés des traces N°1 à 9 sont répétables au niveau de leur abondance relative. Ces traces présentent donc une faible variabilité pour ces composés. Plus de 90% des écarts-types relatifs des données normalisées de la trace N°10 sont inférieurs à 29%, respectivement inférieurs à 7% pour les données prétraitées. Cette trace présente une variabilité plus grande que les autres traces pour certains composés mais celle-ci peut néanmoins être considérée comme faible.

La **Figure 168** et la **Figure 169** permettent de comparer les box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés obtenus pour les traces et les pneumatiques à leur source sur la base des données normalisées, respectivement des données prétraitées.

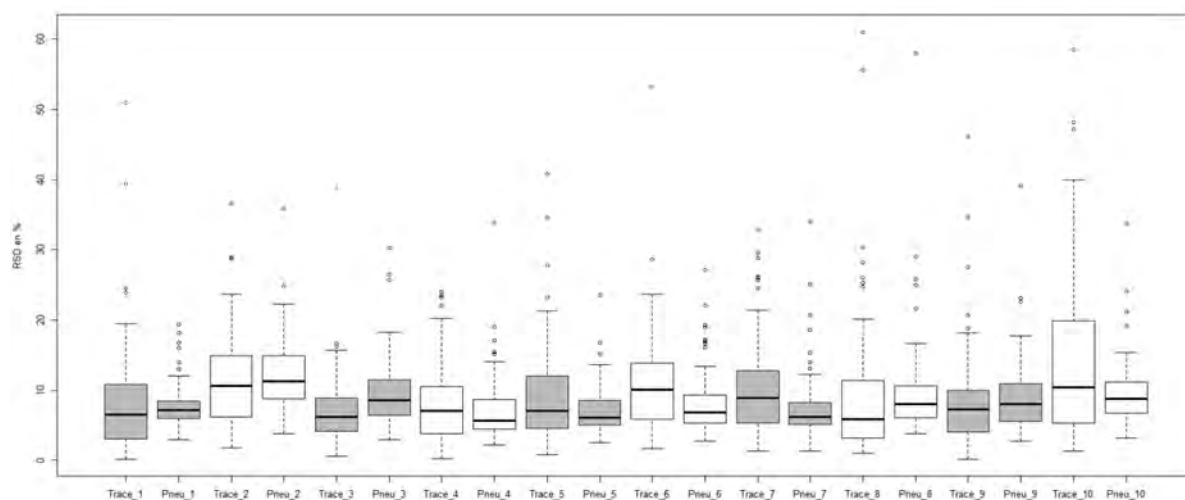


Figure 168 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données normalisées) pour chacune des dix traces (Trace_1 à Trace_10) et de leur pneumatique (Pneu_1 à Pneu_10)

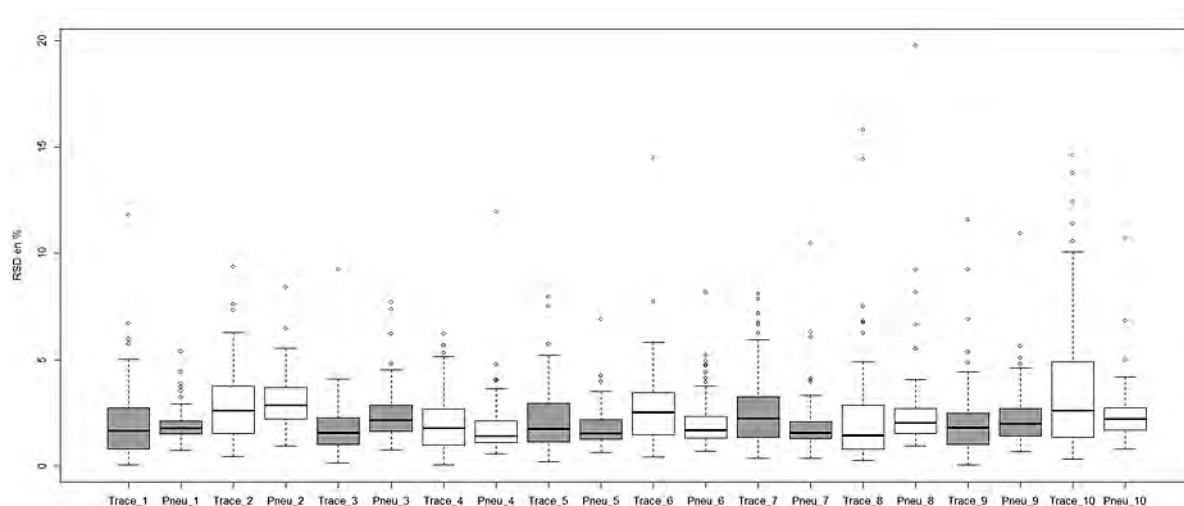


Figure 169 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données prétraitées) pour chacune des dix traces (Trace_1 à Trace_10) et de leur pneumatique (Pneu_1 à Pneu_10)

En premier lieu, il convient de relever que tous les box plots, traces et pneumatiques compris, sont à des niveaux proches. Les traces présentent, en général, une plus grande dispersion des données que leur pneumatique. Les box plots des traces ont également leur 3^{ème} quartile plus élevé que pour les box plots de leur pneumatique. Ce résultat indique que les traces ont plus d'écarts-types relatifs ayant des valeurs élevées que les pneumatiques à leur source. Les différences relevées peuvent être dues à l'abondance plus faible des composés des traces conduisant à des erreurs d'intégration plus grandes. En effet, il était attendu que les particules des traces soient de l'ordre de 0.070 mm³ mais les tests de freinage ont montré que la majorité d'entre elles présentent une taille de l'ordre de 0.036 mm³ (0.6 x 0.3 x 0.2 mm), représentant environ 15–18 µg. Malgré cette différence de taille, les huitante-six composés sélectionnés pour les pneumatiques ont pu être intégrés pour les traces.

La trace N°10 présente une dispersion des écarts-types relatifs plusieurs fois supérieure à son pneumatique source et le 3^{ème} quartile de son box plot est également à un niveau beaucoup plus élevé. Une observation des données a montré que le troisième réplica de cette trace faisait drastiquement augmenter les écarts-types relatifs. Ce constat indique que ce réplica posera possiblement problème lors des comparaisons des profils chimiques des traces et des pneumatiques.

Malgré les différences observées entre les traces et leur pneumatique source, la variabilité au sein des traces et l'intravariabilité de leur pneumatique sont du même ordre de grandeur au niveau de l'abondance relative des composés considérés.

10.5 Evaluation de la variabilité entre les traces

L'évaluation de la variabilité de l'abondance relative des composés considérés au sein de chaque trace a montré que celle-ci était faible. Il convient maintenant de considérer la variabilité entre les traces. Si celle-ci se révèle plus grande que la variabilité au sein de chacune des traces, il est attendu de pouvoir différencier statistiquement les traces sur la base de leur profil chimique. Si les traces peuvent être statistiquement différenciées entre elles, la comparaison entre les profils chimiques des traces et des pneumatiques pourra pertinemment être entreprise.

10.5.1 Méthodologie

10.5.1.1 Statistiques descriptives

Comme pour les pneumatiques, chaque trace a été décrite par les moyennes des abondances relatives de ses analyses. A cette fin, les moyennes des abondances relatives de chacun des huitante-six composés ont été calculées à l'aide des trois analyses de chaque trace. Sur la base des moyennes des abondances relatives de chacune des traces un écart-type relatif a été calculé pour chaque composé, pour évaluer la variabilité entre les traces. Les écarts-types relatifs ainsi obtenus ont ensuite été comparés à ceux calculés au sein de chacune des traces.

10.5.1.2 Analyse en composantes principales

Une analyse en composantes principales a été entreprise sur l'ensemble des données prétraitées des traces. Le but consiste à explorer visuellement la structure des données afin d'évaluer si les traces se séparent les unes des autres suivant les premières composantes principales. La même procédure que pour les pneumatiques a été utilisée (cf. **Chapitre 9.2.3** à la page 246) mais avec 20 segments de 1-2 analyses pour la validation croisée. Seules les données prétraitées ont été considérées ici étant donné que l'ACP sur les pneumatiques a donné de meilleurs résultats pour les données prétraitées que pour les données normalisées.

10.5.1.3 Classification non-supervisée hiérarchique

Une classification non-supervisée hiérarchique a été entreprise sur les données afin d'explorer le groupage potentiel des analyses des traces. Les modèles ayant donné les meilleurs résultats pour les pneumatiques ont été testés sur les traces, impliquant que seules les données prétraitées ont été considérées. L'entièreté des données ainsi que les sélections de variables N°1 à 4 définies à partir des données prétraitées des pneumatiques ont été utilisées (cf. **Tableau 56** à la page 271).

La méthode du saut de Ward avec la distance Euclidienne au carré a été testée pour l'ensemble des données (i.e. les huitante-six composés). Pour la sélection de variables N°1, qui comporte dix composés, tous les modèles ont été testés étant donné qu'ils ont fourni des résultats quasi similaires entre eux pour les pneumatiques. La méthode du saut de Ward avec la distance Euclidienne au carré a été testée pour la sélection de variables N°2, qui comprend les composés dont les écarts-types relatifs calculés à l'intervariabilité sont supérieurs à 7%. La méthode du saut moyen avec la distance de Manhattan a été testée sur la sélection de variables N°3. Cette sélection est composée des coefficients des combinaisons linéaires présentant des valeurs supérieures à 0.1 ou inférieures à -0.1 pour l'une au moins des deux premières composantes de l'ACP pour les données des pneumatiques. Pour la quatrième sélection, qui comprend les trois premières composantes principales, les modèles suivants ont été testés :

- La méthode du saut minimum avec la distance Euclidienne et la distance Euclidienne au carré
- La méthode du saut maximum avec la distance de Manhattan
- La méthode du saut moyen avec la distance Euclidienne, la distance Euclidienne au carré et la distance de Manhattan
- La méthode du saut de Ward avec la distance Euclidienne au carré

Afin d'évaluer les modèles de classification obtenus, les dendrogrammes ont été coupés de sorte à former dix groupes et ces derniers ont été observés pour voir quelles analyses sont contenues dans chacun d'eux. En effet, le but recherché par l'utilisation de la classification non-supervisée hiérarchique est de voir si les analyses d'une trace peuvent être agrégées ensemble et séparées des analyses des autres traces.

10.5.2 Résultats et discussion

10.5.2.1 Statistiques descriptives

La **Figure 170** représente les box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés, calculés au sein de chacune des traces et entre les dix traces, sur les données normalisées.

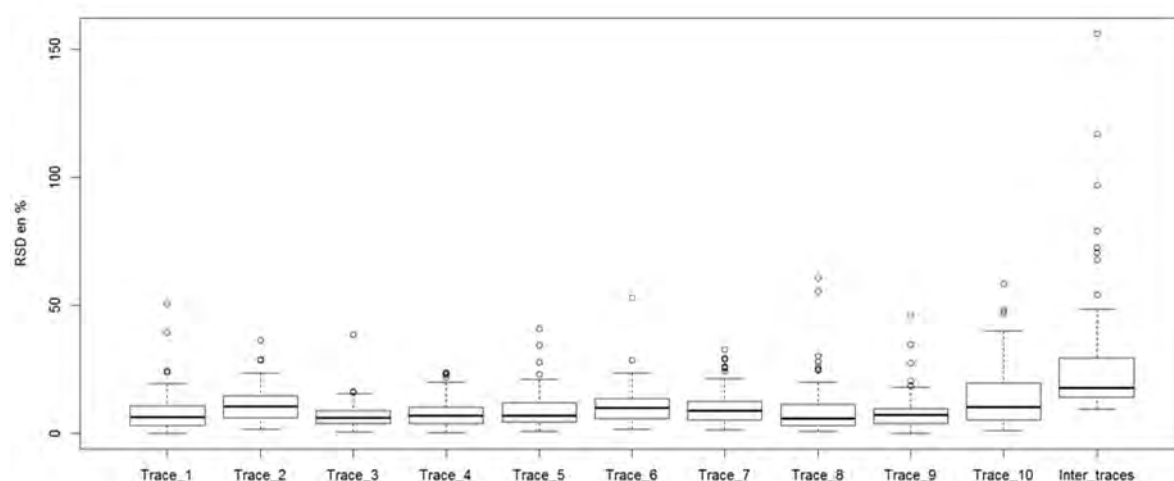


Figure 170 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données normalisées) calculés au sein de chaque trace (Trace_1 à Trace_10) et entre les dix traces (Inter_traces)

Le box plot des écarts-types relatifs calculés entre les traces est à un niveau légèrement supérieur à celui des box plot des traces, indiquant que la variabilité entre les traces est plus grande que la variabilité au sein de chacune des traces. Huit valeurs aberrantes sont observables sur le box plot des écarts-types relatifs calculés entre les traces. Il s'agit de composés ayant des écarts-types relatifs extrêmement élevés puisqu'ils sont supérieurs à 50%. Ces composés sont présentés dans le **Tableau 60**.

Composé N°	Nom du composé	Composé N°	Nom du composé
3	2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène)	45	alpha-méthylstyrène
33	Inconnu 10.10	46	Inconnu 13.10
36	o/p-xylène (ortho ou para)	49	(DL)-limonène (dipentène)
41	Benzène, 1-méthyléthyle	52	Indène ou 1-propynylbenzène

Tableau 60 : Composés ayant une valeur élevée d'écart-type relatif entre les traces

Il s'agit des mêmes composés que pour les pneumatiques (cf. **Tableau 52** à la page 254), qui présentaient toutefois deux composés supplémentaires dont l'écart-type relatif était supérieur à 50%. Ce résultat montre que les composés qui varient le plus entre les dix traces, au niveau de leur abondance relative, sont en majorité les mêmes que pour les pneumatiques à leur source et représentent de bons candidats pour différencier les traces.

Les box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés, calculés au sein de chacune des traces et entre les dix traces, sur les données prétraitées, sont présentés sur la **Figure 171**.

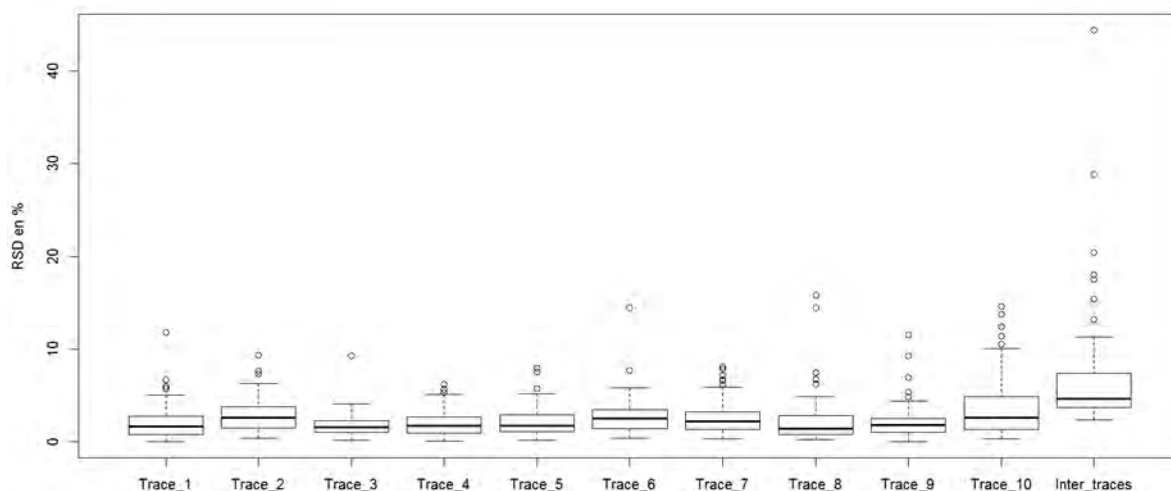


Figure 171 : Box plots des écarts-types relatifs des huitante-six composés (données prétraitées) calculés au sein de chaque trace (Trace_1 à Trace_10) et entre les dix traces (Inter_traces)

Comme pour les données normalisées, le box plot des écarts-types relatifs calculés entre les traces est à un niveau légèrement supérieur à celui des box plot des traces. Les écarts-types relatifs calculés sur la base des données prétraitées ont mis en évidence les mêmes composés comme étant nettement plus fortement variables entre les traces qu’au sein de chacune des traces.

10.5.2.2 Analyse en composantes principales

Le pourcentage de variance expliquée ainsi que le pourcentage de variance cumulée pour chacune des composantes principales sont présentés dans le **Tableau 61**. Etant donné que les variances expliquées de la calibration et de la validation étaient relativement proches, seules les valeurs de la calibration sont présentées.

Composante principale N°	Données prétraitées	
	Variance expliquée (en %)	Variance cumulée (en %)
1	58.03	58.03
2	17.12	75.15
3	9.71	84.86
4	5.00	89.86
5	3.83	93.69
6	1.71	95.40
7	1.12	96.52

Tableau 61 : Pourcentages de variance expliquée et de variance cumulée pour les données prétraitées des traces

Les trois premières composantes principales permettent d'expliquer plus de 84% de la variance et ce résultat est jugé bon. Pour les pneumatiques, 86% de la variance était expliquée par les trois premières composantes principales pour les données prétraitées. A ce niveau, les résultats de l'ACP pour les traces sont ainsi proches de ceux obtenus pour les pneumatiques. La **Figure 172** présente les scores des deux premières composantes principales. Les analyses d'une même trace sont de la même couleur sur cette figure.

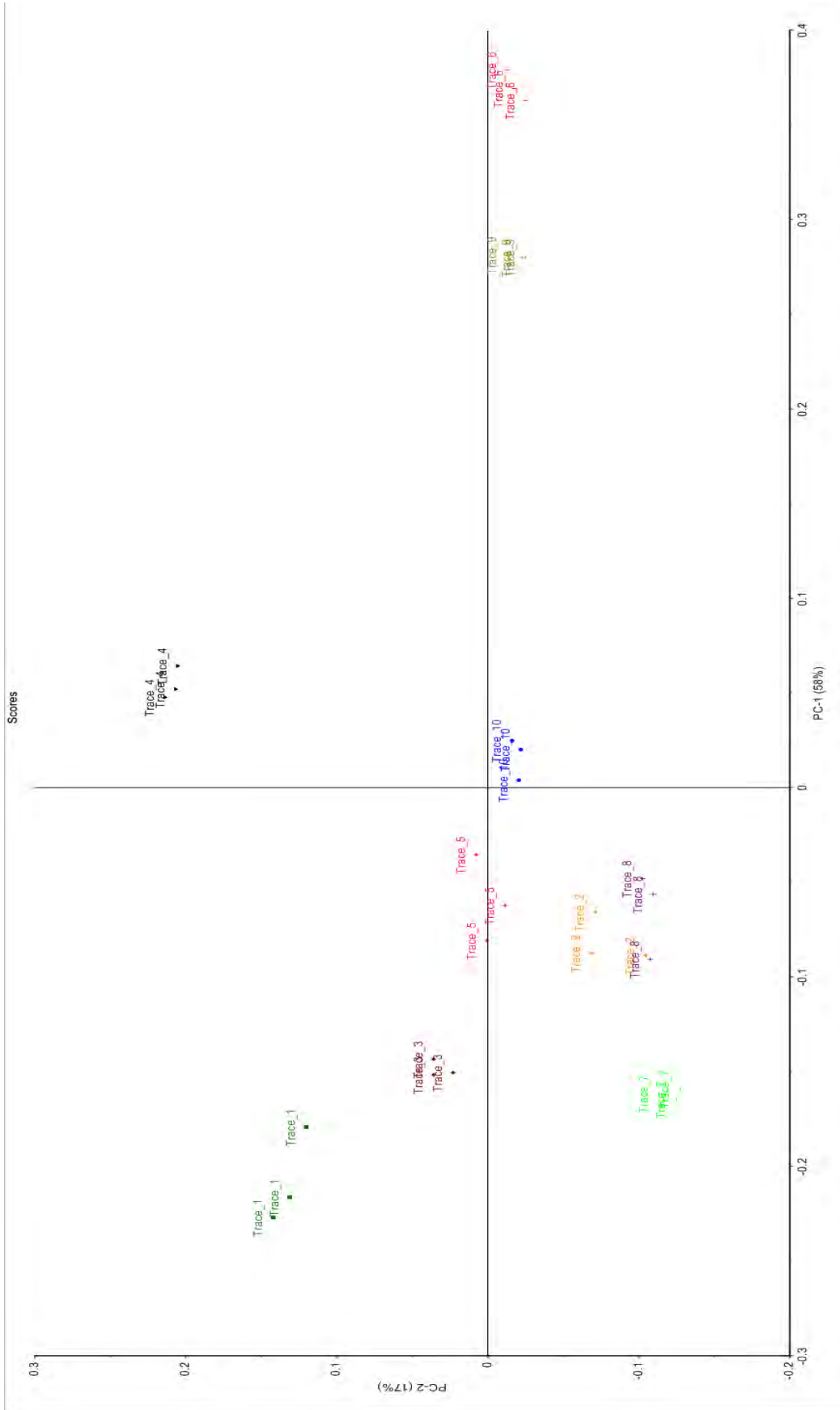


Figure 172 : Scores pour les deux premières composantes principales pour les traces (données prétraitées)

L'observation des scores des deux premières composantes principales met en évidence que pour chacune des traces, ses trois analyses sont bien groupées, même si certaines traces forment des groupes plus étendus. En effet, la dispersion des analyses au sein des traces N°1, 5 et 8 est plus importante que pour les autres traces. Toutes les traces sont bien séparées les unes des autres, excepté les traces N°2 et 8 qui montrent une superposition d'une partie de leurs analyses. Toutefois, la troisième composante principale permet de séparer complètement ces deux traces. La répartition des traces selon les deux premières composantes principales est similaire à celle obtenue pour les pneumatiques (cf. **Figure 134** à la page 258). L'observation des coefficients des combinaisons linéaires pour les deux premières composantes principales (**Figure 173**) a permis d'identifier que les composés qui contribuent le plus sont les mêmes que pour les pneumatiques et ceux-ci contribuent de manière similaire, c'est-à-dire que la valeur de leurs coefficients pour les deux premières composantes est du même signe (i.e. positif ou négatif) et du même ordre de grandeur. Ces résultats montrent que les traces peuvent être différenciées les unes des autres par l'ACP et la façon de les séparer est similaire à celle des pneumatiques.

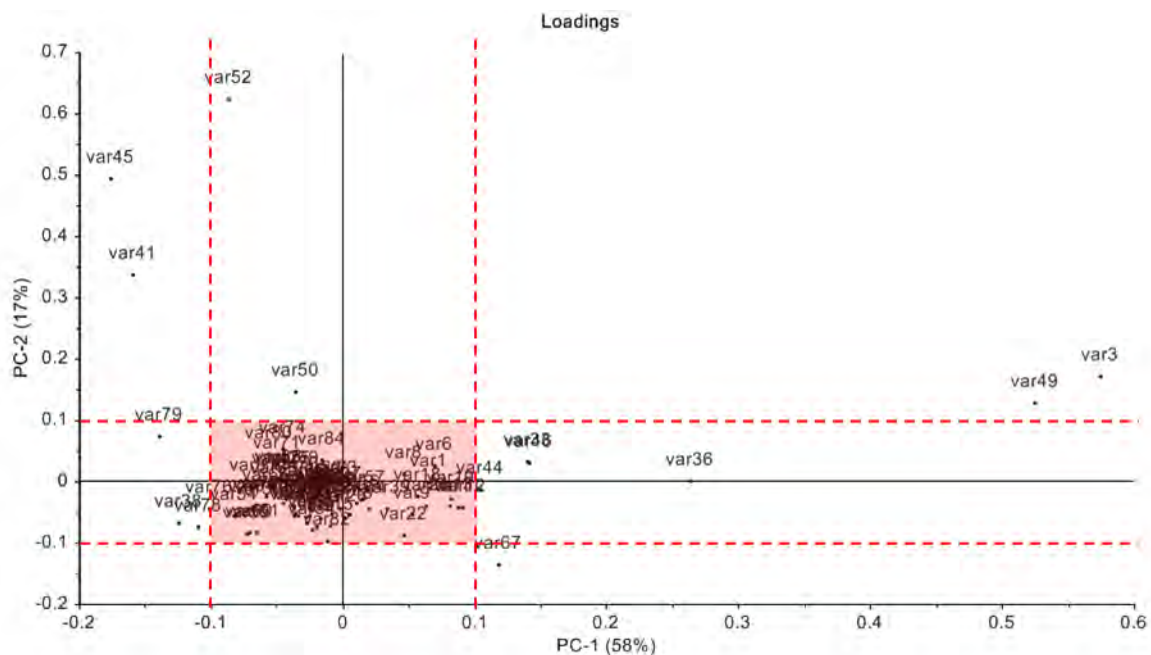


Figure 173 : Coefficients des combinaisons linéaires des deux premières composantes principales pour les traces (données prétraitées)

10.5.2.3 Classification non-supervisée hiérarchique

La méthode du saut de Ward, appliquée à l'entièreté des données (i.e. les huitante-six composés), a permis une séparation complète des traces. Chacun des dix groupes créés ne contient que les trois analyses de la même trace (**Figure 174**). Ce résultat est compatible avec l'ACP qui avait montré que les trois premières composantes principales permettaient la discrimination complète des dix traces.

Les dix modèles testés sur la sélection N°1 ont tous permis la séparation complète des traces. Ainsi, les abondances relatives des dix composés de cette sélection varient suffisamment entre les dix traces pour permettre de différencier ces dernières. Ce résultat diffère de ce qui avait été obtenu pour les pneumatiques avec cette sélection de variables. Aucun modèle n'avait pu séparer complètement les pneumatiques sur la base des dix composés considérés, ceci dû principalement au pneumatique N°8 qui formait deux groupes. Seules trois analyses par trace ont été effectuées et la trace N°8 ne présente pas une dispersion aussi importante que celle rencontrée pour les répliques de son pneumatique pouvant expliquer cette différence.

Une séparation complète des traces a également pu être obtenue pour la sélection N°2 (méthode du saut de Ward sur la base des vingt composés retenus) et pour la sélection N°3 (méthode du saut moyen avec la distance de Manhattan pour les quatorze composés sélectionnés).

Les sept modèles appliqués à la sélection N°4 ont tous permis la séparation complète des traces. Les scores des trois premières composantes principales calculés sur les données prétraitées des traces ont été utilisés. Puisque les traces seront comparées aux pneumatiques, les sept modèles de classification hiérarchique retenus ont également été appliqués aux scores projetés des traces calculés à partir des combinaisons linéaires résultant de l'ACP effectuée sur les données prétraitées des pneumatiques. En d'autres termes, les scores des traces ont été projetés en employant les combinaisons linéaires calculées à partir des données prétraitées des pneumatiques. L'emploi des scores des trois premières composantes principales des traces ainsi calculés a conduit à une séparation complète des traces pour les sept modèles de classification hiérarchique appliqués.

Ward's method using Squared Euclidean distance

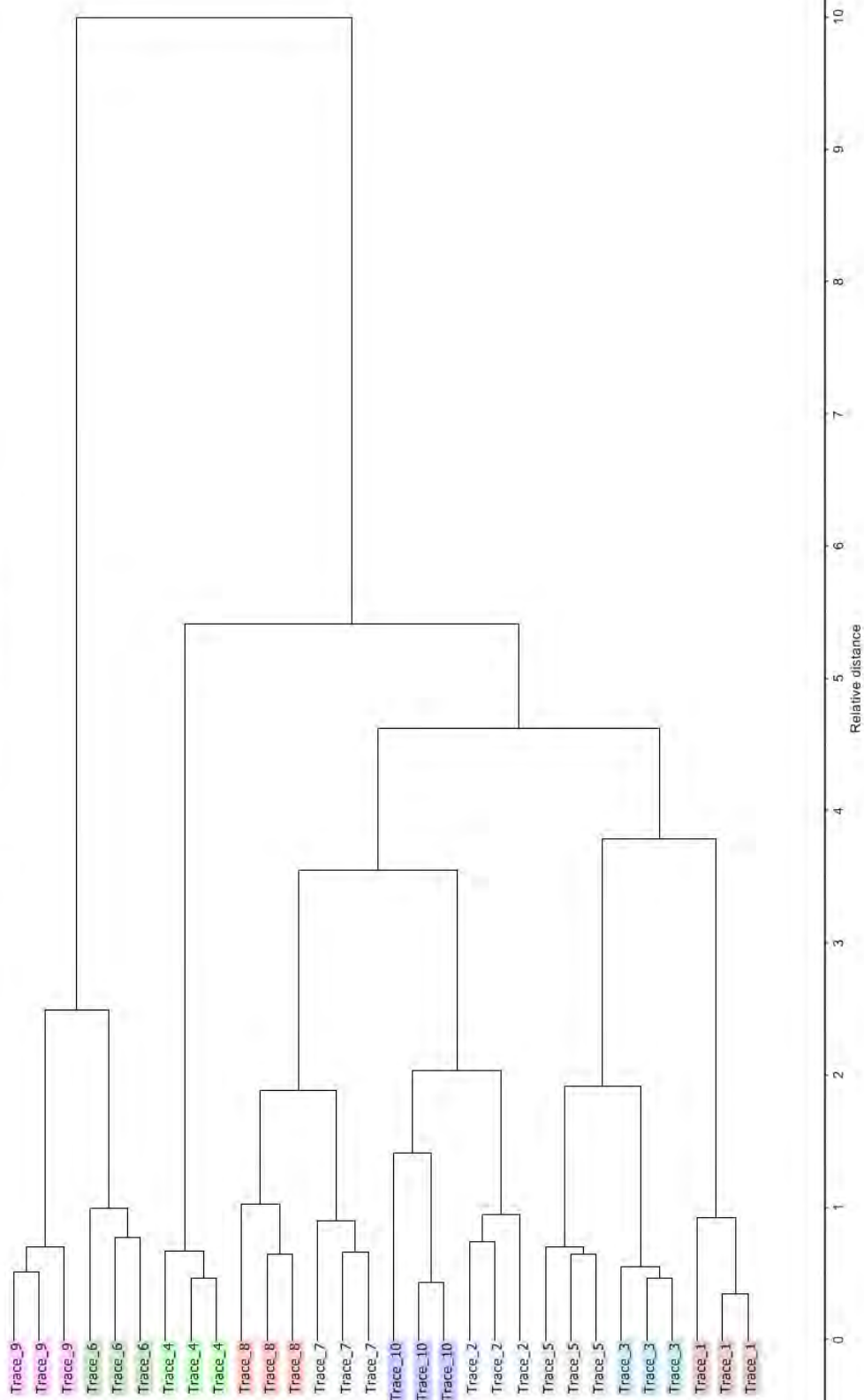


Figure 174 : Dendrogramme obtenu pour les traces par la méthode du saut de Ward avec la distance Euclidienne au carré (données prétraitées)

10.6 Comparaison des traces et des pneumatiques

Les traces ont toutes pu être statistiquement différenciées les unes des autres sur la base de leur profil chimique. La variabilité des traces a été comparée à la variabilité des pneumatiques. Il ressort de cette comparaison que la variabilité au sein de chaque trace est du même ordre de grandeur que l'intravariabilité de leur pneumatique source. La variabilité entre les traces a également mis en évidence que les composés qui varient le plus entre les traces, au niveau de leur abondance relative, sont les mêmes que ceux relevés à l'intervariabilité des pneumatiques. Il convient dès lors de comparer les profils chimiques des traces et des pneumatiques à leur source afin d'évaluer s'ils se différencient ou non.

10.6.1 Méthodologie

10.6.1.1 Evaluation qualitative

La comparaison qualitative des traces et des pneumatiques a été entreprise en évaluant visuellement les pyrogrammes en mode TIC. La comparaison s'est basée sur le profil général du pyrogramme, sur le nombre de pics présents ainsi que leur temps de rétention.

10.6.1.2 Classification non-supervisée hiérarchique

Une classification non-supervisée hiérarchique a été entreprise sur l'ensemble des données des traces et des pneumatiques afin d'explorer le groupage de celles-ci. Etant donné que les modèles ayant donné les meilleurs résultats pour les pneumatiques ont également permis une séparation complète des traces, seuls ces modèles ont été testés sur l'ensemble des données (i.e. des traces et des pneumatiques). Il s'agit des modèles décrits au **Chapitre 10.5.1.3** à la page 302.

Afin d'évaluer les modèles de classification obtenus, les dendrogrammes ont été observés. Le but recherché par l'utilisation de la classification non-supervisée hiérarchique était de voir si les analyses d'une trace et les répliques de son pneumatique source pouvaient être groupés et séparés des autres traces et pneumatiques. Ainsi, comme il y a dix pneumatiques ayant chacun servi à produire une trace, les dendrogrammes ont été coupés de sorte à former dix groupes. Si le profil chimique de chaque trace ne se différencie pas du profil chimique de son pneumatique source mais se différencie des profils chimiques des autres traces et pneumatiques, les analyses de chaque trace et les répliques de son pneumatique devraient être premièrement agrégés ensemble. Chacun des dix groupes devrait ainsi être formé uniquement par les analyses d'une trace et les répliques de son pneumatique source.

10.6.1.3 Classification supervisée : analyse discriminante linéaire (ADL)

Les méthodes de classification supervisée ont pour but de fournir un modèle qui permet la discrimination optimale entre plusieurs classes ou catégories en termes de performance prédictive (Wehrens, 2011). Les méthodes de classification supervisée établissent des règles, également appelées des classificateurs (*classifiers*), permettant d'assigner correctement à une classe de nouvelles observations (ou objets) pour lesquelles l'appartenance à une catégorie n'est pas connue (Varmuza et Filzmoser, 2009). Ces règles découlent de la structure des données multivariées des objets appartenant à des classes définies et connues. Il est donc important que chaque objet appartienne à une classe et à une seule classe. Le but de l'analyse statistique est donc de résumer la structure multivariée de manière appropriée afin d'établir ces règles. Pour la classification, ces règles doivent être aussi fiables que possible afin que le nombre d'objets mal classifiés soit aussi faible que possible (Varmuza et Filzmoser, 2009).

L'établissement des règles nécessite donc la disponibilité d'objets dont l'appartenance à une classe est connue, d'où le terme de classification supervisée. Généralement, une partie des objets, dont la classe est connue, est utilisée pour établir les règles de classification (phase de calibration). Ce set d'objets est appelé l'échantillon d'apprentissage. Une fois le modèle de classification obtenu, celui-ci doit être testé. Pour cette étape d'évaluation (phase de validation), il est conseillé d'avoir à disposition un set d'objets test qui n'a pas servi à la calibration du modèle, appelé l'échantillon test. Cette façon de procéder permet d'éviter l'obtention de taux de bonne classification trop optimistes (Varmuza et Filzmoser, 2009).

Deux concepts de probabilités sont importants en classification supervisée : les probabilités a priori et les probabilités a posteriori. Les premières font référence à la probabilité qu'un objet appartienne à une des catégories avant la classification. Les probabilités a posteriori, quant à elles, font référence à la probabilité qu'un objet appartienne à une catégorie après la classification, qui sont en général différentes des probabilités a priori et entraînent une affectation claire à l'une des classes. Les règles de classification sont dépendantes des a priori et l'estimation de ces derniers est une tâche difficile. Il est généralement raisonnable d'assumer des probabilités a priori égales (Varmuza et Filzmoser, 2009).

Il existe divers moyens pour établir les règles de classification. L'analyse discriminante linéaire est une méthode traditionnelle dont le but est de trouver une ou plusieurs fonction(s) linéaire(s) des variables prédictives, dans le cas présent les abondances relatives des huitante-six composés, qui vont être utilisées pour la classification. Ces fonctions linéaires sont appelées les variables linéaires latentes et sont calculées de sorte que la variance soit

maximisée entre les catégories et minimisée au sein de chaque catégorie (Otto, 2007). Le modèle de classification linéaire est basé sur l'hypothèse de distributions normales pour chacune des classes et assume que les matrices de covariance des classes sont identiques. Si les matrices de covariance entre les classes ne sont pas identiques, une analyse discriminante quadratique devrait être préférée. Dans le cas présent, la variation observée au sein de chaque classe a été jugée similaire. Il est donc pertinent de considérer que les matrices de covariance sont égales.

Lorsque le nombre de variables est très grand, des problèmes peuvent être rencontrés si les variables sont hautement corrélées entre elles ou s'il y a plus de variables que d'objets dans une catégorie. Pour éviter ces problèmes, une réduction de variables est fortement recommandée. Généralement une analyse en composantes principales préalable est conseillée (Varmuza et Filzmoser, 2009). L'analyse discriminante linéaire est ensuite appliquée sur les scores d'un certain nombre des composantes principales. L'utilisation de l'ACP est doublement avantageuse : celle-ci permet de réduire le nombre de variables et garantit que celles-ci ne sont pas corrélées entre elles. En effet, les composantes principales sont, par construction, orthogonales et donc non corrélées.

L'entièreté des données (i.e. les abondances relatives des huitante-six composés) ne peut pas être utilisée pour l'analyse linéaire discriminante, le nombre de variables étant trop important par rapport aux nombres d'objets (i.e. les analyses ou répliques) par classe. Les scores des trois premières composantes principales (des données prétraitées) ont fourni les meilleurs résultats de classification hiérarchique pour les traces et les pneumatiques et ont donc été choisis pour procéder à l'analyse discriminante linéaire, garantissant également une absence de corrélation entre les variables. Pour les traces, les scores projetés, en employant les combinaisons linéaires calculées à partir des données prétraitées des pneumatiques, ont été utilisés.

Les dix pneumatiques ont pu être séparés par l'ACP et par la classification hiérarchique. Il est par conséquent cohérent de considérer dix classes pour la construction du modèle, chacune représentant une marque et un modèle de pneumatique. Le modèle créé servira ensuite à prédire la classe pour chacune des traces.

Deux tiers des données des pneumatiques, sélectionnées aléatoirement, ont été utilisés pour créer le modèle (échantillon d'apprentissage). Il s'agit de la phase de construction ou calibration. Le modèle créé a ensuite servi à la prédiction du tiers des données restantes (échantillon test). Cette étape est la phase de validation. Cette procédure a été nommée pour la

suite : « deux-tiers-un-tiers ». Finalement, les traces ont également été prédites par le même modèle. Les pourcentages de bonne classification ont été calculés pour la calibration, la validation ainsi que pour les traces. Il s'agit du pourcentage d'analyses ou répliques correctement classifiés par le modèle. Cette procédure a été suivie dix fois et les moyennes de bonne classification ont ensuite été calculées pour la calibration, la validation ainsi que pour les traces.

L'analyse discriminante linéaire a été entreprise à l'aide du logiciel Unscrambler® X version 10.1 de chez CAMO software AS. Le **Tableau 62** résume les paramètres sélectionnés pour la production des ADL.

Poids des variables	1.0 pour chaque variable
Probabilités a priori	Egales
Méthode	Linéaire
Echantillon d'apprentissage	78 répliques des pneumatiques tirés aléatoirement
Echantillon test	38 répliques restants

Tableau 62 : Paramètres fixés pour les ADL

Etant donné que la qualité du modèle peut être affaiblie par le fait qu'un tiers des données n'est pas utilisé pour sa construction, une procédure de validation croisée, appelée « Leave One Out » (LOO), a également été utilisée. La validation croisée a été entreprise à l'aide du logiciel R version 2.15.3 (Copyright© 2013 The R Foundation for Statistical Computing). L'analyse discriminante linéaire a été effectuée avec les mêmes paramètres que dans le **Tableau 62** pour le poids des variables, les probabilités a priori ainsi que la méthode. La procédure LOO implique que le modèle de classification est construit sur l'ensemble des objets à l'exception d'un seul. L'objet n'ayant pas servi à la construction du modèle est ensuite prédit par celui-ci. La procédure continue jusqu'à ce que tous les objets aient été écartés de l'échantillon d'apprentissage exactement une fois. Le taux d'erreurs, qui correspond au nombre d'objets mal classifiés divisé par le nombre total d'objets, est ensuite calculé (Wehrens, 2011).

10.6.1.4 Tests à l'aveugle

Afin de tester la méthodologie développée pour le classement des traces, des tests à l'aveugle ont été effectués deux ans après l'analyse des traces. Une tierce personne a préparé trois échantillons à partir des traces obtenues lors des freinages effectués au **Chapitre 10.3** à la page 285. Pour la préparation de chaque échantillon, au moins trois particules d'une des dix traces ont été prélevées et reconditionnées sous une nouvelle gélatine. La tierce personne n'avait pas l'obligation de préparer les échantillons à partir de traces différentes. Ainsi,

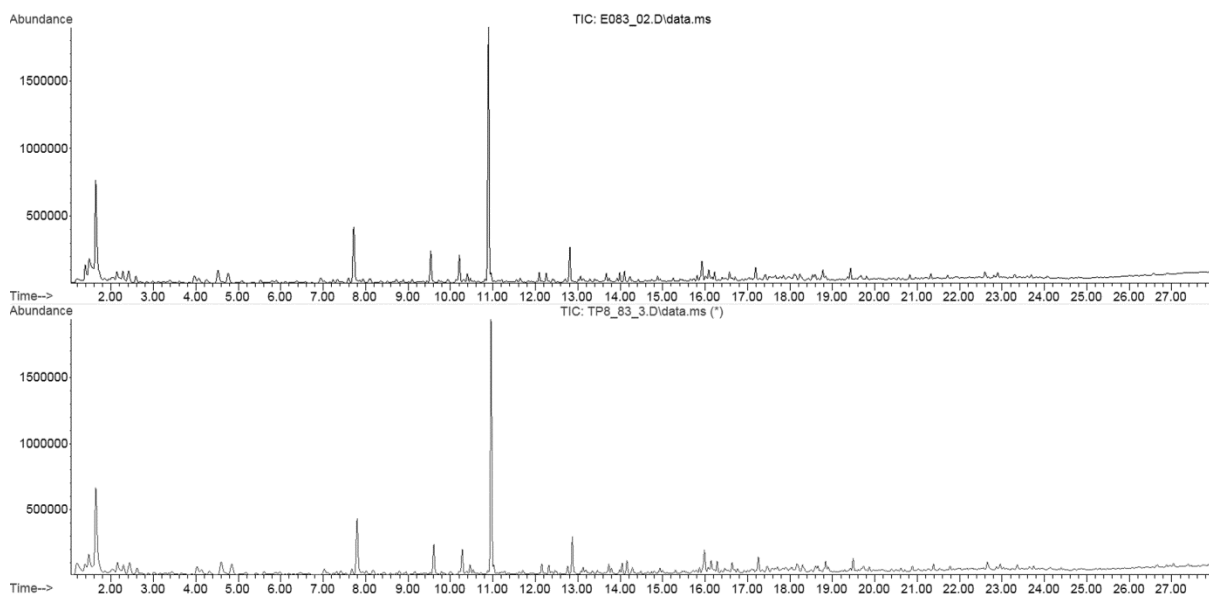
chacune des dix traces pouvait être utilisée à cette fin plusieurs fois. Les échantillons ont ensuite été transmis pour analyse sans aucune information. Ainsi, même si une trace avait servi à la production de plusieurs échantillons, cette information n'a pas été transmise. Pour chacune des trois traces inconnues ainsi préparées, trois particules ont été analysées séparément selon la même procédure que pour les traces (cf. **Chapitre 10.4.1.1** à la page 296). La macro « Pneu01 », développée au **Chapitre 8.4.1.2** à la page 227, a été utilisée et l'intégration des huitante-six composés des traces inconnues s'est déroulée selon les étapes décrites à ce même chapitre. Les modèles de classification non-supervisée et supervisée ayant donné les meilleurs résultats pour les pneumatiques et leur trace ont été appliqués aux traces inconnues. Ainsi, seules les données prétraitées des traces inconnues ont été utilisées.

Le but est d'attribuer une classe (i.e. une marque et un modèle de pneumatique) aux traces inconnues. Les résultats obtenus ont ensuite été transmis à la tierce personne ayant préparé les échantillons pour évaluation. Des résultats corrects, c'est-à-dire une l'attribution à la bonne classe des traces inconnues permettront de contribuer à la validation de la méthodologie mise en place.

10.6.2 Résultats et discussion

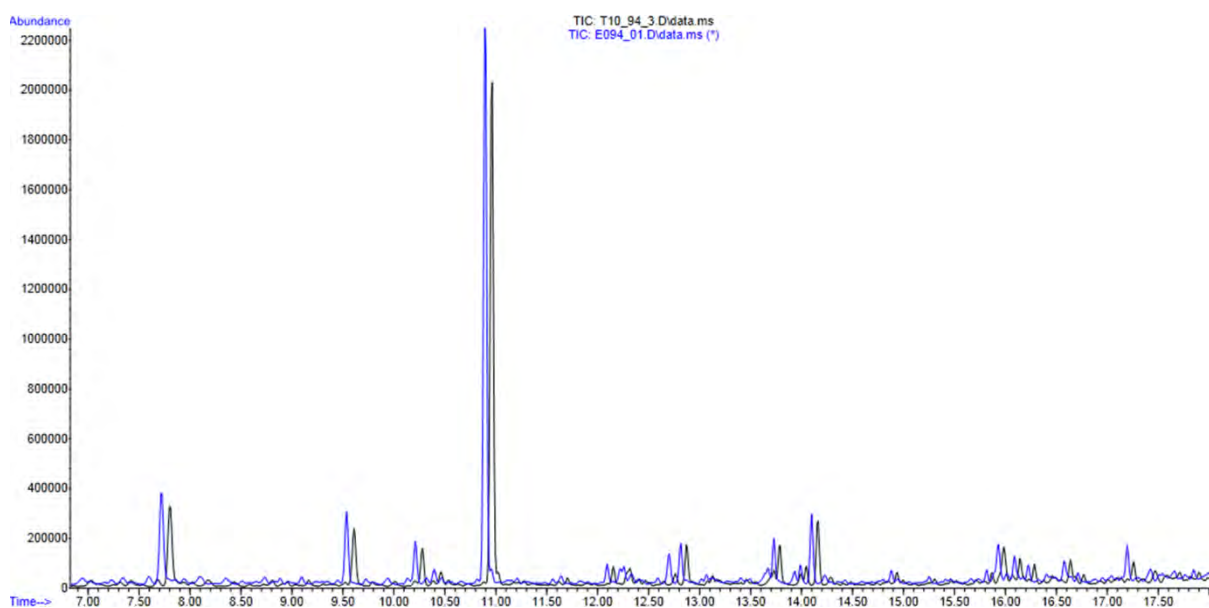
10.6.2.1 Evaluation qualitative

La comparaison visuelle des pyrogrammes des traces et de leur pneumatique source a montré que ceux-ci ne se différencient pas sur la base de leur profil général et du nombre de pics présents entre 1.00 et 28.00 min. La **Figure 175** présente les pyrogrammes du pneumatique N°8 et de sa trace en juxtaposition. Pour une meilleure visualisation, seuls un pyrogramme pour le pneumatique et un pyrogramme pour sa trace sont représentés sur cette figure.



**Figure 175 : Illustration de la non différenciation au niveau du profil général, du nombre de composés détectés et de leur temps de rétention entre :
le pyrogramme du pneumatique N°8 (en haut)
et le pyrogramme de sa trace (en bas)
(entre 1.00 et 27.00 min pour une meilleure visualisation)**

Les traces ont toutefois montré un décalage de temps de rétention de tous les composés par rapport à leur pneumatique de l'ordre de +0.05 à +0.10 min (**Figure 176**). Ce décalage s'explique tout à fait étant donné que les traces ont été analysées huit mois plus tard que les pneumatiques sur une nouvelle colonne de chromatographie. Le décalage est toutefois si faible qu'il n'est visible que lorsque les pyrogrammes sont superposés.



**Figure 176 : Illustration du décalage du temps de rétention des composés entre le pyrogramme de la trace N°10 (en noir) et le pyrogramme du pneumatique N°10 (en bleu)
(entre 7.00 et 17.50 min pour une meilleure visualisation)**

10.6.2.2 Classification non-supervisée hiérarchique

Les meilleurs résultats de classification hiérarchique ont été obtenus avec la sélection N°4. Cette sélection comprend les trois premières composantes principales. Pour les traces, les scores projetés à partir des combinaisons linéaires calculées sur la base des données prétraitées des pneumatiques ont été utilisés. Cinq modèles sur les sept testés ont permis la séparation complète des dix pneumatiques et de leur trace. Autrement dit, chacun des dix groupes n'est formé que par les analyses d'une trace et les répliques de son pneumatique source. La **Figure 177** illustre le dendrogramme complet obtenu avec la méthode de groupage du saut maximum et la distance de Manhattan pour la sélection N°4. Afin d'améliorer la visualisation de ce dendrogramme, la **Figure 178**, la **Figure 179** et la **Figure 180** présentent des parties agrandies de ce dendrogramme. Pour ces cinq modèles, les analyses d'une même trace sont généralement groupées ensemble avant d'être agrégées à une distance relative plus élevée au groupe formé par les répliques de leur pneumatique source. Cette observation indique que les analyses d'une même trace sont généralement plus similaires entre elles qu'avec le reste des données puis celles-ci sont plus similaires aux répliques du pneumatique à leur origine qu'aux autres traces et aux autres pneumatiques.

Une séparation complète des dix pneumatiques et de leur trace a également été obtenue pour la sélection N°1 mais avec la méthode du saut de Ward uniquement. Tous les autres modèles ont présenté des erreurs, mais la grande majorité des analyses des traces sont correctement agrégées avec les répliques de leur pneumatique source.

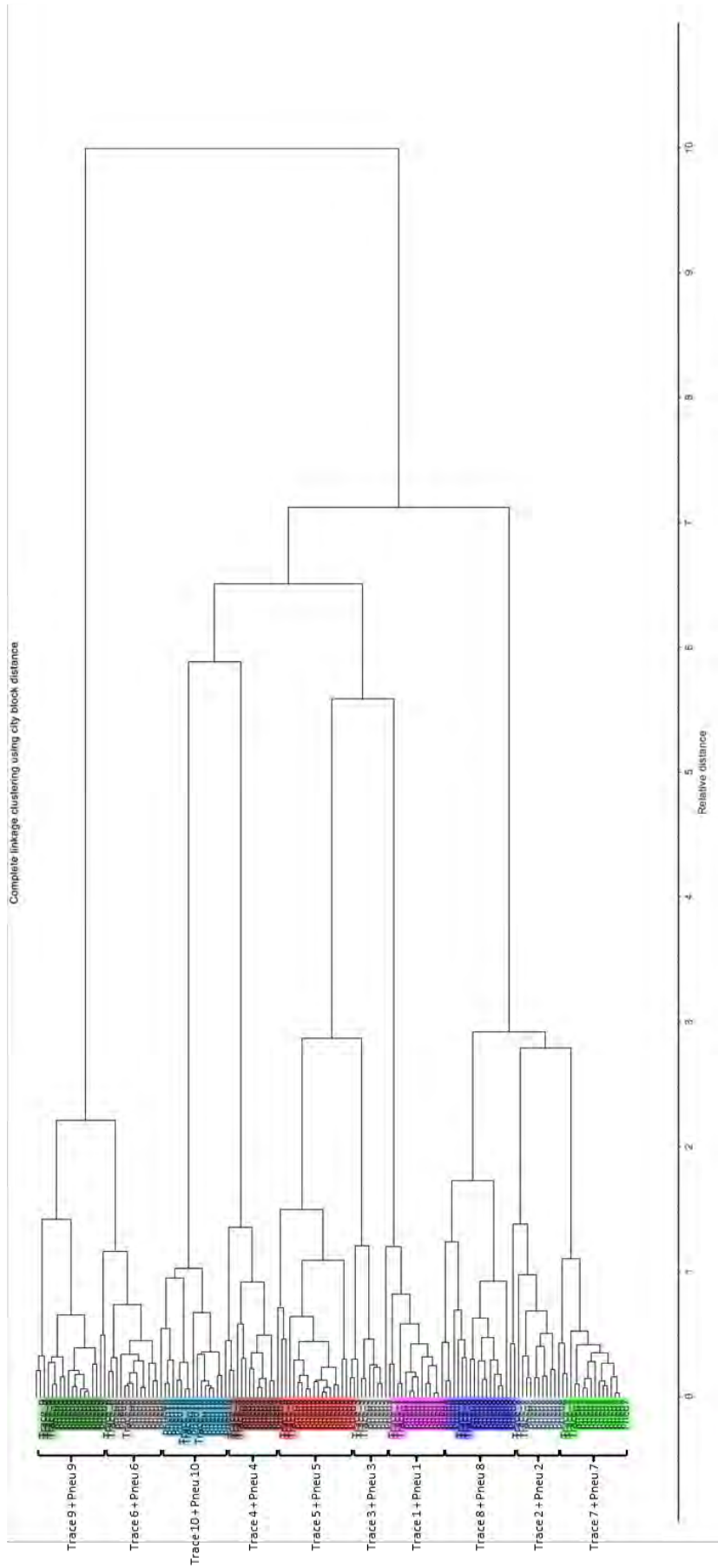


Figure 177 : Dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut maximum avec la distance de Manhattan (données prétraitées, sélection N°4)

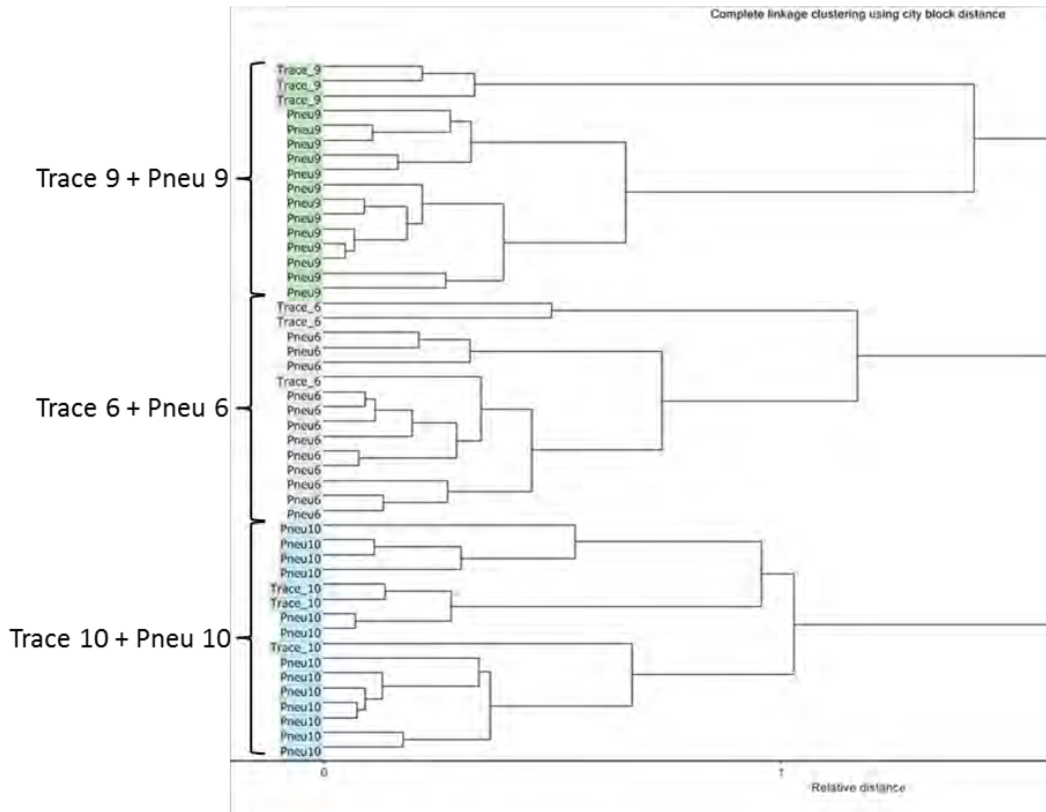


Figure 178 : Partie du dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut maximum avec la distance de Manhattan (données prétraitées, sélection N°4)

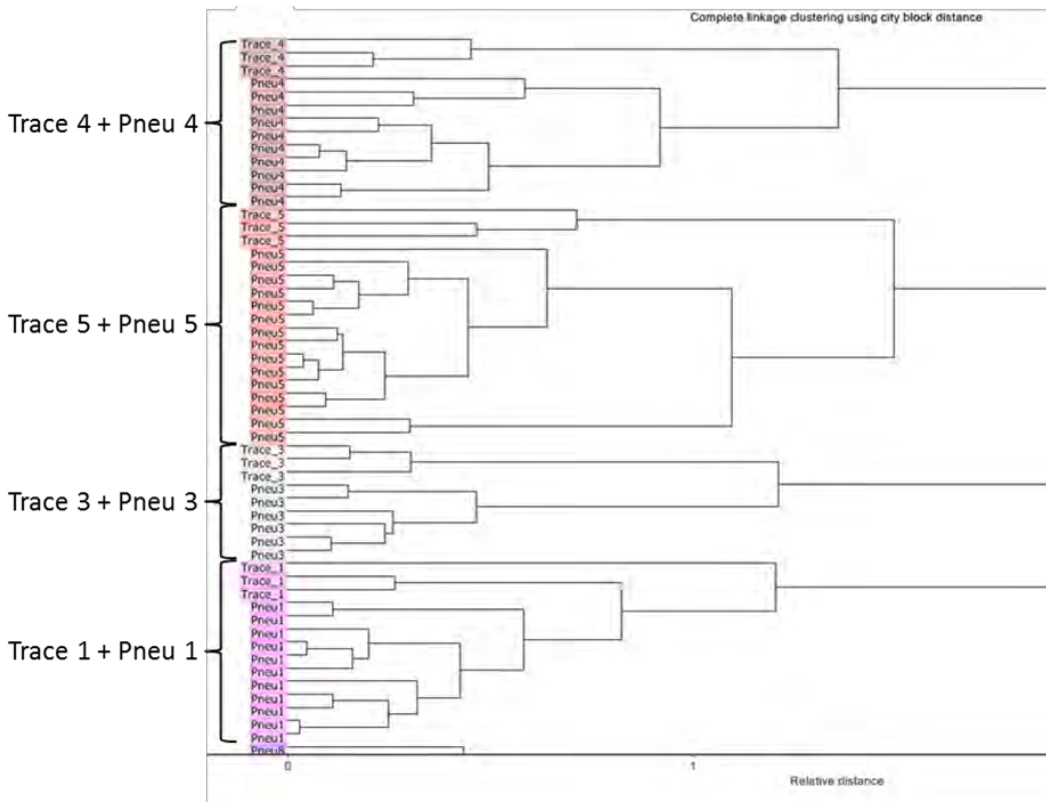


Figure 179 : Partie du dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut maximum avec la distance de Manhattan (données prétraitées, sélection N°4)

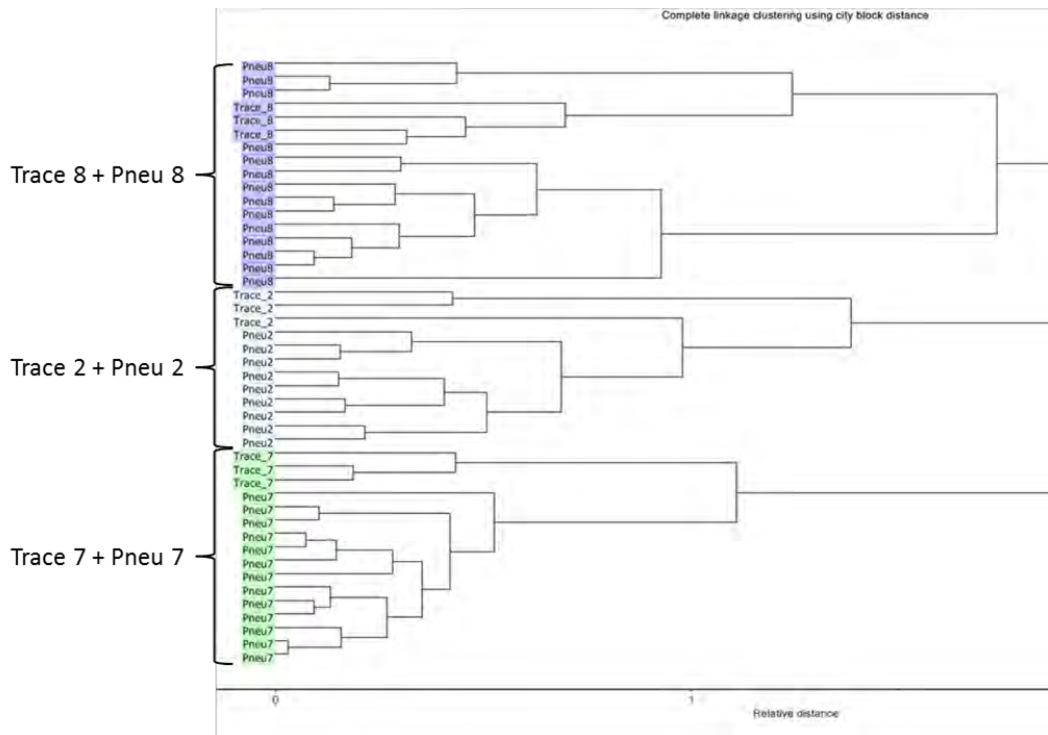


Figure 180 : Partie du dendrogramme obtenu par la méthode de groupage du saut maximum avec la distance de Manhattan (données prétraitées, sélection N°4)

10.6.2.3 Classification supervisée : analyse discriminante linéaire

Chaque échantillonnage utilisé pour la calibration du modèle, est constitué de septante-huit répliques des pneumatiques tirés aléatoirement. Chacun des dix échantillonnages a conduit à 100% de bonne classification pour la calibration. Les trente-huit répliques restants des pneumatiques ont été utilisés pour tester les modèles créés. Un taux de 100% de bonne classification a également été obtenu pour ces dix échantillonnages de validation. Les modèles créés sont ainsi parfaits puisque non seulement aucune erreur n'a été rencontrée lors de la phase de calibration mais également lors de la phase de validation.

Pour les traces, les dix modèles créés ont conduit à des erreurs : au minimum une analyse a été mal classifiée et au maximum trois analyses. Il s'agit toujours des mêmes analyses, à savoir : une analyse de la trace N°8 classifiée dans la classe du pneumatique N°7 et une ou deux analyse(s) de la trace N°6 classifiée(s) dans la classe du pneumatique N°9. Le taux d'erreurs varie donc de 3.3% à 10%. Au final, un taux moyen de bonne classification supérieur à 91% a été obtenu pour les traces. Ce résultat est jugé bon.

Pour l'analyse discriminante linéaire produite selon la procédure LOO, aucune erreur de classification n'a été relevée conduisant à un taux de bonne classification de 100%. Ainsi, la procédure LOO confirme la validité des modèles construits selon la procédure deux-tiers-un-tiers.

10.6.2.4 Tests à l'aveugle

Puisque les meilleurs résultats de classification supervisée ou non pour les pneumatiques et leur trace ont été obtenus à partir des scores des trois premières composantes principales, les scores des traces inconnues ont été projetés à partir des combinaisons linéaires calculées sur la base des données prétraitées des pneumatiques.

Les modèles de classification hiérarchique ont agrégé deux analyses de la trace inconnue T1 avec les répliques du pneumatique N°3 et une analyse avec les répliques du pneumatique N°5. Les trois analyses de la trace inconnue T2 ont été agrégées avec les répliques du pneumatique N°1 et les trois analyses de la trace inconnue T3 avec les répliques du pneumatique N°7. Les mêmes résultats ont été obtenus avec l'analyse linéaire discriminante.

La trace inconnue T2 a ainsi été attribuée au pneumatique N°1 et la trace inconnue T3 au pneumatique N°7. La trace inconnue T1 pose problème en ayant deux de ses analyses attribuées au pneumatique N°3 et une de ses analyses au pneumatique N°5. Comme les résultats obtenus pour cette trace ne permettent pas de se prononcer en faveur de l'un des deux pneumatiques, ceux-ci ont tous deux été conservés. La trace inconnue T1 a donc été jugée comme pouvant aussi bien provenir du pneumatique N°3 que du pneumatique N°5.

Il s'est avéré que la trace inconnue T2 a bien été déposée par le pneumatique N°1 et que la trace inconnue T3 a bien été déposée par le pneumatique N°7. Les résultats obtenus par la méthodologie mise en place étaient ainsi corrects. La trace inconnue T1 a été déposée par le pneumatique N°3. Celui-ci n'a pas pu être exclusivement identifié comme étant à l'origine de cette trace inconnue mais faisait toutefois partie des deux pneumatiques retenus. Le pneumatique N°5, qui a également été retenu pour la trace inconnue T1, présente un profil chimique proche du pneumatique N°3 (cf. **Chapitre 1**). Il est ainsi difficile de différencier ces deux pneumatiques et le fait que la trace inconnue T1 ait été déclarée comme pouvant provenir de l'un ou l'autre de ces deux pneumatiques s'explique tout à fait. Les résultats des tests à l'aveugle supportent la validité de la méthodologie mise en place.

10.7 Synthèse et conclusion

Les traces de pneumatiques créées lors des tests de freinage ont pu être convenablement prélevées et conditionnées par la méthode mise en place. Cette méthode de prélèvement n'a pas interféré avec les traces malgré le fait que celles-ci aient passé plus de huit mois sur la gélatine avant d'être analysées. Cette méthode de prélèvement est applicable aux traces, que celles-ci aient été déposées par un véhicule équipé d'un système de freins anti-bloquants ou non, ce qui représente un avantage par rapport à la méthode de prélèvement proposée par Sarkissian. De plus, cette méthode présente également l'avantage de conserver le dessin général des traces sur la gélatine.

La variabilité mesurée au sein de chaque trace est légèrement plus grande que l'intravariabilité de son pneumatique source. Les composés qui varient le plus entre les traces sont les mêmes que ceux qui varient le plus entre les pneumatiques. Ainsi, la variabilité des traces et la variabilité des pneumatiques se sont révélées analogues pour les huitante-six composés considérés.

Les traces ont pu être adéquatement agrégées avec les répliques de leur pneumatique à leur origine par la classification hiérarchique sur la base des scores des trois premières composantes principales ou sur la base de la sélection N°1. Le profil chimique des traces ne se différencie donc pas du profil chimique du pneumatique à son origine mais se différencie du profil chimique des autres traces et des autres pneumatiques de l'échantillonnage par les méthodes statistiques appliquées. Il est toutefois intéressant de relever que la majorité des analyses des traces ont premièrement été groupées ensemble avant d'être agrégées aux répliques de leur pneumatique source. Cela suggère qu'il pourrait être judicieux de produire des traces de comparaison afin d'obtenir du matériel de comparaison plus similaire aux traces. Toutefois, toutes les traces ont pu être correctement groupées avec les répliques des pneumatiques et la production de traces de comparaison ne semble donc pas nécessaire.

L'analyse discriminante linéaire a montré d'excellents résultats. En effet, 100% de bonne classification a été obtenu aussi bien pour la calibration du modèle que pour la validation. De plus, la validité des modèles construits selon la procédure deux-tiers-un-tiers est soutenue par la procédure de validation croisée « Leave One Out ». Plus de 91% des analyses des traces ont pu être correctement classifiées dans la classe de son pneumatique source. Trois analyses ont montré des erreurs, une de la trace N°8 et deux de la trace N°6. Ainsi il ne s'agit pas d'une mauvaise classification de toutes les analyses d'une même trace mais seulement d'une partie

des analyses de deux traces. Ce résultat est intéressant car il illustre l'importance d'avoir effectué plusieurs analyses par trace. Par exemple, pour la trace N°8, le fait que deux des analyses sur les trois effectuées soient classifiées dans une classe et la dernière analyse dans une autre classe pousse l'expérimentateur à reconsidérer les résultats obtenus pour cette trace et éventuellement à procéder à des analyses supplémentaires.

Les tests à l'aveugle menés ont permis de déterminer correctement le pneumatique à l'origine de deux des trois traces inconnues. Pour la trace inconnue T1, il n'a pas été possible de déterminer, parmi deux pneumatiques, lequel était à son origine. Il a donc été choisi de conserver ces deux pneumatiques comme pouvant être à l'origine de cette trace inconnue. Il s'est avéré que le pneumatique à la source de la trace inconnue T1 faisait partie des deux pneumatiques proposés. Les deux pneumatiques retenus (i.e. pneumatiques N°3 et 5) avaient montré, au chapitre précédent, que leurs profils chimiques étaient proches permettant d'expliquer la difficulté d'identifier lequel parmi ces deux pneumatiques était à l'origine de la trace inconnue T1.

Les résultats des tests à l'aveugle supportent ainsi la validité de la méthodologie mise en place. Il convient de relever que les traces inconnues provenaient d'un des dix pneumatiques de l'échantillonnage. C'est pourquoi la terminologie « déterminer le pneumatique à l'origine de la trace inconnue » est utilisée dans ce contexte.

Les tests à l'aveugle ont été menés plus de deux ans après que les pneumatiques et leur trace aient été analysés. Les résultats corrects obtenus montrent que la méthodologie mise en place est valable dans le temps.

11 Application de la méthodologie à un échantillonnage étendu de pneumatiques

11.1 Introduction

Il a pu être valablement démontré qu'en général, le profil chimique des traces ne se différencie pas du profil chimique du pneumatique à son origine mais se différencie du profil chimique des autres traces et des autres pneumatiques de l'échantillonnage considéré. Toutefois, seuls dix pneumatiques et leur trace constituaient cet échantillonnage. Il convient maintenant d'appliquer la méthodologie développée à un plus grand nombre de pneumatiques afin d'évaluer la capacité de discrimination de celle-ci. Il a été choisi de procéder à l'analyse d'un plus grand échantillonnage de pneumatiques plutôt que de traces puisqu'il est beaucoup plus aisé d'acquérir des prélèvements de pneumatiques. En effet, les traces nécessitent la réalisation de freinages alors qu'un prélèvement de pneumatique peut être directement effectué sur la bande de roulement. Le choix de ce nouvel échantillonnage est justifié par la similitude des résultats entre les traces et les pneumatiques à leur source.

11.2 Echantillonnage

Afin de constituer l'échantillonnage, il a été choisi de demander à des volontaires possédant un véhicule de tourisme de procéder à un prélèvement de quelques millimètres sur le centre de la bande de roulement de leurs pneumatiques. Cet échantillonnage a été mené de façon non dirigée. En d'autres termes, il n'a pas été demandé aux volontaires quelle était la marque de leurs pneumatiques avant d'inclure ceux-ci dans l'échantillonnage. Cette façon de procéder est importante pour pouvoir constituer un échantillonnage représentatif des pneumatiques circulant sur les routes suisses. En effet, si une marque de pneumatique est plus représentée sur le marché suisse, elle devrait également être plus représentée dans un échantillonnage réalisé de cette façon. De plus, il s'agit de pneumatiques en état de rouler, garantissant que ceux-ci auraient pu être potentiellement à la source d'une trace de pneumatique d'intérêt au moment où ils ont été échantillonnés.

Il a été choisi de s'intéresser aux pneumatiques « été » ou « toute saison ». La méthode analytique a été développée et optimisée sur deux pneumatiques « été ». Celle-ci est ainsi adaptée pour les pneumatiques « été » et sera appliquée aux pneumatiques « toute saison ». Le choix de considérer de tels pneumatiques a été fait selon l'a priori que des traces de pneumatiques ont plus de chance d'être observées et prélevées sur des cas durant la période

où des pneumatiques « été » sont montés sur les véhicules. Il en va de même pour les pneumatiques « toute saison », ceux-ci étant précisément conçus pour être utilisés tout au long de l'année.

Un protocole de prélèvement ainsi qu'une fiche d'informations à remplir ont été transmis à chaque volontaire. Certains numéros DOT n'ont pas été transmis car les volontaires n'ont pas trouvé l'inscription de ce numéro sur le flanc du pneumatique.

Soixante échantillons de pneumatiques ont ainsi été récoltés, dont les détails sont présentés dans le **Tableau 63**. Les numéros DOT manquants ont été notés N.A. (*not available*).

N° du pneumatique	Marque	Modèle	Made in	Taille	N°DOT
1	Kleber	C701TK	France	155/70R13	269△
2	Michelin	MXV2	Germany	205/60R15	N.A.
3	BF Goodrich	G-Force Profiler	Germany	205/55R16	N.A.
4	BF Goodrich	G-Force Profiler	Germany	205/55R16	N.A.
5	BF Goodrich	G-Force Profiler	Germany	205/55R16	N.A.
6	BF Goodrich	G-Force Profiler	Germany	205/55R16	N.A.
7	Continental	ContiEcoContact EP	Portugal	175/65/R14	N.A.
8	Continental	ContiEcoContact EP	Portugal	175/65/R14	N.A.
9	Continental	ContiEcoContact EP	Portugal	175/65/R14	N.A.
10	Continental	ContiEcoContact EP	Germany	175/65/R14	2006
11	Bridgestone	ER30	France	205/55R16	N.A.
12	Bridgestone	ER30	France	205/55R16	N.A.
13	Bridgestone	RE720	Poland	205/55R16	N.A.
14	Bridgestone	RE720	France	205/55R16	N.A.
15	Goodyear	Ultra grip 6	Slovenia	195/60R15	2803
16	Continental	ContiSportContact 3	Germany	225/45ZR17	N.A.
17	Yokohama	Geolandar G91	Japan	225/65R17	N.A.
18	Bridgestone	ER370	Japan	225/50R17	1508
19	Bridgestone	ER370	Japan	225/50R17	1508
20	Bridgestone	ER370	Japan	225/50R17	1508
21	Bridgestone	ER370	Japan	225/50R17	1508
22	Pirelli	P6000	Turk Mali	185/60R15	2107
23	ESA TECAR	Super Grip 5	GreatBritain	145/80R13	499△
24	ESA TECAR	Super Grip 5	GreatBritain	145/80R13	2400
25	ESA TECAR	Super Grip 5	GreatBritain	145/80R13	499△
26	ESA TECAR	Super Grip 5	GreatBritain	145/80R13	2400
27	Michelin	Energy	United Kingdom	185/65R15	4205
28	Michelin	Energy	United Kingdom	185/65R15	4205
29	Michelin	Energy	United Kingdom	185/65R15	4205
30	Michelin	Energy	United Kingdom	185/65R15	4205
31	Michelin	Pilot Primacy	Germany	205/55R16	1406
32	Michelin	Pilot Primacy	Germany	205/55R16	1406
33	Goodyear	Excellence	France	205/55R16	0608
34	Goodyear	Excellence	France	205/55R16	0608
35	Bridgestone	D380 EVO	France	145/70R13	N.A.
36	Goodyear	Excellence	France	195/50R15	1105
37	Goodyear	Excellence	France	195/50R15	1105
38	Michelin	Energy	Spain	165/70R13	0105
39	Michelin	Energy	Spain	165/70R13	0105
40	Michelin	Energy	Spain	165/70R13	0105
41	Michelin	Energy	Spain	165/70R13	0105
42	Michelin	Energy	Italy	185/60R14	1004
43	Bridgestone	ER70	Spain	185/60R14	1103
44	Michelin	Energy	Germany	195/60R15	2006
45	Michelin	Primacy HP	Spain	205/65R16	1008
46	Michelin	Primacy HP	Spain	205/65R16	1008
47	Michelin	Primacy HP	Spain	205/65R16	1008

48	Michelin	Primacy HP	Spain	205/65R16	1008
49	Michelin	Energy	Germany	195/60R15	2006
50	Pirelli	P6	Italy	215/60R16	4206
51	Michelin	Energy	Spain	185/60R14	4707
52	Echo4Four	Rechapé à Vevey	Suisse	215/80R16	2304
53	Dunlop	SP Sport 01	Germany	205/55R16	2906
54	Dunlop	SP Sport 01	Germany	205/55R16	2906
55	Dunlop	SP Sport 01	Germany	205/55R16	0908
56	Dunlop	SP Sport 01	Germany	205/55R16	0908
57	Continental	PremiumContactSSR	Germany	205/55R16	2108
58	Continental	PremiumContactSSR	Germany	205/55R16	2108
59	Continental	PremiumContactSSR	Germany	205/55R16	2108
60	Continental	PremiumContactSSR	Germany	205/55R16	2108

Tableau 63 : Détails des pneumatiques faisant partie de l'échantillonnage

Les pneumatiques N°15, 17 et 23 à 26 sont des pneumatiques « toute saison ». Tous les autres pneumatiques de l'échantillonnage sont des pneumatiques « été ». Le pneumatique N°52 a été rechapé⁴⁸ en 2004 à Vevey. Les pneumatiques N°3, 23 et 25 présentent un numéro DOT de trois chiffres suivi d'un symbole en forme de triangle. Avant l'an 2000, les numéros DOT ne comprenaient que trois chiffres, les deux premiers pour la semaine de fabrication et le troisième pour l'année. Le triangle indique quant à lui la décennie des années nonante. Ces trois pneumatiques ont ainsi été fabriqués durant l'année 1999. Il est important de relever que même si le numéro DOT n'est pas disponible pour plusieurs pneumatiques de l'échantillonnage, il s'agit de pneumatiques qui étaient utilisés par les volontaires au moment du prélèvement.

Les quatre marques les plus représentées dans l'échantillonnage sont, dans l'ordre décroissant, Michelin (32%), Bridgestone (17%), Continental (15%) et GoodYear (8%). Il s'agit des quatre marques les plus importantes sur le marché mondial en termes de parts de marché (Global Tires & Rubber, 2012). La présence des échantillons qui figurent par ensemble de deux ou quatre s'explique par le fait que certains volontaires ont prélevé un échantillon sur chacun des pneumatiques montés sur leur véhicule. Pour chaque essieu, les pneumatiques montés doivent présenter des caractéristiques similaires (i.e. même construction : radiale ou diagonale, même taille, etc.). Les pneumatiques sont généralement achetés par paire ou par lot de quatre. Parmi les soixante pneumatiques de l'échantillonnage, dix-huit ont été fournis par la police neuchâteloise. Il s'agit de pneumatiques délibérément crevés qui ont fait l'objet d'une investigation. Ceux-ci figurent en un seul exemplaire lorsque seul le pneumatique crevé a été transmis à la police.

⁴⁸ Le rechapage, ou le regommage, consiste à appliquer une bande de roulement neuve sur la carcasse d'un pneumatique usagé. Avant l'application de la nouvelle bande de roulement, l'ancienne est complètement enlevée.

11.3 Méthodologie

11.3.1 Préparation des échantillons et acquisition des données

Chaque échantillon est constitué d'un morceau de bande de roulement mesurant quelques millimètres carré de surface pour environ 1-2 millimètres d'épaisseur. Il a été aisément possible de distinguer la face extérieure du prélèvement de la face intérieure sous microscope. Ainsi, des morceaux de l'ordre de 0.04 à 0.07 mm³ de différentes formes et épaisseurs ont été découpés sur la face extérieure de chaque échantillon (face en contact avec la chaussée) en vue de leur analyse. Pour chaque échantillon, trois morceaux ont été analysés séparément selon la procédure décrite au **Chapitre 6.4.3** à la page 110 avec la méthode TYRE v.1. Chaque analyse représente un réplica de l'échantillon. La macro « Pneu01 » développée au **Chapitre 8.4.1.2** à la page 227 a été utilisée pour intégrer les huitante-six composés.

11.3.2 Analyse en composantes principales

Une analyse en composantes principales a été entreprise sur l'ensemble des données prétraitées⁴⁹ des pneumatiques de l'échantillonnage. Seules les données prétraitées ont été considérées étant donné qu'elles ont fourni de meilleurs résultats aux chapitres précédents. Le but consiste à explorer visuellement la structure des données afin d'évaluer si les pneumatiques de l'échantillonnage se séparent les uns des autres suivant les premières composantes principales. Étant donné qu'il y a plusieurs échantillons de pneumatiques de même marque et modèle, il est intéressant de voir si leurs réplicas respectifs sont tous groupés ensemble ou si au contraire, chaque pneumatique se distingue de tous les autres pneumatiques. La même procédure que celle utilisée au **Chapitre 9.2.3** à la page 246 a été utilisée mais avec 20 segments de 9 analyses pour la validation croisée.

⁴⁹ Pour simplifier la lecture de ce chapitre, la dénomination « données prétraitées » fait référence aux données normalisées et prétraitées par un traitement de double racine carrée.

11.3.3 Classification supervisée : analyse discriminante

L'analyse discriminante a été entreprise à l'aide du logiciel Unscrambler® X version 10.1 de chez CAMO software AS. Dans un premier temps, les soixante pneumatiques de l'échantillonnage ont été utilisés. Le premier modèle de classification a été construit sur la base des marques de pneumatiques. Puis, les modèles de pneumatiques ont été utilisés, conduisant à un plus grand nombre de catégories. Finalement, un modèle de classification a été construit sur la base de catégories ne contenant que les pneumatiques présentant les mêmes caractéristiques, tels que : marque, modèle, taille, pays de fabrication et numéro DOT. Ainsi deux pneumatiques de même marque et de même modèle mais qui diffèrent de par leur taille ont été séparés en deux catégories différentes pour ce troisième modèle de classification.

Le **Tableau 64** résume les paramètres sélectionnés pour la production des ADL.

Poids des variables	1.0 pour chaque variable
Probabilités a priori	Egales
Méthode	Linéaire

Tableau 64 : Paramètres fixés pour les ADL

Etant donné qu'il y a peu, voire pas assez, d'objets (i.e. répliques) pour certaines catégories, il n'a pas été possible de séparer les données en un échantillon d'apprentissage et un échantillon test. Ainsi, les modèles de classification ont été construits en tenant compte de l'ensemble des répliques. De tels modèles présentent la faiblesse d'être trop optimistes. C'est pourquoi la procédure de validation croisée « Leave One Out » (LOO) a également été utilisée. Celle-ci a été entreprise à l'aide du logiciel R version 2.15.3 (Copyright© 2013 The R Foundation for Statistical Computing). L'analyse discriminante linéaire a été effectuée avec les mêmes paramètres que dans le **Tableau 64** pour le poids des variables et les probabilités a priori.

Afin de tester le meilleur modèle de classification obtenu pour l'entièreté de l'échantillonnage, l'analyse discriminante a également été appliquée à un échantillonnage réduit de pneumatiques. Seules les marques de pneumatiques présentant au minimum deux pneumatiques par modèle ont été conservées afin que le nombre de répliques contenus dans chaque catégorie soit suffisamment important pour permettre la création d'un échantillon d'apprentissage et un échantillon test. Cinquante pneumatiques sur les soixante ont ainsi été conservés. Une analyse discriminante a été effectuée sur cet échantillon réduit à l'aide du logiciel Unscrambler® X version 10.1. Une analyse discriminante quadratique a également été testée.

11.4 Résultats et discussion

11.4.1 Analyse en composantes principales

Le pourcentage de variance expliquée ainsi que le pourcentage de variance cumulée pour chacune des composantes principales sont présentés dans le **Tableau 65**.

Composante principale N°	Données prétraitées	
	Variance expliquée (en %)	Variance cumulée (en %)
1	72.11	72.11
2	13.03	85.14
3	3.81	88.95
4	3.08	92.03
5	1.89	93.92
6	1.23	95.15
7	0.89	96.04

Tableau 65 : Pourcentages de variance expliquée et de variance cumulée pour les données prétraitées des soixante pneumatiques

Etant donné que les variances expliquées de la calibration et de la validation sont proches (**Figure 181**), seules les valeurs de la calibration sont présentées.

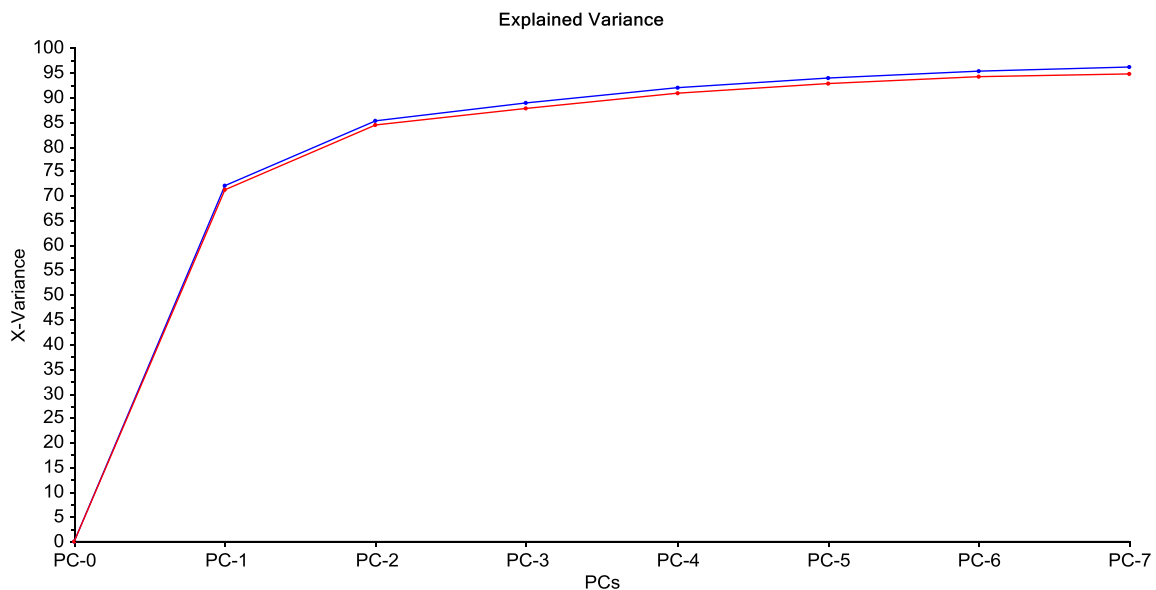


Figure 181 : Courbes de variance cumulée de la calibration (en bleu) et de la validation (en rouge) de l'ACP appliquée aux soixante pneumatiques

Les trois premières composantes principales permettent d'expliquer plus de 88% de la variance et ce résultat est jugé bon.

La **Figure 182** présente les scores des deux premières composantes principales. Les analyses d'une même marque de pneumatique sont de la même couleur sur cette figure.

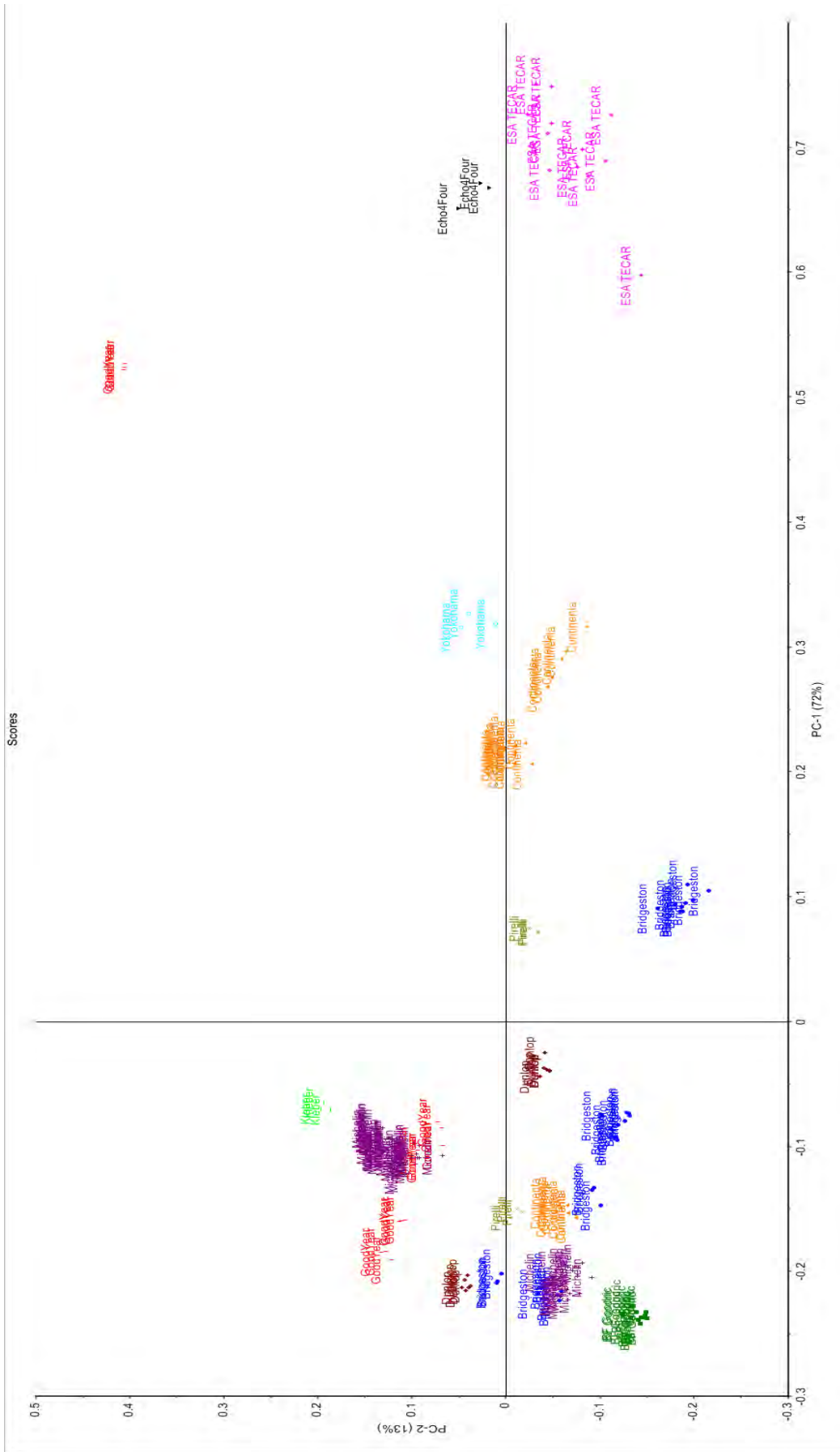


Figure 182 : Scores pour les deux premières composantes principales pour les soixante pneumatiques (données prétraitées)

Il convient premièrement de noter la présence de plusieurs groupes sur la **Figure 182**. Les répliques d'un même pneumatique sont toujours regroupés. Dans plusieurs cas, les pneumatiques de même marque forment des groupes différents. La majorité des différents groupes d'une même marque correspond à des modèles de pneumatiques différents. Ce constat supporte que l'intravariabilité au sein de chacun des pneumatiques est plus faible que l'intervariabilité, ce qui avait déjà été mis en évidence pour les dix pneumatiques du **Chapitre 1**. Ce point sera étudié en détail mais suggère que des pneumatiques de même marque mais de modèles différents peuvent être séparés par l'ACP.

Les analyses formant les trois groupes situés le plus à droite de la première composante principale se séparent aisément les uns des autres et des autres groupes. Le quatrième groupe le plus à droite se distingue également des autres groupes, même si la séparation est moins marquée.

Ces quatre groupes sont formés uniquement par les répliques des pneumatiques suivants:

- Pneumatiques N°23-26 : quatre pneumatiques de la marque ESA TECAR, modèle Super Grip 5 (répliques encerclés en rose sur la **Figure 183**)
- Pneumatique N°52 : pneumatique rechapé Echo4Four (répliques encerclé en noir sur la **Figure 183**)
- Pneumatique N°15 : pneumatique Goodyear, modèle Ultra Grip 6 (répliques encerclés en rouge sur la **Figure 183**)
- Pneumatique N°17 : pneumatique Yokohama, modèle Geolandar G91 (répliques encerclé en bleu clair sur la **Figure 183**)

Le groupe de la marque ESA TECAR présente une plus grande dispersion que les trois autres groupes. Cette dispersion plus importante peut s'expliquer par le fait que les répliques de quatre pneumatiques forment ce groupe contre un seul pneumatique pour les trois autres groupes. De plus, l'un des répliques du groupe de la marque ESA TECAR est relativement éloigné des autres, suggérant qu'il s'agit d'une valeur aberrante. Ce réplique devra ainsi potentiellement être écarté pour les modèles de classification.

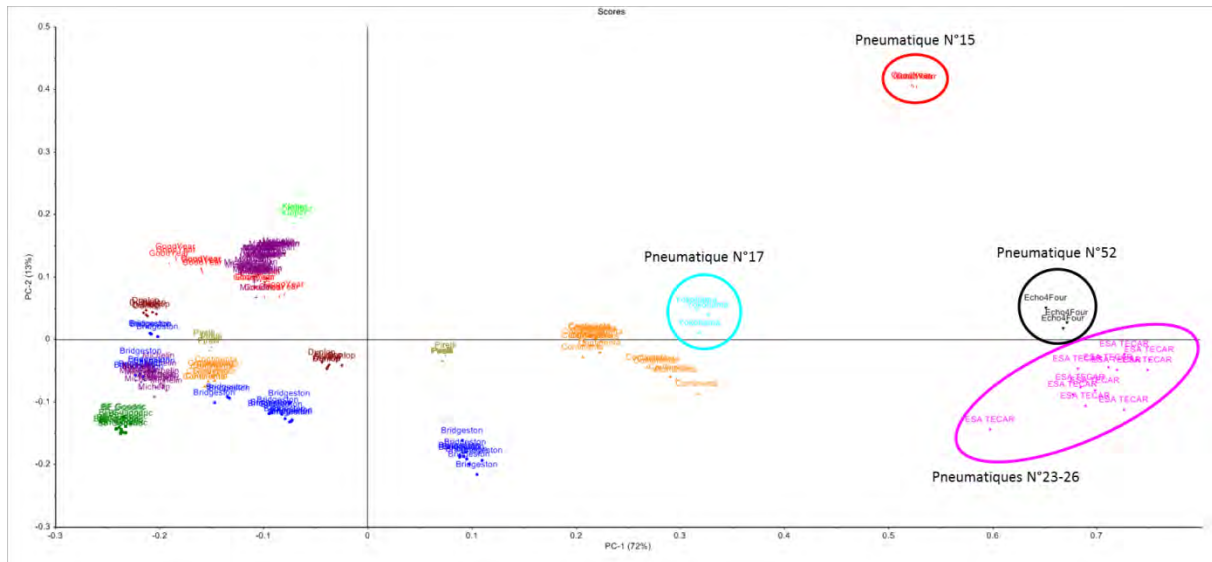


Figure 183 : Illustration des groupes de pneumatiques situés le plus à droite de la première composante principale

Les répliques des pneumatiques formant ces quatre groupes ont donc des scores positivement élevés pour la première composante principale. L'étude des coefficients des combinaisons linéaire a permis d'identifier les composés qui influencent le plus positivement la première composante principale. Il s'agit de l'isoprène (composé N°3) et du (DL)-limonène (composé N°49). Les pneumatiques des quatre groupes se différencient ainsi des autres pneumatiques de l'échantillonnage principalement par l'abondance relative de ces deux composés, qui sont pour rappel le monomère et le dimère du polyisoprène. Une observation des données semi-quantitatives a montré que les pneumatiques de ces quatre groupes ont une abondance relative élevée pour l'isoprène et le (DL)-limonène par rapport aux pneumatiques ayant des scores négatifs pour la première composante principale. Ces résultats supportent que les pneumatiques de ces quatre groupes contiennent une plus grande proportion de polyisoprène que les autres pneumatiques de l'échantillonnage. Trois de ces quatre groupes sont formés par tous les pneumatiques « toute saison » de l'échantillonnage et le dernier groupe est constitué des répliques du pneumatique rechapé. Un pneumatique « toute saison » doit être adapté à tout type de conditions de route. Il n'est ainsi pas surprenant que ces pneumatiques se distinguent aisément des pneumatiques « été » de l'échantillonnage puisque le mélange et les proportions de polymères sont choisis pour conférer à un pneumatique les aptitudes attendues de celui-ci. Le pneumatique rechapé contient également une proportion plus importante de polyisoprène. Etant donné qu'il s'agit du seul pneumatique rechapé de l'échantillonnage, il n'est pas possible de tirer des généralités quant au rechapage.

Le groupe formé par les trois réplikas du pneumatique « toute saison » Goodyear, modèle Ultra Grip 6, se différencie grandement des autres pneumatiques de la même marque mais de modèles différents. Les autres pneumatiques Goodyear de l'échantillonnage sont tous des pneumatiques « été ».

Etant donné que les quatre groupes qui viennent d'être discutés se séparent facilement des autres pneumatiques par les deux premières composantes principales, ceux-ci sont temporairement écartés pour permettre de se concentrer sur les données restantes.

La **Figure 184** présente les scores des deux premières composantes principales de l'ACP des soixante pneumatiques mais avec un agrandissement de la zone d'intérêt. Les analyses d'un même modèle de pneumatique sont de la même couleur sur cette figure et les suivantes. Les marques ne faisant pas partie des quatre marques les plus représentées dans l'échantillonnage ont premièrement été considérées.

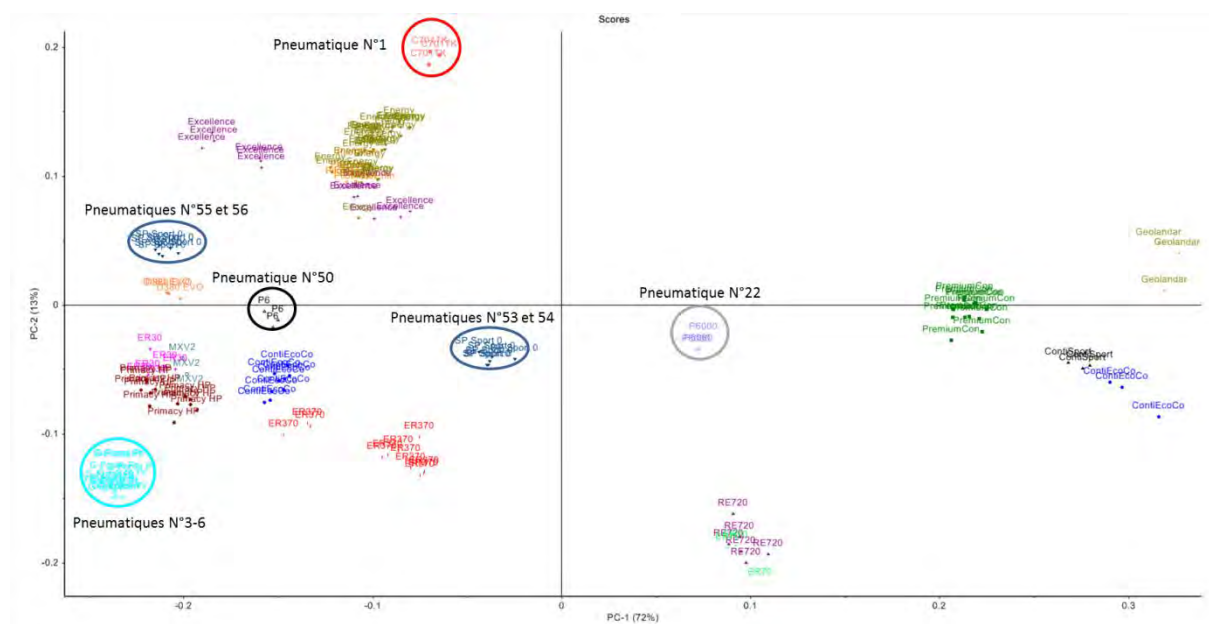


Figure 184 : Illustration des groupes formés par les pneumatiques des marques les moins représentées dans l'échantillonnage

Les caractéristiques liées au pays de production (P), à la taille du pneumatique (T) ainsi qu'au numéro DOT (D), ont été appelées pour la suite « caractéristiques PTD » afin de simplifier la lecture.

Le seul pneumatique de la marque Kleber de l'échantillonnage (pneumatique N°1) se différencie facilement des autres pneumatiques principalement par la deuxième composante principale. Ses trois réplikas sont encadrés en rouge sur la **Figure 184**.

Tous les répliques des quatre pneumatiques de la marque BF Goodrich (pneumatiques N°3-6) sont regroupés et séparés des autres pneumatiques (encerclés en bleu clair sur la **Figure 184**). Ces quatre pneumatiques sont tous du même modèle, de la même taille et ont tous été fabriqués en Allemagne. Malheureusement, il n'est pas possible de savoir quand ces pneumatiques ont été produits, leur numéro DOT n'étant pas disponible.

Les deux pneumatiques de la marque Pirelli, de modèles différents, sont également bien séparés l'un de l'autre et des autres pneumatiques (répliques du pneumatique N°50, modèle P6, encerclés en noir et répliques du pneumatique N°22, modèle P6000, encerclés en gris sur la **Figure 184**). Ces deux pneumatiques sont de modèles différents et diffèrent également au niveau de leur taille, de leur pays de production ainsi que de leur numéro DOT.

Les quatre pneumatiques de la marque Dunlop, modèle SP Sport 01, forment deux groupes bien séparés l'un de l'autre et également des autres pneumatiques (les deux groupes sont encerclés en bleu foncé sur la **Figure 184**). Ces quatre pneumatiques diffèrent quant à leurs caractéristiques PTD. Ceux-ci sont de la même taille et ont été fabriqués en Allemagne mais diffèrent quant à leur année et semaine de production. Les répliques des deux pneumatiques fabriqués la 29^{ème} semaine de 2006 forment un groupe (pneumatiques N°53 et 54) alors que les répliques des deux pneumatiques fabriqués la 9^{ème} semaine de 2008 forment le deuxième groupe (pneumatiques N°55-56).

Les pneumatiques des quatre marques les plus représentées dans l'échantillonnage sont maintenant considérés.

Pneumatiques de la marque Bridgestone

Dix pneumatiques de la marque Bridgestone sont présents dans l'échantillonnage, répartis en cinq modèles. Les répliques des deux pneumatiques de modèle RE720 (pneumatiques N°13 et 14) sont bien regroupés avec également les répliques du pneumatique de modèle ER70 (pneumatique N°43). L'emploi de composantes principales supplémentaires ne permet pas de séparer complètement les répliques de ces deux modèles de la marque Bridgestone. Les deux pneumatiques de modèle RE720 sont de la même taille mais ont été fabriqués dans des pays différents. Le pneumatique de modèle ER70 est non seulement de taille différente que ceux du modèle RE720 mais également de pays de production différent. Ainsi, malgré ces différences au niveau des caractéristiques PTD, ces trois pneumatiques ne peuvent pas être séparés les uns des autres par l'ACP mais sont toutefois bien séparés de tous les autres

pneumatiques de l'échantillonnage, comme illustré sur la **Figure 185** (les répliques de ces trois pneumatiques, N°13-14 et 43, sont encerclés en violet sur cette figure).

Les répliques des quatre pneumatiques de modèle ER370 (pneumatiques N°18-21), de même taille, fabriqués dans le même pays durant la même semaine de 2008, forment un groupe bien séparé des autres pneumatiques (encerclés en rouge sur la **Figure 185**). Les répliques du pneumatique N°19, qui sont bien regroupés, sont toutefois légèrement éloignés des répliques des trois autres pneumatiques de ce modèle. Ce pneumatique se différencie ainsi légèrement des trois autres alors qu'il présente les mêmes caractéristiques PTD (ses répliques sont entourés en orange sur la **Figure 185**).

Les répliques des deux pneumatiques de modèle ER30 (pneumatiques N°11-12) sont regroupés (encerclés en rose sur la **Figure 185**). Bien que ne montrant pas de superposition avec les répliques des pneumatiques Michelin, modèles Primacy HP et MXV2, les répliques des pneumatiques de modèle ER30 sont très proches de ceux-ci selon les deux premières composantes principales. Alors que la troisième composante principale permet une bonne séparation des répliques du pneumatique Michelin, modèle MXV2, des deux pneumatiques Bridgestone, modèle ER30, ces derniers ne sont jamais séparés des pneumatiques Michelin, modèle Primacy HP, par aucune des composantes principales supplémentaires.

Le pneumatique N°35, de la marque Bridgestone, modèle D380 EVO, a ses répliques regroupés et bien séparés de tous les autres pneumatiques (encerclés en rose pâle sur la **Figure 185**).

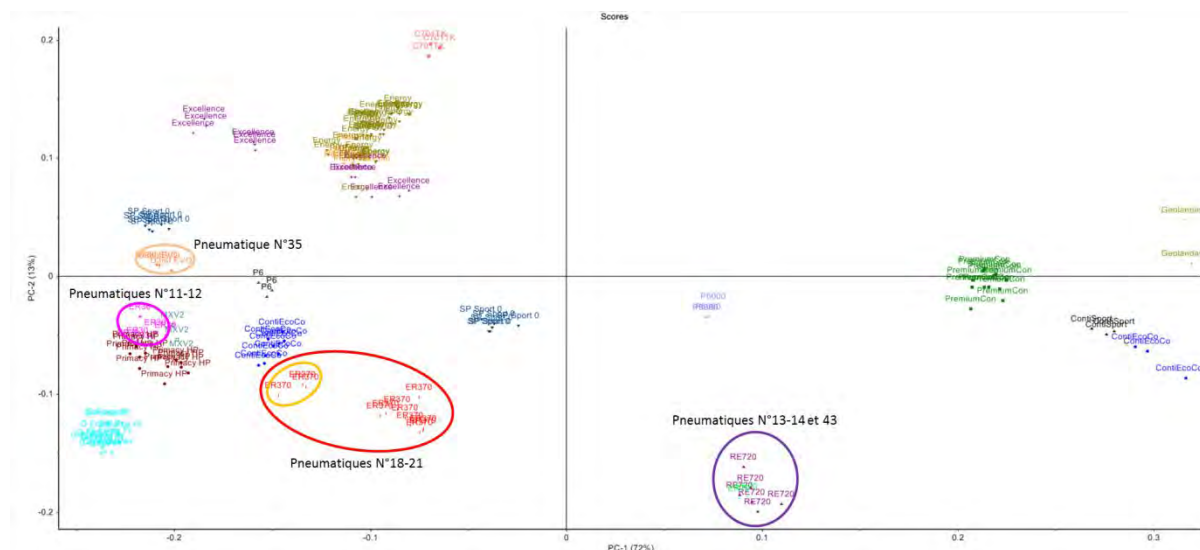


Figure 185 : Illustration des groupes formés par les pneumatiques de la marque Bridgestone, de modèles différents

Pneumatiques de la marque Goodyear

Cinq pneumatiques de la marque Goodyear sont présents dans l'échantillonnage. Quatre sont du modèle Excellence et ont été fabriqués en France mais sont différenciables par paires au niveau de leurs autres caractéristiques PTD. Les répliques de ces quatre pneumatiques forment deux groupes, chacun formé par la paire de pneumatiques présentant les mêmes caractéristiques PTD. Le premier groupe est formé par les répliques des deux pneumatiques de taille 195/50R15, fabriqués la 11^{ème} semaine de 2005 (pneumatiques N°36 et 37). Le deuxième groupe est formé par les pneumatiques N°33 et 34, de taille 205/55R16 et fabriqués la 6^{ème} semaine de 2008. Les répliques de ces deux groupes sont encadrés en violet sur la **Figure 187**. Les deux groupes du modèle Excellence sont proches l'un de l'autre mais seul le deuxième groupe présente une superposition avec les pneumatiques Michelin, modèles Energy et Pilot Primacy. La troisième composante principale permet cependant la séparation complète de ce deuxième groupe des pneumatiques Michelin.

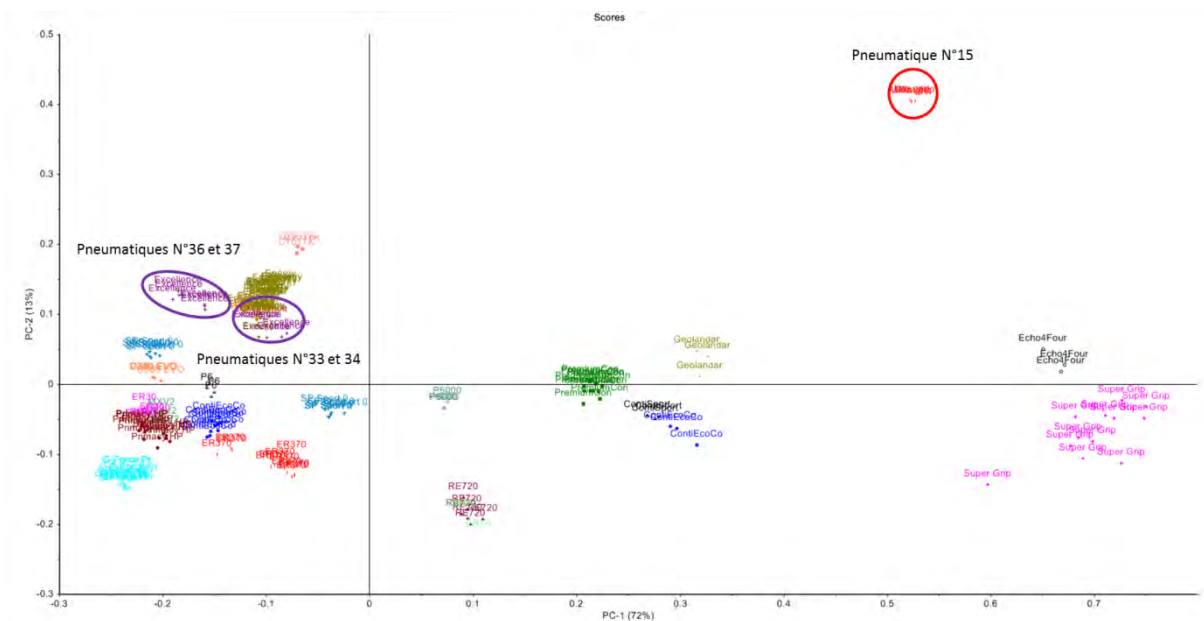


Figure 187 : Illustration des groupes formés par les pneumatiques de la marque Goodyear, de modèles différents

Le cinquième pneumatique de la marque Goodyear de l'échantillonnage se sépare complètement de tous les autres pneumatiques. Ses répliques sont encadrés en rouge sur la **Figure 187**. Ce pneumatique est un pneumatique « toute saison » et a déjà été discuté.

Pneumatiques de la marque Michelin

Dix-neuf pneumatiques de la marque Michelin sont présents dans l'échantillonnage. Douze de ces pneumatiques sont de modèle Energy, quatre de modèle Primacy HP, deux de modèles Pilot Primacy et un de modèle MXV2.

Les répliques des douze pneumatiques, modèle Energy (pneumatiques N°27-30, 38-42, 44, 49, et 51), sont regroupés avec les répliques des deux pneumatiques de modèle Pilot Primacy (pneumatiques N°31-32). Les répliques de ces quatorze pneumatiques sont encerclés en vert sur la **Figure 187**. L'emploi de composantes principales supplémentaires ne permet pas la séparation complète entre les répliques de ces deux modèles. Le groupe formé par les pneumatiques de ces deux modèles de la marque Michelin se sépare bien des autres pneumatiques de l'échantillonnage, excepté des deux pneumatiques Goodyear, modèle Excellence de taille 205/55R16 (pneumatiques N°33-34). Comme déjà explicité lors de la discussion pour les pneumatiques de la marque Goodyear, la troisième composante principale permet de séparer les pneumatiques Michelin des deux pneumatiques Goodyear. Les répliques des douze pneumatiques de modèle Energy ne sont pas complètement mélangés. Les répliques des pneumatiques de ce modèle qui partagent les mêmes caractéristiques PTD sont plus proches les uns des autres que des répliques des autres pneumatiques de modèle Energy avec lesquels les caractéristiques PTD diffèrent. Par exemple, les répliques des quatre pneumatiques de modèle Energy produits au Royaume-Uni la 42^{ème} semaine de 2005 (pneumatiques N°27-30) sont regroupés. Leur groupe montre toutefois une superposition avec le groupe formé par les répliques des quatre pneumatiques produits en Espagne la 1^{ère} semaine de 2005 (pneumatiques N°38-41).

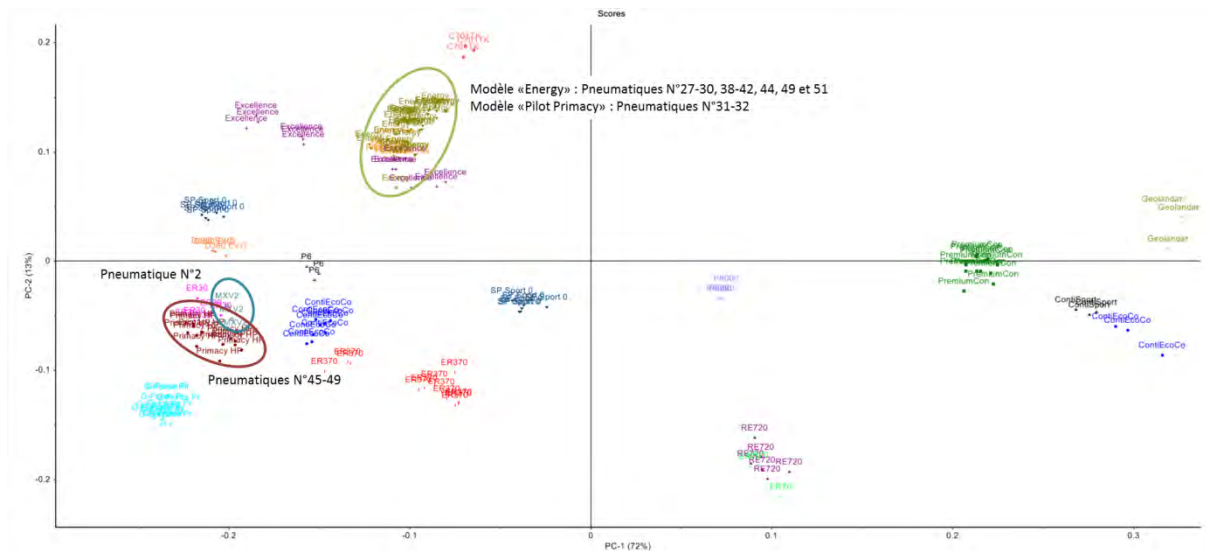


Figure 188 : Illustration des groupes formés par les pneumatiques de la marque Michelin, de modèles différents

Les répliques des quatre pneumatiques, modèle Primacy HP (pneumatiques N°45-49), sont regroupés (encadrés en brun sur la **Figure 188**) et bien séparés des autres pneumatiques de l'échantillonnage, mis à part du pneumatique de la même marque mais de modèle MXV2 (pneumatique N°2 dont les répliques sont encadrés en bleu pétrole sur la **Figure 188**) et des deux pneumatiques de la marque Bridgestone, modèle ER30. La troisième composante principale permet de complètement séparer les deux modèles de la marque Michelin. A contrario, les pneumatiques de la marque Michelin, modèle Primacy HP, et les pneumatiques de la marque Bridgestone, modèle ER30, ne sont jamais bien séparés par aucune des composantes principales.

11.4.1.1 ACP supplémentaires

L'analyse en composantes principales calculées sur la base des soixante pneumatiques (ACP1) a montré que certains pneumatiques présentaient entre eux des superpositions de leurs répliques. De nouvelles ACP ont ainsi été produites pour évaluer si une meilleure séparation pouvait être obtenue pour ces pneumatiques.

Les pneumatiques « toute saison » et le pneumatique rechapé se distinguent aisément des autres pneumatiques de l'échantillonnage selon les deux premières composantes principales. Ces pneumatiques ont une grande influence sur le calcul de ces deux premières composantes. Une ACP supplémentaire (ACP2) a ainsi été entreprise en écartant du calcul les pneumatiques « toute saison » et le pneumatique rechapé afin de voir si les autres pneumatiques de l'échantillonnage peuvent être mieux séparés. L'observation des scores des premières composantes principales pour l'ACP2 a montré que certains pneumatiques sont mieux séparés

que pour l'ACP1. Il s'agit toutefois de pneumatiques non problématiques car ceux-ci étaient déjà bien séparés des autres pneumatiques par l'ACP1. A contrario, les pneumatiques de marques ou modèles différents qui montraient une superposition de leurs répliques ne sont pas mieux séparés par l'ACP2. Ce nouveau calcul n'a ainsi pas permis d'améliorer la séparation des pneumatiques considérés comme problématiques.

Au sein des pneumatiques de la marque Bridgestone, des pneumatiques de deux modèles différents (modèles RE720 et ER70) ont montré une superposition de leurs répliques avec l'ACP1. Les pneumatiques de ces deux modèles n'ont pas pu être séparés. C'est pourquoi une ACP calculée à partir uniquement des données des pneumatiques de la marque Bridgestone a été entreprise (ACP3). Le but était d'évaluer s'il était possible d'améliorer la séparation de ces pneumatiques de modèles différents. L'observation des scores des premières composantes principales pour l'ACP3 a montré que la séparation entre les pneumatiques des deux modèles problématiques n'était pas améliorée.

La marque Michelin a également présenté une superposition des répliques des pneumatiques de deux modèles différents (modèles Energy et Pilot Primacy) avec l'ACP1. Une ACP calculée à partir uniquement des données des pneumatiques de cette marque a ainsi également été entreprise (ACP4). Comme pour la marque Bridgestone, la séparation n'a pas été améliorée par ce nouveau calcul.

11.4.1.2 Synthèse des résultats de l'ACP

Les résultats qui viennent d'être présentés et discutés permettent de tirer des informations importantes. Les répliques des pneumatiques d'une même marque ne sont pas tous groupés ensemble. En général, les groupes sont formés par les répliques des pneumatiques de même marque et de même modèle et sont séparés des autres pneumatiques de l'échantillonnage si au moins les trois premières composantes principales sont utilisées. Ainsi, les différences entre les modèles au sein d'une même marque sont généralement assez importantes pour permettre de les séparer. Les pneumatiques, de même marque et modèle, qui présentent les mêmes caractéristiques PTD, ont leurs répliques respectifs regroupés. Sur la base de l'ACP, il n'est ainsi pas possible de différencier de tels pneumatiques. A contrario, lorsqu'au moins une des caractéristiques PTD diffère, les pneumatiques forment, généralement, des groupes séparés (chacun des groupes étant formé par les pneumatiques de mêmes caractéristiques PTD). Les pneumatiques de marque Michelin, modèle Energy, font exception car ceux-ci ne montrent pas une séparation bien marquée des pneumatiques de ce modèle ayant au moins une des caractéristiques PTD qui diffère. En effet, les cinq groupes, chacun formés par les répliques des

pneumatiques de ce modèle partageant les mêmes caractéristiques PTD, se superposent, bien que ces cinq groupes diffèrent entre eux au moins au niveau d'une des caractéristiques PTD.

La séparation n'est ainsi, en général, pas uniquement possible entre modèles différents de la même marque mais également entre pneumatiques de même modèle qui diffèrent au niveau au moins d'une des caractéristiques PTD. L'échantillonnage ne permet toutefois pas de se prononcer sur quelle(s) caractéristique(s) PTD cette séparation supplémentaire est due.

11.4.2 Classification supervisée : analyse discriminante

Les répliques des soixante pneumatiques ont premièrement été classifiés selon la marque de leur pneumatique. Les pneumatiques sont ainsi regroupés en onze catégories. L'analyse discriminante linéaire a été appliquée aux scores des trois premières composantes principales calculées au chapitre précédent. La justification de l'utilisation des scores de l'ACP est explicitée au **Chapitre 10.6.1.3** à la page 312. L'application de l'analyse discriminante linéaire à l'entièreté des répliques a permis d'obtenir un taux de bonne classification d'env. 66% (119 répliques bien classifiés sur 180). La matrice de confusion (**Figure 189**) présente les résultats de cette classification. Les répliques situés sur la diagonale de cette matrice, coloriés en vert, sont correctement classifiés, leur classe prédite correspond à leur classe réelle. Les autres répliques, dont leur classe prédite ne correspond pas à leur classe réelle, sont faussement classifiés (coloriés en orange).

Classe prédite	Classe réelle										
	Kleber	Michelin	BF Goodrich	Continental	Bridgestone	Goodyear	Yokohama	Pirelli	ESA TECAR	Echo4Four	Dunlop
Kleber	3	6	0	0	0	3	0	0	0	0	0
Michelin	0	35	0	0	3	0	0	0	0	0	6
BF Goodrich	0	12	12	0	3	0	0	0	0	0	0
Continental	0	0	0	18	1	0	0	1	0	0	0
Bridgestone	0	3	0	8	20	0	0	2	0	0	0
Goodyear	0	1	0	0	0	12	0	0	0	0	0
Yokohama	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
Pirelli	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	6
ESA TECAR	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0
Echo4Four	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
Dunlop	0	0	0	1	3	0	0	2	0	0	0

Figure 189 : Matrice de confusion de l'ADL appliquée à l'entièreté des répliques des soixante pneumatiques, classification effectuée selon la marque de pneumatique

La procédure de validation croisée LOO avec la méthode linéaire a fourni un taux de bonne classification de 65%. Les erreurs de classification sont similaires, pour la plupart, à celles obtenues pour le modèle tenant compte de l'ensemble des répliques. C'est-à-dire que la majorité des répliques mal classifiés ont été prédits dans la même catégorie selon les deux procédures.

Les taux de bonne classification obtenus par les deux procédures sont similaires et jugés peu satisfaisants. Cela n'est toutefois pas surprenant étant donné que l'ACP appliquée aux soixante pneumatiques avait montré que les répliques n'étaient pas regroupés par marque de pneumatique mais plutôt par modèle.

Les répliques des soixante pneumatiques ont ensuite été classifiés selon le modèle de leur pneumatique, conduisant à la création de vingt-deux catégories. Il est à relever que des pneumatiques de mêmes modèles sont forcément de la même marque, chaque marque possédant ses modèles propres. Ainsi, le fait de classifier les pneumatiques par modèle revient à classifier par marque et modèle de pneumatique. L'analyse discriminante linéaire a fourni un taux de bonne classification d'env. 83%, respectivement d'env. 82% pour la procédure de validation croisée LOO. Les résultats obtenus pour chacune des deux procédures sont similaires et meilleurs que ceux obtenus pour les modèles de classification basés sur la marque. Ces résultats sont compatibles avec l'ACP qui avait montré que la majorité des pneumatiques de marque et modèle différents se séparaient bien les uns des autres.

Les répliques mal classifiés ont été étudiés et voici les informations qui peuvent en être ressorties :

- Les trois répliques du pneumatique N°10 de la marque Continental, modèle ContiEcoContact EP, ont été classifiés dans la catégorie Continental, modèle ContiSportContact 3. Le pneumatique N°10, qui a été fabriqué en Allemagne, se différencie par l'ACP des trois autres pneumatiques de la même marque et du même modèle mais fabriqués au Portugal. De plus, les répliques du pneumatique N°10 étaient proches de ceux du pneumatique ContiSportContact 3, selon les premières composantes principales. Les résultats de l'ACP indiquent que le profil chimique de ce pneumatique diffère des trois autres pneumatiques de la même marque et du même modèle. Les résultats de la classification sont ainsi compatibles avec ce qui avait été observé pour l'ACP et il n'est pas surprenant que le modèle de classification ne soit pas en mesure de correctement classifier ces quatre pneumatiques dans la même catégorie.
- Deux répliques de la marque Bridgestone, modèle RE720, ont été classifiés dans la catégorie Bridgestone, modèle ER70. Ce résultat est compatible avec ce qui avait été observé pour l'ACP. Ces deux modèles de la marque Bridgestone n'ont pas pu être correctement séparés par aucune des composantes principales. Les deux modèles

montrent clairement une superposition de leurs répliques. D'ailleurs, deux répliques du modèle ER70 ont également été faussement classifiés dans la catégorie RE720.

- Deux répliques de la marque ESA TECAR, modèle Super Grip 5, ont été classifiés dans la catégorie du pneumatique rechapé Echo4Four. Ces deux modèles de pneumatiques étaient séparés par l'ACP mais étaient proches l'un de l'autre. Les deux répliques de la marque ESA TECAR qui ont été mal classifiés sont les plus proches des répliques du pneumatique Echo4Four selon les deux premières composantes principales.
- Onze répliques de la marque Michelin, modèle Energy, sont classifiés dans la catégorie Michelin, modèle Pilot Primacy. Les répliques des douze pneumatiques de modèle Energy, considérés comme un seul groupe, avaient montré une superposition avec les répliques des pneumatiques de modèle Pilot Primacy selon les premières composantes principales. Toutefois, quatre pneumatiques sur les douze de modèle Energy, qui présentaient entre eux les mêmes caractéristiques PTD, étaient proches des répliques des pneumatiques de modèle Pilot Primacy mais ne présentaient pas de superposition. Les répliques de ces quatre pneumatiques ont été correctement classifiés dans la catégorie Energy. Les huit autres pneumatiques de modèle Energy, qui se différenciaient des quatre autres au niveau d'au moins une des caractéristiques PTD, présentaient une superposition avec les pneumatiques de modèle Pilot Primacy. C'est une partie de leurs répliques qui ont été mal classifiés. Les résultats de la classification sont ainsi compatibles avec ce qui avait été observé pour l'ACP.
- Deux répliques de la marque Michelin, modèle Primacy HP, ont été classifiés dans la catégorie Bridgestone, modèle ER30. Ces deux modèles de pneumatiques n'ont pas pu être correctement séparés par l'ACP. Les résultats de la classification sont ainsi compatibles avec ce qui avait été observé pour l'ACP.
- Six répliques de la marque Dunlop, modèle SpSport 01, ont été classifiés dans la catégorie Continental, modèle ContiEcoContact EP. L'ACP avait montré que les quatre pneumatiques Dunlop, modèle SpSport 01, qui se différencient par paire au niveau de leurs caractéristiques PTD, étaient séparés en deux groupes relativement éloignés. Chacun des groupes était composé des répliques de deux pneumatiques aux mêmes caractéristiques PTD. Le profil chimique de ces pneumatiques se différencie aisément et il n'est ainsi pas surprenant que le modèle de classification ne soit pas en mesure de correctement classifier ces quatre pneumatiques dans la même catégorie.

Les six répliques mal classifiées font partie d'un des deux groupes du modèle SpSport 01.

- Un réplique de la marque Continental, modèle ContiEcoContact EP a été classifié dans la catégorie Bridgestone, modèle ER30 et un réplique de la marque Goodyear, modèle Excellence, a été classifié dans la catégorie Michelin, modèle Pilot Primacy.

Les résultats qui viennent d'être discutés montrent que l'analyse linéaire discriminante a fourni des résultats compatibles avec ce qui avait été observé pour l'ACP. La grande majorité des fausses classifications montre qu'il s'agit de tous les répliques d'un pneumatique ou de pneumatiques partageant les mêmes caractéristiques PTD entre eux et que ceux-ci sont attribués à une seule catégorie. L'étude de ces fausses classifications, appuyée par les résultats de l'ACP, indique que ces pneumatiques faussement classifiés diffèrent en général, au niveau de leur profil chimique, des autres pneumatiques appartenant à leur catégorie réelle. Ces pneumatiques présentent généralement des différences au niveau d'une au moins des caractéristiques PTD, ce qui peut expliquer le fait que leur profil chimique diffère. Il est ainsi compréhensible que le modèle de classification ne soit pas en mesure de construire des règles permettant de classer ensemble des objets qui diffèrent entre eux.

Il est ainsi intéressant de construire un modèle de classification qui tienne compte des différences de caractéristiques PTD entre pneumatiques de même marque et de même modèle. Etant donné que les résultats de l'ACP n'ont pas permis de mettre en évidence laquelle de ces caractéristiques PTD est importante pour la séparation, les catégories ont été construites sur la base des pneumatiques partageant les mêmes caractéristiques, à savoir : la marque, le modèle, la taille, le pays de fabrication et le numéro DOT. En d'autres termes, deux pneumatiques qui ne diffèrent que par une seule des caractéristiques PTD ont été attribués à des classes différentes. Ce nouveau modèle de classification comporte 31 catégories. L'analyse discriminante linéaire a fourni un taux de bonne classification d'env. 87%, respectivement d'env. 82% pour la procédure de validation croisée LOO. Les résultats obtenus pour chacune des deux procédures diffèrent. Le taux de classification du modèle appliqué à l'ensemble des données est trop optimiste et doit être considéré avec précaution. Le taux de bonne classification pour la procédure LOO est similaire à celui obtenu pour le modèle de classification construit sur les catégories qui tiennent compte du modèle de pneumatique. Ainsi le modèle de classification basé sur les modèles de pneumatiques est préféré à celui tenant compte des caractéristiques PTD, les résultats obtenus étant plus fiables.

Afin de tester le modèle de classification basé sur les modèles de pneumatiques, un échantillonnage réduit de pneumatiques a été considéré. Seules les marques de pneumatiques présentant au minimum deux pneumatiques par modèle ont été conservées, conduisant à la sélection de cinquante pneumatiques. Cet échantillonnage réduit permet d'avoir au minimum deux pneumatiques par catégorie, permettant de séparer les données en un échantillon d'apprentissage et un échantillon test. Deux-tiers des données ont été sélectionnées pour la phase de calibration du modèle, représentant cent répliques. Les répliques n'ont toutefois pas été choisis aléatoirement. Afin que chaque catégorie soit représentée pour la phase de calibration et de validation, la sélection a été menée de façon dirigée. Deux répliques de chaque pneumatique ont été choisis pour l'échantillon d'apprentissage et le troisième réplique pour l'échantillon test. Un taux de bonne classification de 87% a été obtenu pour la phase de calibration, respectivement de 86% pour la phase de validation pour les modèles d'analyse discriminante linéaire. Ces pourcentages de bonne classification sont jugés satisfaisants. Toutefois, ceux-ci sont largement améliorés si une analyse discriminante quadratique est appliquée. Un taux de bonne classification de 100% a été obtenu pour la phase de calibration, respectivement de 96% pour la phase de validation pour l'analyse discriminante quadratique.

Les résultats obtenus pour l'échantillon test, que ce soit pour le modèle linéaire ou quadratique, sont jugés bons et soutiennent que le modèle de classification, construit sur la base des modèles de pneumatiques, est valable pour prédire une marque et un modèle de pneumatique d'un échantillon inconnu.

11.5 Synthèse et conclusion

Tous les pneumatiques « toute saison » de l'échantillonnage ont pu être facilement séparés des pneumatiques « été » par l'analyse en composantes principales. Les résultats indiquent que les pneumatiques « toute saison » contiennent une plus grande proportion de polyisoprène que les pneumatiques « été ». Malgré cette différence de composition, les huitante-six composés de la méthode « Pneu01 » ont pu être intégrés pour les pneumatiques « toute saison », démontrant que la méthodologie développée est adaptée à ce type de pneumatique.

Les pneumatiques de marques différentes ont, généralement, pu être séparés les uns des autres par l'ACP. De même, les pneumatiques au sein d'une même marque mais de modèles différents ont, généralement, pu être séparés les uns des autres. Toutefois, bien que séparés, certains groupes, représentant des modèles différents au sein de la même marque, sont proches les uns des autres. Les résultats de l'ACP montrent ainsi que certains modèles de pneumatique au sein de la même marque ont des profils chimiques proches. Il peut être conclu qu'en général, les profils chimiques des pneumatiques diffèrent entre les marques, de même pour les profils chimiques de pneumatiques de modèles différents au sein d'une même marque. Ces constats indiquent que le producteur fait varier la composition de la bande de roulement selon le modèle de pneumatique qu'il produit. Ce résultat a été en partie confirmé⁵⁰ à Mme Andria Mehlretter (chimiste et forensicienne au laboratoire du FBI à Quantico aux USA) par un contact travaillant chez Goodyear. Ce contact a confirmé qu'il y avait des changements dans la composition chimique entre des produits différents de chez Goodyear.

L'analyse discriminante linéaire a présenté des résultats jugés peu satisfaisants pour le modèle de classification basé sur les marques. Le modèle de classification basé sur les modèles de pneumatiques a montré des résultats bien meilleurs. Le taux de bonne classification est encore amélioré si une analyse quadratique est appliquée soulevant l'hypothèse que les matrices de covariance entre les catégories ne sont pas identiques.

Le modèle de classification basé sur les modèles de pneumatiques pourra ainsi valablement servir pour prédire la classe (i.e. une marque et un modèle de pneumatique) d'une trace dont l'origine est inconnue. La principale limitation réside toutefois dans le fait que les classes ne sont pas exhaustives. C'est-à-dire que toutes les marques et modèles de pneumatiques disponibles sur le marché ne font pas partie du modèle de classification. Un modèle exhaustif ne semble toutefois que peu réalisable, le nombre de marques et modèles sur le marché étant

⁵⁰ Communication personnelle transmise par e-mail, daté du 13.12.2012.

relativement important. De plus, de nouveaux modèles sortent fréquemment sur le marché et une mise à jour continue du modèle de classification se révélerait nécessaire.

Les modèles de l'analyse discriminante ont plutôt servi à évaluer la possibilité de statistiquement différencier ou non les pneumatiques de l'échantillonnage sur la base de leur profil chimique. L'essentiel à retenir de ces modèles est que des pneumatiques de marques et modèles différents sont, généralement, différenciables entre eux. Il en va de même pour des pneumatiques de la même marque mais de modèles différents. Des pneumatiques de la même marque et du même modèle qui diffèrent entre eux au niveau au moins d'une des caractéristiques PTD (i.e. pays de fabrication, taille, numéro DOT) peuvent, en général, être différenciés. Finalement, des pneumatiques de la même marque et du même modèle qui présentent des caractéristiques PTD identiques ne sont pas différenciables.

12 Modèle de décision et évaluation de l'indice selon une approche logique

12.1 Introduction

Les modèles de classification créés au chapitre précédent ont montré de bons résultats et ceux-ci pourront servir à prédire une classe (i.e. une marque et un modèle de pneumatique) pour une trace dont l'origine est inconnue (i.e. une trace relevée sur une scène d'accident de la circulation ou une scène de crime). La limitation principale de ces modèles, qui réside dans la non-exhaustivité des marques et modèles pris en compte, a toutefois été soulevée. Il convient donc de développer un modèle de décision, sur la base des analyses disponibles, qui soit exploitable pour aider à déterminer si le profil chimique de la trace se différencie ou non du profil chimique du pneumatique suspecté d'être à la source de celle-ci. Un tel modèle doit pouvoir être utilisé même si les futures traces et pneumatiques soumis pour analyse ne sont pas contenus dans l'échantillonnage ayant servi à développer le modèle.

Lorsque le modèle de décision créé sera utilisé pour comparer deux profils chimiques, deux issues pour le résultat analytique seront possibles : soit les profils chimiques seront indifférenciables, soit ceux-ci seront différenciables. Dans la mesure du possible, il conviendra de fournir la signification du résultat obtenu. A cette fin, une approche logique sera appliquée.

12.2 Méthodologie

12.2.1 Construction du modèle de décision

Les soixante pneumatiques de l'échantillonnage du **Chapitre 11** ainsi que les dix pneumatiques du **Chapitre 8** et leurs traces ont été utilisés. Les dix pneumatiques du **Chapitre 8** ont été renumérotés à la suite des soixante pneumatiques, leur nouveau numéro est disponible dans le **Tableau 66** à la page suivante. Ainsi, l'échantillonnage est composé de septante pneumatiques et de dix traces.

Nouveau N° du pneumatique	Marque	Modèle	Made in	N°DOT
61	Goodyear	Efficient Grip	France	0809
62	Bridgestone Turanza	ER300	Pologne	1608
63	Goodyear	Opti Grip	Allemagne	3708
64	Dunlop	SP Fastresponse	Allemagne	1808
65	Fulda	Carat Exellero	Allemagne	2408
66	Semperit	Speed-Life	France	1808
67	Matador	Ultra Sport Hectorra 2	Slovaquie	1708
68	Avon	ZV5	Angleterre	0508
69	Mabor	Sport-Jet 2	Portugal	2108
70	Continental	Premium Contact 2	Portugal	0709

Tableau 66 : Renumérotation des pneumatiques du Chapitre 8

Les corrélations de Pearson ont été calculées entre les analyses des traces et les répliques des septante pneumatiques (sur la base des abondances relatives des composés intégrés). Ces corrélations de Pearson ont été calculées afin de constituer deux populations, la première contenant les corrélations de l'intravariabilité et la seconde les corrélations de l'intervariabilité. Ces deux populations ont été construites comme suit :

- **Population de l'intravariabilité** : contient les corrélations de Pearson calculées entre les répliques des traces et les répliques de leur pneumatique source
- **Population de l'intervariabilité** : contient les corrélations de Pearson calculées entre les traces et les pneumatiques qui ne sont pas à leur origine

L'étude des distributions des corrélations de Pearson de ces deux populations a été entreprise pour évaluer leur recouvrement. Si les deux populations ne se différencient pas du tout, leurs distributions devraient être complètement superposées. A contrario, plus les deux populations se différencieront, plus leur taux de recouvrement sera faible.

A partir d'un seuil, le cas présent une valeur de corrélation, plusieurs valeurs d'intérêt peuvent être calculées. Pour ce faire, les notions développées ci-après sont nécessaires. Lorsqu'une valeur de corrélation est supérieure ou égale à un seuil de corrélation fixé (par exemple 0.95), celle-ci est déclarée comme faisant partie de l'intravariabilité. Il est en effet attendu que les corrélations de l'intravariabilité soient, du moins en majorité, supérieures à celles de l'intervariabilité. Si cette valeur de corrélation faisait effectivement partie de la population de l'intravariabilité, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une corrélation calculée entre une analyse d'une trace et un réplica de son pneumatique source, cette corrélation fait partie des « vrais positifs »

(VP). A l'inverse, s'il s'agissait d'une corrélation provenant de la population de l'intervariabilité, celle-ci fait partie des « faux positifs » (FP). Lorsqu'une valeur de corrélation est inférieure au seuil de corrélation fixé, celle-ci est déclarée comme faisant partie de l'intervariabilité. Si cette valeur de corrélation avait effectivement été calculée entre une analyse d'une trace et un réplica d'un pneumatique qui n'était pas à son origine, cette valeur fait partie des « vrais négatifs » (VN), respectivement « faux négatifs » (FN) si cette valeur faisait partie de la population de l'intravariabilité.

Différents taux, à partir de ces quatre issues possibles, peuvent être calculés comme suit (Fawcett, 2006a):

Taux de faux positifs (TFP) = nombre de FP / # total de corrélations de l'intervariabilité

Taux de vrais positifs (TVP) = nombre de VP / # total de corrélations de l'intravariabilité

Taux de faux négatifs (TFN) = nombre de FN / # total de corrélations de l'intravariabilité

Taux de vrais négatifs (TVN) = nombre de VN / # total de corrélations de l'intervariabilité

L'étude de ces différents taux permettra de fixer un seuil de corrélation pour se déterminer sur la non-différenciation ou la différenciation entre le profil chimique d'une trace et le profil chimique d'un pneumatique suspecté d'être à sa source sur la base des corrélations obtenues entre leurs analyses et réplicas respectifs. Un des premiers buts est de minimiser le taux de faux positifs. C'est-à-dire de minimiser le nombre de cas où le profil chimique d'une trace de pneumatique est déclaré non-différenciable du profil chimique du pneumatique suspecté d'être à son origine alors qu'il ne s'agit pas du bon pneumatique. Toutefois, la diminution du taux de faux positifs entraîne une augmentation du taux de faux négatifs (i.e. une augmentation des fausses exclusions). Un compromis est ainsi nécessaire.

Pour calculer les corrélations de Pearson entre les réplicas, les données prétraitées par un traitement de double racine carrée ont été utilisées (i.e. les abondances relatives prétraitées des huitante-six composés). Ces données ont donné de meilleurs résultats que les données normalisées aux chapitres précédents et c'est pourquoi seules celles-ci ont été considérées pour la construction du modèle de décision. L'entièreté des données (i.e. les huitante-six composés) ainsi que plusieurs sélections de composés ont été utilisées. Le but recherché est d'obtenir un modèle qui sépare au mieux les distributions de l'intravariabilité et de l'intervariabilité. Pour évaluer et comparer les modèles obtenus pour l'entièreté des données ainsi que pour chacune des sélections de variables, les courbes ROC (Receiver Operating Characteristic) ont été utilisées. Il s'agit d'un graphique pour visualiser, organiser et

sélectionner un modèle sur la base de sa performance (Fawcett, 2006a). Celles-ci présentent le taux de faux positifs (TFP) en fonction du taux des vrais positifs (TVP) en faisant varier le seuil de décision (Fawcett, 2006b), dans le cas présent le seuil de corrélation. Un des avantages des courbes ROC est qu'elles sont insensibles aux changements de distributions des classes. En d'autres termes, si les proportions des deux populations (i.e. intravariabilité et intervariabilité) sont différentes, les courbes ROC n'en sont pas affectées. Ce point est important étant donné que le nombre de corrélations à l'intravariabilité sera bien plus faible qu'à l'intervariabilité.

L'aire sous chaque courbe, dénommée AUC (Area Under Curve), a été calculée pour chaque modèle créé (i.e. pour l'entièreté des données ainsi que pour chaque sélection de variables). L'AUC est toujours comprise entre 0 et 1 et permet de comparer la performance des modèles. Un modèle qui prédit un objet comme positif de manière aléatoire la moitié du temps tendra à une AUC de 0.5. Plus un modèle sera performant, c'est-à-dire capable de différencier correctement les deux populations, plus son AUC sera grande. Un modèle parfait présentera ainsi une AUC de 1.0.

Les différents taux d'erreur et de bonne classification ont ensuite été calculés et comparés pour le modèle retenu afin de fixer un seuil de corrélation optimal. Ce seuil permettra de déclarer si deux profils chimiques sont indifférenciables ou différenciables.

L'étude des distributions des corrélations des deux populations a été entreprise à l'aide du logiciel R version 2.15.3 (Copyright© 2013 The R Foundation for Statistical Computing). Les courbes ROC ont été calculées à l'aide du package « pROC »⁵¹.

12.2.2 Evaluation de l'indice suivant une approche dite du likelihood ratio (LR)

A la suite de la comparaison du profil chimique d'une trace et du profil chimique du pneumatique suspecté d'être à son origine, une étape supplémentaire est requise pour fournir la signification du résultat issu de cette comparaison. Une approche logique, communément appelée l'approche du likelihood ratio (Buckleton *et al.*, 2006), qui met en concurrence au moins deux propositions alternatives et exclusives, a été adoptée. Cette approche est reconnue en sciences forensiques et découle du théorème de Bayes (Aitken et Taroni, 2004).

⁵¹ Pour plus d'information concernant le package « pROC » : Xavier Robin, Natacha Turck, Alexandre Hainard, Natalia Tiberti, Frédérique Lisacek, Jean-Charles Sanchez and Markus Müller (2011). pROC: an open-source package for R and S+ to analyze and compare ROC curves. BMC Bioinformatics, 12, p. 77. DOI: 10.1186/1471-2105-12-77 <http://www.biomedcentral.com/1471-2105/12/77/>, visite du 28.03.2013.

Pour une trace de pneumatique retrouvée sur la chaussée, ces deux propositions peuvent être formulées comme suit :

- ***Le pneumatique incriminé est à l'origine de la trace (proposition 1)***
- ***Un autre pneumatique est à l'origine de la trace (proposition 2)***

Ces propositions sont au niveau de la source (Cook *et al.*, 1998). Ce niveau est suffisant lorsque l'évaluation des paramètres liés à l'activité, tels que le transfert, la persistance et le bruit de fond ne nécessitent pas de connaissances spécifiques pour être évalués (Buckleton *et al.*, 2006). Dans le cas d'une trace de pneumatique retrouvée sur la chaussée, il a été jugé que ces paramètres n'ont pas besoin d'être évalués par la personne qui fournit la signification du résultat. Il est en effet raisonnable de considérer que si une trace de pneumatique est observée sur la chaussée, celle-ci est due à un transfert direct du pneumatique monté sur un véhicule, qui a freiné ou dérapé à l'endroit où la trace a été retrouvée. Cela présuppose toutefois que la nature de la trace ne soit pas remise en question. En d'autres termes, il est accepté, par toutes les parties mises en cause, que la trace prélevée sur la chaussée provient effectivement d'un pneumatique. Les caractéristiques physiques de la trace, comme le dessin, peuvent se révéler utiles à cette fin. Si la nature de la trace n'est pas remise en cause, la question d'intérêt est donc d'aider à déterminer *quel pneumatique* est à son origine, d'où découle la deuxième proposition, à savoir, un autre pneumatique (que celui incriminé) est à l'origine de la trace.

Il convient maintenant d'évaluer la probabilité d'observer le résultat de la comparaison, à savoir une non-différenciation ou une différenciation entre le profil chimique de la trace et le profil chimique du pneumatique incriminé, sous chacune des deux propositions. Il s'agit donc de probabilités conditionnées sur l'une ou l'autre des deux propositions. En d'autres termes :

- Quelle est la probabilité d'observer le résultat de la comparaison en sachant que le pneumatique incriminé est à l'origine de la trace ?
- Quelle est la probabilité d'observer le résultat de la comparaison en sachant qu'un autre pneumatique que celui incriminé est à l'origine de la trace ?

Le likelihood ratio (LR) est le rapport entre ces deux probabilités. Lorsque le LR est supérieur à 1, le résultat de la comparaison soutient la première proposition plutôt que la deuxième. A l'inverse, quand le LR est inférieur à 1, le résultat analytique obtenu soutient la deuxième proposition plutôt que la première. La force du soutien dépendra du résultat du LR. A noter

que lorsque celui-ci vaut 1, aucune des deux propositions n'est soutenue par le résultat de la comparaison.

Dans le cas où le profil chimique de la trace de pneumatique se différencie du profil chimique du pneumatique incriminé, la probabilité d'observer ce résultat en sachant que le pneumatique incriminé est à la source de la trace tend vers 0. En effet, les résultats obtenus dans les précédents chapitres ont montré que chacune des traces de pneumatiques analysées présentait un profil chimique non-différenciable du profil chimique du pneumatique à sa source. Une différenciation du profil chimique de la trace et du profil chimique du pneumatique entraîne ainsi l'exclusion de la première proposition (Champod *et al.*, 2004) et soutiendra toujours la deuxième proposition.

Lorsque le profil chimique de la trace de pneumatique ne se différencie pas du profil chimique du pneumatique incriminé, la probabilité d'observer ce résultat en sachant que la première proposition est vraie tend vers 1. Dans la pratique, cette probabilité est généralement assignée à 1.

Lorsque la deuxième proposition est vraie, il s'agit d'estimer la probabilité de retrouver les caractéristiques de la trace d'intérêt dans la population pertinente (i.e. *fréquence d'apparition*, notée «*f*»). Par population pertinente, il convient de comprendre ici la population de pneumatiques ayant pu être à l'origine de la trace. Dans la présente étude, la population pertinente est définie par les pneumatiques circulant sur les routes suisses. Bien que l'échantillonnage considéré dans ce travail ne soit pas exhaustif de tous les pneumatiques circulant sur les routes suisses, celui-ci peut néanmoins être utilisé afin d'apprécier cette probabilité et celle-ci sera estimée comme suit :

$$\text{fréquence } (f) = \frac{\text{nombre de pneumatiques de l'échantillonnage qui ne se différencient pas de la trace d'intérêt}}{\text{nombre total de pneumatiques de l'échantillonnage}}$$

Ainsi, lorsque le profil chimique de la trace de pneumatique ne se différencie pas du profil chimique du pneumatique incriminé, le LR se résume à :

$$LR = \frac{1}{f}$$

(Equation 12-1)

Le modèle de décision, qui sera créé au **Chapitre 12.3.1**, pourra être appliqué pour déterminer le nombre de pneumatiques de l'échantillonnage qui ne se différencient pas de la

trace d'intérêt et ainsi estimer «*f*». La valeur du LR obtenue permettra de soutenir l'une ou l'autre des deux propositions ou aucune des deux.

12.2.3 Tests à l'aveugle : simulations de scénarios

12.2.3.1 Introduction et description du scénario

Lors de la préparation des tests à l'aveugle pour les traces (cf. **Chapitre 10.6.1.4** à la page 314), il avait également été demandé à la tierce personne de préparer deux échantillons de pneumatiques pour chacune des traces inconnues. Les traces inconnues étant au nombre de trois, six échantillons de pneumatiques ont été préparés. Le but était de simuler des cas qui pourraient être soumis pour expertise. Trois cas ont ainsi été simulés, selon le même scénario suivant : une trace de pneumatique est observée et prélevée sur une scène d'accident de la circulation, ou plus généralement une scène de crime. Deux véhicules sont suspectés d'être à l'origine de la trace et le but est *d'aider à déterminer si les pneumatiques montés sur ces deux véhicules sont à l'origine de la trace relevée sur la scène de crime.*

Dans un cas réel, des échantillons de tous les pneumatiques montés sur les véhicules suspectés doivent être transmis pour analyse. Toutefois, il s'agit ici de simuler un cas et il a été choisi de ne prendre qu'un seul échantillon par véhicule, chacun représentant un des pneumatiques montés sur les véhicules suspectés. Cette façon de procéder est justifiée par le fait que la tierce personne pouvait choisir les pneumatiques, qui seraient transmis pour chaque scénario, parmi les septante pneumatiques à disposition dont une partie ne se trouve qu'en un seul exemplaire dans l'échantillonnage.

Pour chacun des trois scénarios, la trace a été transmise pour analyse et comparaison avec un échantillon de la bande de roulement de deux pneumatiques suspectés d'être à l'origine de cette trace. A relever que pour chacun des scénarios, la tierce personne devait choisir deux pneumatiques différents et pouvait inclure ou non le pneumatique réellement à l'origine de la trace inconnue. Cette information n'a pas été transmise à la personne qui a réalisé les analyses et les comparaisons. Pour chaque scénario, les issues suivantes étaient ainsi possibles :

- Le profil chimique de la trace se différencie des profils chimiques des deux pneumatiques.
- Le profil chimique de la trace se différencie du profil chimique d'un des deux pneumatiques. Le profil chimique de la trace ne se différencie pas du profil chimique de l'autre pneumatique.

- Le profil chimique de la trace ne se différencie pas des profils chimiques des deux pneumatiques.

Il est important de noter que les deux pneumatiques transmis pour chacun des trois scénarios étaient simplement libellés avec le numéro de la trace inconnue suivi de « pneumatique de comparaison N°1 », respectivement N°2 pour le deuxième pneumatique. Cette façon de procéder a été choisie pour éviter que la personne, qui réalisait ces tests à l'aveugle, soit biaisée si la marque et le modèle de pneumatique étaient transmis pour les pneumatiques suspectés. En effet, les dix traces inconnues ont été prélevées au sein des dix traces produites lors des tests de freinage. Les pneumatiques utilisés pour ces tests étaient connus de la personne réalisant les tests à l'aveugle.

12.2.3.2 Préparation des échantillons, acquisition des données et application du modèle de décision

Pour chacun des deux pneumatiques (de chaque scénario), trois répliques ont été produits à l'aide de la méthode TYRE.v1, selon la procédure décrite au **Chapitre 6.4.3** à la page 110. L'intégration des composés a été entreprise à l'aide de la macro « Pneu01 », puis les données ont été normalisées et prétraitées (le détail de ces étapes est disponible au **Chapitre 8.4.1.2** à la page 227). Pour chacune des trois traces, les analyses produites au **Chapitre 10.6.1.4** à la page 314 ont été utilisées (données prétraitées).

Pour chaque scénario, les corrélations de Pearson ont ensuite été calculées entre les analyses de la trace de pneumatique et les répliques des deux pneumatiques suspectés d'être à l'origine de cette trace. Finalement, le modèle de décision développé a été appliqué afin de se prononcer sur une non-différenciation ou une différenciation entre le profil chimique de la trace et le profil chimique de chacun des deux pneumatiques.

12.2.3.3 Evaluation du résultat de la comparaison selon une approche logique

La dernière étape a consisté à donner une signification aux résultats issus de la comparaison à l'aide de l'approche logique décrite au **Chapitre 12.2.2**. Pour chaque scénario, les résultats obtenus pour la trace inconnue et les deux pneumatiques suspectés d'être à l'origine de celle-ci ont été évalués selon cette approche.

Si les pneumatiques qui n'étaient pas à l'origine de la trace ont été correctement exclus, et si les résultats soutiennent, à juste titre, la proposition selon laquelle le pneumatique incriminé est à l'origine de la trace plutôt que la proposition alternative (à savoir qu'il s'agit d'un autre pneumatique à l'origine de la trace) alors le modèle développé sera validé.

12.3 Résultats et discussion

12.3.1 Construction du modèle de décision

Le **Tableau 67** présente les sélections de variables qui ont été utilisées pour calculer les corrélations de Pearson entre les analyses des traces et les répliques des pneumatiques. Les sélections N°1 à 3 ont déjà été explicitées au **Chapitre 9.3.3.2** à la page 270. La sélection N°4, qui comprenait les scores des trois premières composantes principales, a été écartée. La sélection N°5 a été entreprise à l'aide d'une comparaison visuelle des box-plots des huitante-six composés, calculés sur la base des répliques des septante pneumatiques. Les composés dont la boîte de leur box-plot présentait une grande étendue par rapport aux autres composés et/ou les composés dont les moustaches de leur box-plots étaient grandes, ont été intégrés à cette sélection. La sélection N°5 comptabilise ainsi dix-huit composés. La sélection N°6 contient les composés de la sélection N°3 complétée des composés 2 et 30, comptabilisant ainsi seize composés. Les composés 2 et 30 sont respectivement le monomère et le dimère du polybutadiène.

	Composé N°
Sélection N°1	3, 33, 36, 41, 45, 46, 49, 50, 52 et 79
Sélection N°2	3, 19, 33, 36, 41, 45, 46, 49, 50, 52, 67, 71, 72, 76, 78, 79, 80, 81, 82, 83
Sélection N°3	3, 22, 33, 36, 38, 41, 45, 46, 49, 50, 52, 78, 79 et 82
Sélection N°5	3, 33, 36, 38, 41, 45, 46, 49, 52, 67, 74, 76, 78, 79, 80, 81, 82 et 85
Sélection N°6	2, 3, 22, 30, 33, 36, 38, 41, 45, 46, 49, 50, 52, 78, 79 et 82

Tableau 67 : Résumé des sélections de variables ayant chacune servi pour les calculs des corrélations de Pearson entre les répliques des traces et des pneumatiques

La population de l'intravariabilité et la population de l'intervariabilité, chacune contenant les corrélations de Pearson appropriées, ont été implémentées pour l'entièreté des données et pour les cinq sélections de variables. Le nombre d'analyse par trace et le nombre de répliques par pneumatique étant le même pour chaque modèle, le nombre de corrélations contenues dans chacune des populations est identiques quelle que soit la sélection de variables. La population de l'intravariabilité contient 348 corrélations tandis que la population de l'intervariabilité en contient 8532.

La **Figure 190** présente les courbes ROC pour les six modèles créés.

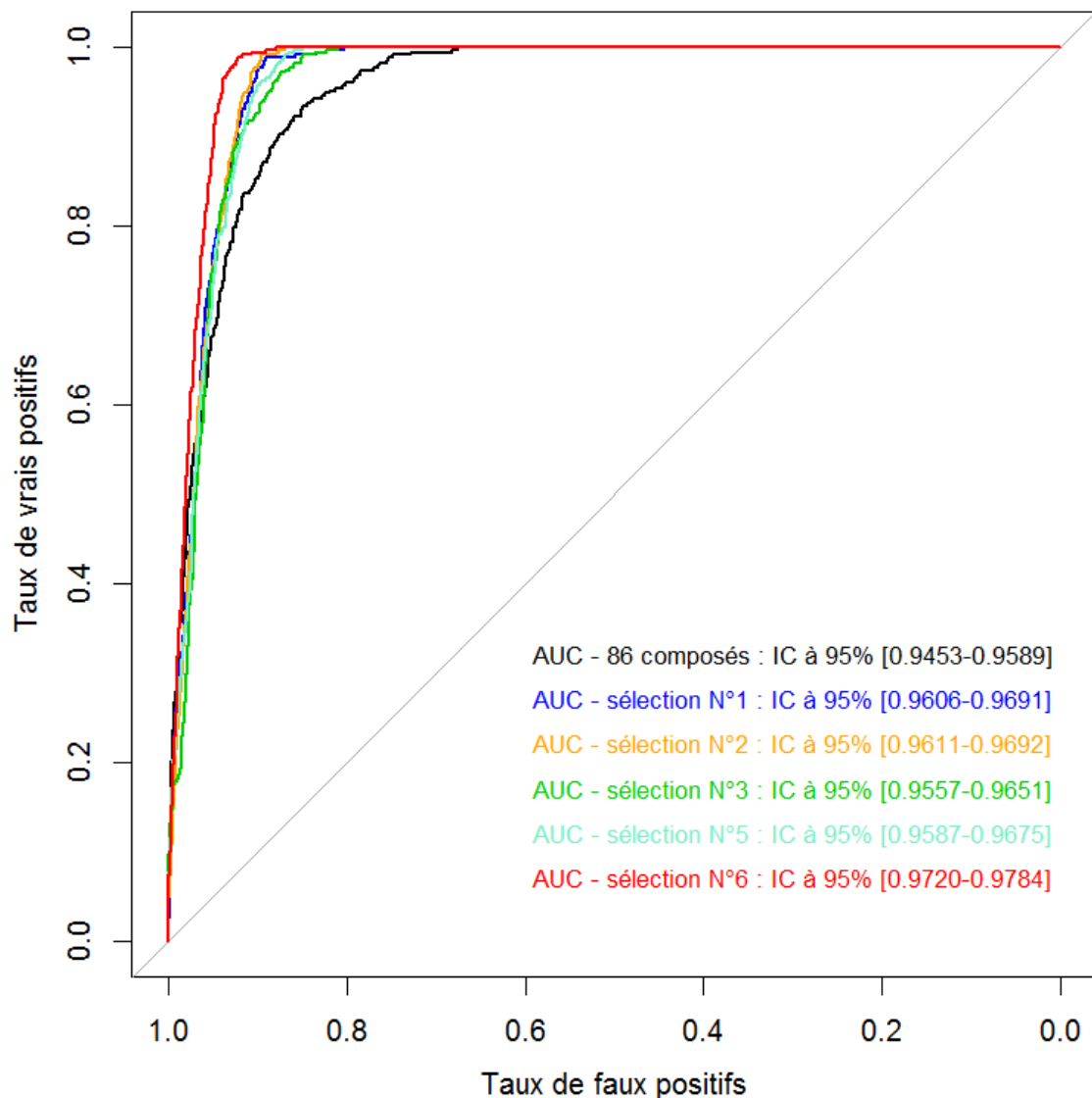


Figure 190 : Courbes ROC calculées à partir des corrélations de Pearson entre les traces et les pneumatiques pour les huitante-six composés considérés et les cinq sélections de variables

Le modèle tenant compte des huitante-six composés présente l'aire sous la courbe la plus faible, il s'agit donc du modèle le moins performant. Le modèle de la sélection N°1, qui ne contient que dix composés, est plus performant que les modèles des sélections N°3 et 5 qui prennent en compte respectivement vingt et dix-huit composés. Le modèle le plus performant est celui de la sélection N°6 qui considère seize composés. L'aire sous la courbe de ce modèle, avec un seuil de confiance à 95%, est comprise entre 0.9720 et 0.9784, ce qui est jugé bon. Ce modèle est ainsi retenu pour la suite.

Etude du modèle retenu (sélection N°6)

Les distributions des deux populations sont présentées, sous forme d'histogrammes, sur la **Figure 191**.

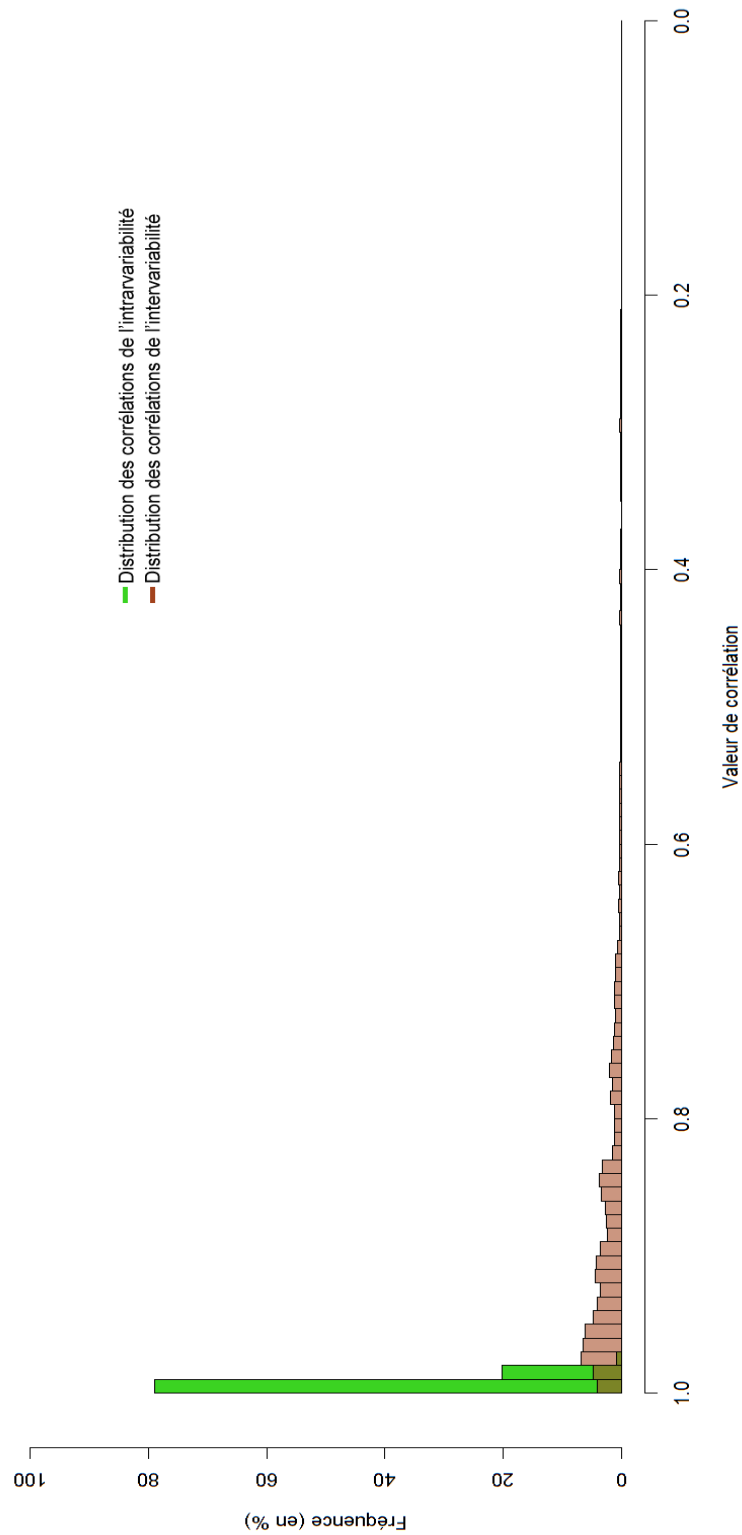


Figure 191 : Distributions des corrélations des deux populations (intra et intervariabilité) sous forme d'histogrammes (obtenues avec la sélection N°6)

La distribution de l'intravariabilité s'étend de 0.975 à 0.999. La distribution de l'intervariabilité s'étend, quant à elle, de 0.188 à 0.998. Les deux distributions présentent ainsi un recouvrement dans la zone de 0.975 à 0.998. Pour une meilleure visualisation, les distributions ont été coupées au seuil de corrélation de 0.950 et sont présentées sur la **Figure 192**.

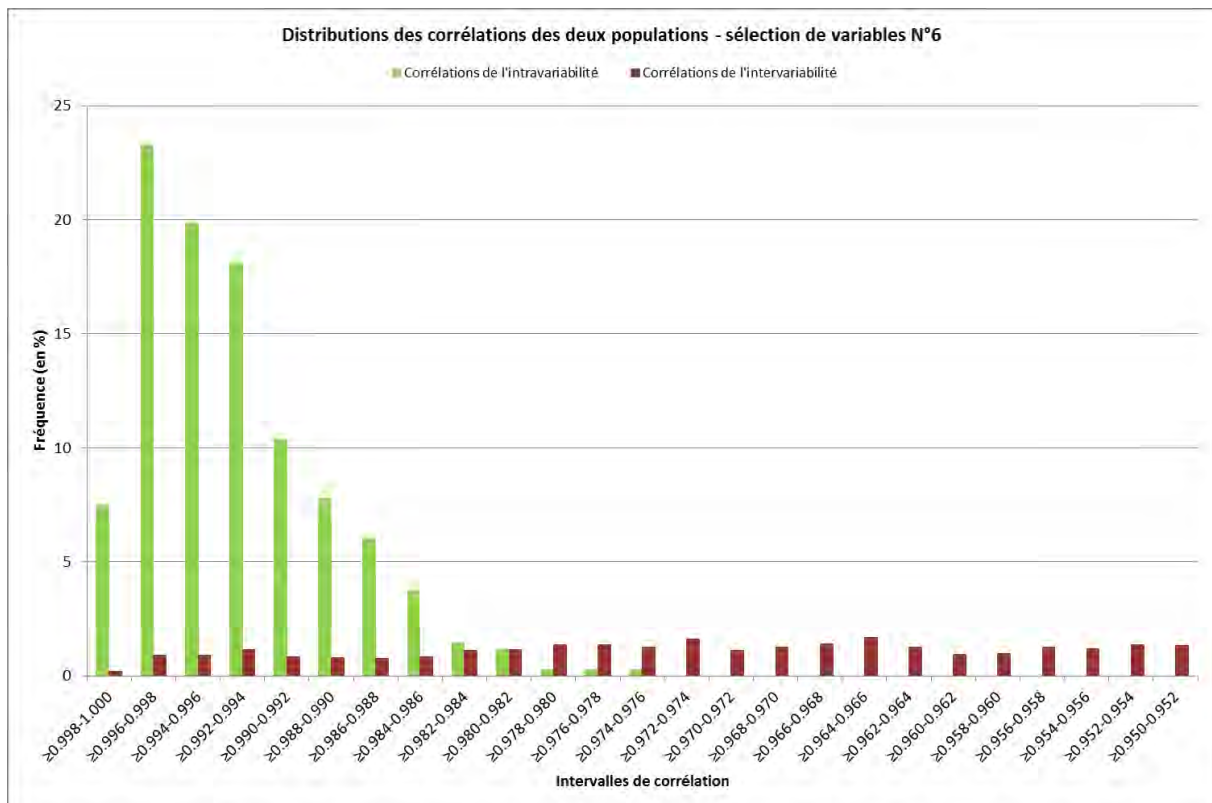


Figure 192 : Distributions partielles des corrélations des deux populations (intra et intervariabilité) sous forme d'histogrammes (obtenues avec la sélection N°6)

Les deux distributions se recouvrent mais les fréquences d'apparition dans un même intervalle de corrélation diffèrent largement. Par exemple, pour l'intervalle de corrélation allant de $\geq 0.996-0.998$, plus de 23% des corrélations de l'intravariabilité sont présentes dans cet intervalle contre seulement 0.9% des corrélations de l'intervariabilité.

La **Figure 193** présente les taux de faux positifs (TFP) et faux négatifs (TFN) obtenus en fonction du seuil de corrélation qui varie de 0.999 à 0.960 (index 1 à 40 sur l'axe des abscisses). Sur les deux graphiques de cette figure, l'intervalle compris entre les deux lignes pointillées en rouge représente les valeurs de seuil de corrélation pour l'obtention d'un taux d'erreur compris entre 5 et 10%.

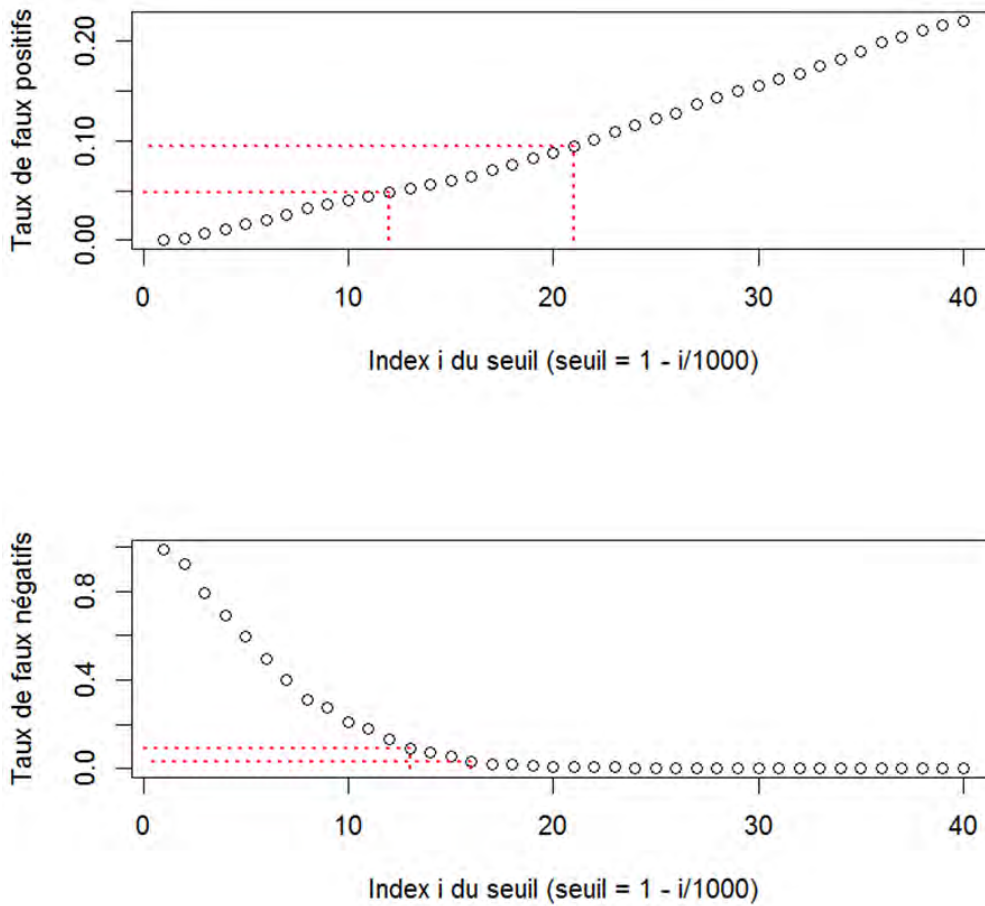


Figure 193 : Taux de faux positifs (en haut) et taux de faux négatifs (en bas) en fonction du seuil de corrélation qui varie de 0.999 à 0.960, pour le modèle de la sélection N°6

Les taux de vrais positifs et vrais négatifs en fonction du seuil de corrélation, qui varie de 0.999 à 0.960 (index 1 à 40 sur l'axe des abscisses), sont présentés sur la **Figure 194**. Sur les deux graphiques de cette figure, l'intervalle compris entre les deux lignes pointillées en rouge représente les valeurs de seuil de corrélation pour l'obtention d'un taux de bonne classification compris entre 90 et 100%.

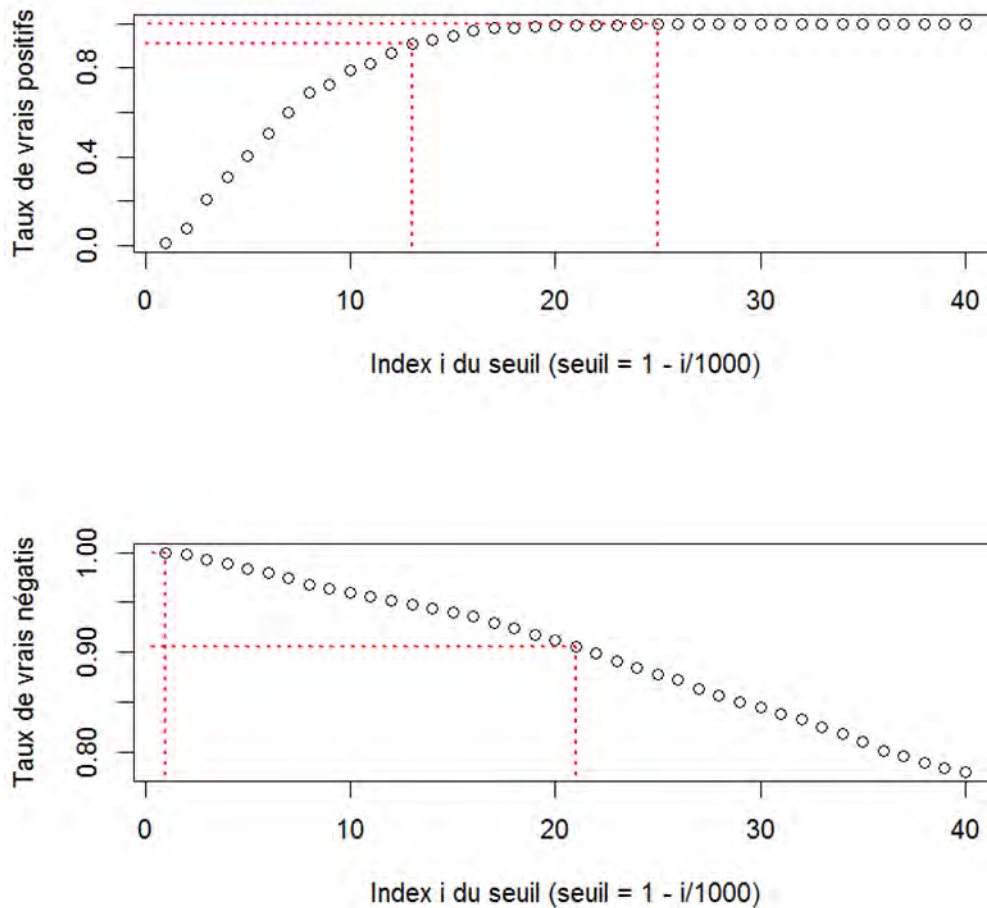


Figure 194 : Taux de vrais positifs (en haut) et taux de vrais négatifs (en bas) en fonction du seuil de corrélation qui varie de 0.999 à 0.960, pour le modèle de la sélection N°6

L'étude des taux d'erreur et de bonne classification montre que si le seuil de corrélation est choisi entre 0.979 et 0.988, les taux d'erreur sont compris entre 5 et 10% et les taux de bonne classification sont compris entre 90 et 100%. Le **Tableau 68** résume les différents pourcentages obtenus en faisant varier le seuil de corrélation de 0.979 à 0.988.

Seuil de corrélation	Taux d'erreur en %		Taux de bonne classification en %	
	Taux de faux positifs	Taux de faux négatifs	Taux de vrais positifs	Taux de vrais négatifs
0.979	9.47	0.57	99.43	90.53
0.980	8.76	0.87	99.13	91.24
0.981	8.20	1.15	98.85	91.80
0.982	7.58	2.02	97.98	92.42
0.983	7.08	2.30	97.70	92.92
0.984	6.47	3.45	96.55	93.53
0.985	6.07	5.46	94.54	93.93
0.986	5.61	7.19	92.81	94.39
0.987	5.21	9.19	90.81	94.79
0.988	4.85	13.22	86.78	95.15

Tableau 68 : Taux d'erreur et de bonne classification (en pourcents) suivant le seuil de corrélation variant de 0.979 à 0.988, pour le modèle de la sélection N°6

Le seuil de corrélation de 0.985 a finalement été choisi, car c'est à ce seuil que les taux d'erreur sont les plus proches entre eux, de même pour les taux de bonne classification. De plus, avec ce seuil, le taux de faux positifs est de l'ordre de 6% et cette valeur est jugée satisfaisante.

Les quatre figures suivantes présentent les taux d'erreur et de bonne classification obtenus en fonction du seuil de corrélation de 0.985, pour le modèle de la sélection N°6.

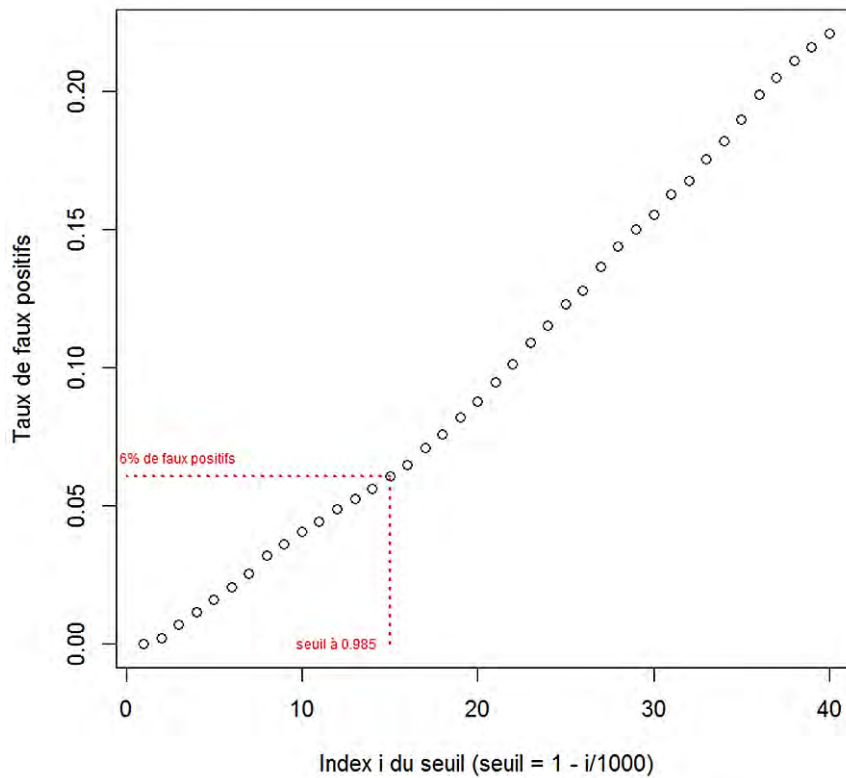


Figure 195 : Taux de faux positifs pour un seuil de corrélation fixé à 0.985 (modèle de la sélection N°6)

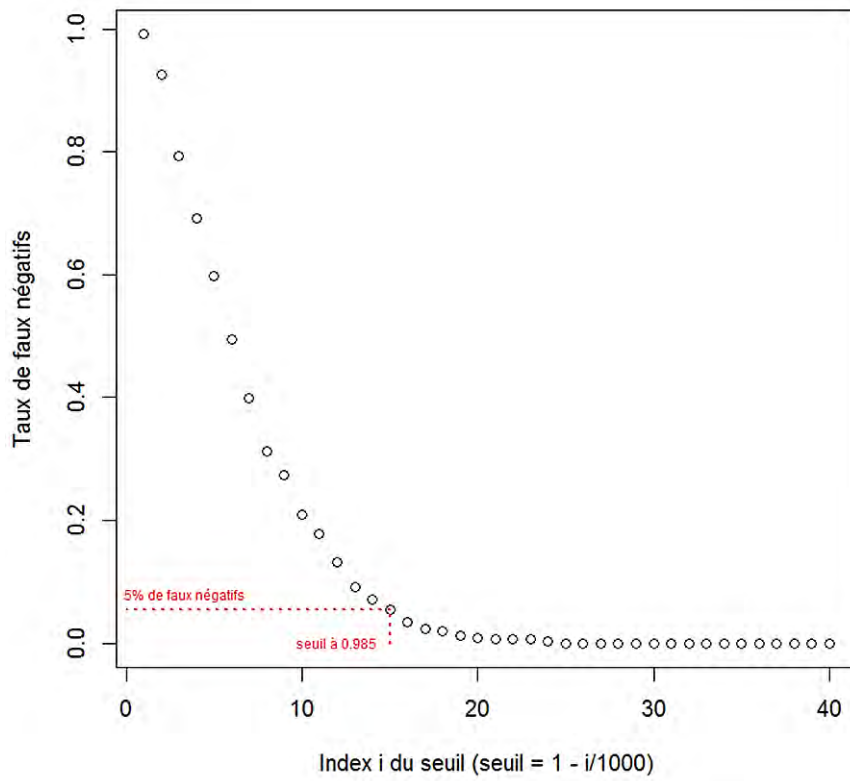


Figure 196 : Taux de faux négatifs pour un seuil de corrélation fixé à 0.985 (modèle de la sélection N°6)

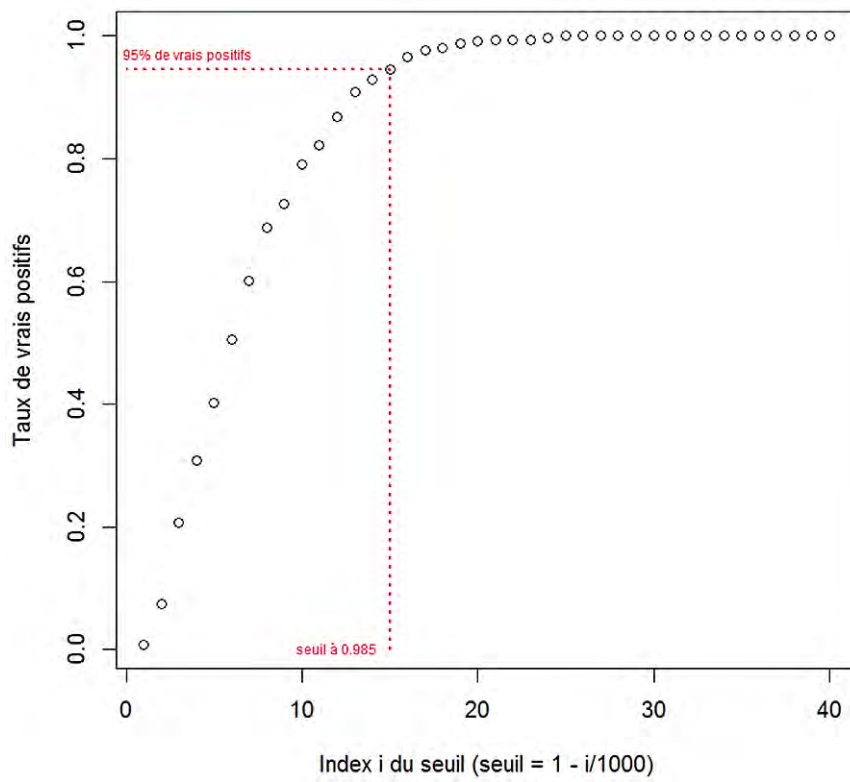


Figure 197 : Taux de vrais positifs pour un seuil de corrélation fixé à 0.985 (modèle de la sélection N°6)

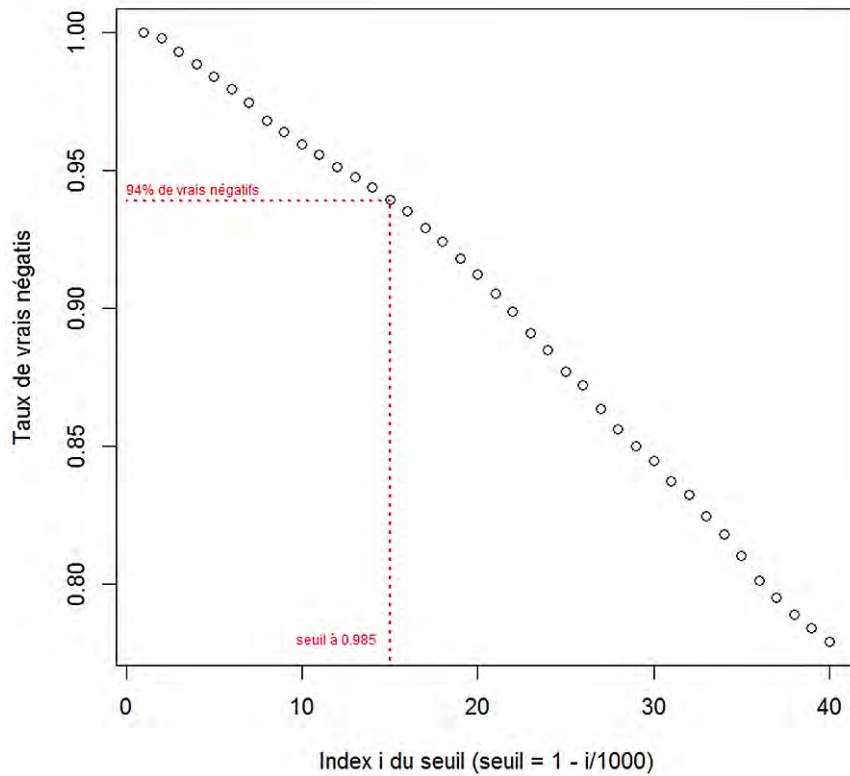


Figure 198 : Taux de vrais négatifs pour un seuil de corrélation fixé à 0.985 (modèle de la sélection N°6)

Pour finaliser le modèle de prise de décision quant à la non-différenciation ou à la différenciation entre deux profils chimiques, il convient de tenir compte du fait que plusieurs analyses par trace sont effectuées. En effet, dans le but de tenir compte de la variabilité au sein de la trace, plusieurs analyses sont nécessaires. De même, plusieurs réplicas par échantillon de la bande de roulement sont analysés pour la même raison. Il faut ainsi que le modèle de décision tienne compte non pas seulement d'une seule valeur de corrélation mais de toutes les corrélations calculées entre les analyses des traces et les réplicas du pneumatique suspecté d'être à l'origine de celle-ci. Afin de tenir compte de toutes ces valeurs de corrélation, un intervalle de confiance (IC) de niveau γ , pour la moyenne, peut être calculé comme suit (Lejeune, 2010):

$$IC_{\gamma}(\mu) = \bar{x} \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}}^{(n-1)} * \frac{s}{\sqrt{n}}$$

(Equation 12-2)

Avec, γ = niveau de confiance, μ = vraie moyenne des corrélations, \bar{x} = moyenne calculée sur toutes les corrélations entre la trace et le pneumatique, s = écart-type calculé sur toutes les corrélations entre la trace et le pneumatique, n = nombre de corrélations calculées entre la trace et le pneumatique et t = quantile d'ordre α de la loi de Student à $n-1$ degrés de liberté.

En pratique, le niveau de confiance est choisi élevé et la valeur de 0.95 est couramment utilisée (Lejeune, 2010). Ainsi, avec un niveau de confiance à 95%, la moyenne des corrélations sera contenue dans cet intervalle de confiance. La valeur d'intérêt est la borne inférieure de l'intervalle de confiance pour être favorable à l'accusé. Cette valeur minimale sera confrontée au seuil de corrélation établi. Si celle-ci se révèle être supérieure ou égale au seuil fixé, le profil chimique de la trace sera déclaré indifférenciable du profil chimique du pneumatique suspecté d'être à son origine. A l'inverse, si cette valeur est inférieure au seuil fixé, les profils chimiques seront déclarés comme différenciables.

12.3.2 Tests à l'aveugle : simulation de scénarios

Pour chaque scénario, trois analyses de la trace inconnue ainsi que trois répliques pour chacun des deux pneumatiques suspectés ont été produits. Ainsi, neuf corrélations de Pearson ont été calculées entre chaque trace inconnue et chaque pneumatique suspecté d'être à l'origine de cette trace sur la base des abondances relatives des seize composés retenus pour la sélection N°6. L'intervalle de confiance pour la moyenne de ces corrélations, avec un seuil de confiance à 95%, a ensuite été calculé avec le quantile de la loi de Student d'ordre 0.05 avec huit degrés de liberté ($t_{0,975}^8 = 2.306$). La borne inférieure a ensuite été confrontée au seuil de décision fixé pour déclarer les profils chimiques comme différenciables ou non-différenciables.

Les résultats analytiques des tests à l'aveugle ont ensuite été évalués selon l'approche du LR. Pour les scénarios où le profil chimique de la trace inconnue ne se différencie pas du profil chimique d'un pneumatique incriminé, la probabilité d'observer ce résultat si la deuxième proposition est vraie, à savoir qu'un autre pneumatique que celui incriminé est l'origine de la trace, a été estimée à l'aide de l'échantillonnage à disposition. Cela a été effectué de la manière suivante : les pneumatiques de l'échantillonnage présentant au moins une de leurs corrélations avec les traces inconnues supérieures ou égales au seuil de décision ont premièrement été identifiés. Pour chaque pneumatique répondant à ce critère, un intervalle de confiance a ensuite été calculé selon l'**équation 12-2** de la page 348, sur la base de toutes les corrélations calculées entre ce pneumatique et la trace inconnue. Les pneumatiques dont la borne inférieure de l'IC était supérieure ou égale au seuil de décision ont finalement été comptabilisés. Cela a permis de calculer la probabilité d'intérêt, à savoir la fréquence d'apparition f , en divisant le nombre de pneumatiques ainsi comptabilisés par le nombre total de pneumatiques de l'échantillonnage. Le pneumatique réellement à l'origine de la trace est

contenu dans les septante pneumatiques de l'échantillonnage. Puisque ce pneumatique est à l'origine de la trace inconnue, il devrait présenter des corrélations de Pearson avec cette trace supérieures au seuil de décision fixé. Si c'est le cas, ce pneumatique sera comptabilisé pour l'estimation de la fréquence. Cela aura pour conséquence d'augmenter cette fréquence d'apparition et donc de diminuer le LR, par rapport au cas où le pneumatique incriminé n'est pas contenu dans l'échantillonnage.

Scénario 1

Le **Tableau 69** présente les résultats des comparaisons entre la trace inconnue T1 et les deux pneumatiques suspectés d'être à l'origine de cette trace. Ces deux pneumatiques de comparaison sont nommés « Pneu C1 », respectivement « Pneu C2 ».

	Cor_{Pearson} calculées entre la Trace inconnue T1 et :	
	Pneu C1	Pneu C2
Moyenne	0.4029	0.9960
Ecart-type	0.0248	0.0032
Borne inférieure de l'IC	0.3838	0.9935
Borne supérieure de l'IC	0.4219	0.9984
Décision	DIFFERENCIABLE	INDIFFERENCIABLE

Tableau 69 : Résumé des corrélations de Pearson et de l'intervalle de confiance à 95% calculé entre la trace inconnue T1 et les pneumatique de comparaison Pneu C1 et Pneu C2 du 1^{er} scénario

La borne inférieure de l'IC pour les corrélations calculées entre la trace inconnue T1 et le Pneu C1 est très largement inférieure au seuil de décision (seuil fixé à ≥ 0.985). Le profil chimique de la trace inconnue T1 et le profil chimique du Pneu C1 sont donc différenciables. Le Pneu C1 est ainsi exclu comme pouvant être à l'origine de cette trace, cela implique qu'un autre pneumatique est à l'origine de cette dernière.

La borne inférieure de l'IC pour les corrélations calculées entre la trace inconnue T1 et le Pneu C2 est supérieure au seuil de décision. Le profil chimique de la trace inconnue T1 ne se différencie donc pas du profil chimique du Pneu C2. Pour donner une signification à cette non-différenciation, les pneumatiques de l'échantillonnage qui présentent au moins une corrélation avec la trace inconnue T1 supérieure ou égale au seuil de décision ont été identifiés. Sept pneumatiques ont répondu à ce critère. Leur intervalle, avec un seuil de confiance à 95%, ont été calculés et sont présentés dans le **Tableau 70**.

IC _{à 95%} calculés sur la base des Cor _{Pearson} entre la trace inconnue T1 et les pneumatiques :		
	Borne inférieure de l'IC	Borne supérieure de l'IC
Pneumatique N°33	0.9784	0.9874
Pneumatique N°34	0.9868	0.9928
Pneumatique N°36	0.9880	0.9917
Pneumatique N°37	0.9946	0.9966
Pneumatique N°50	0.9887	0.9914
Pneumatique N°63	0.9929	0.9969
Pneumatique N°65	0.9920	0.9944

Tableau 70 : Intervalles de confiance calculés sur la base des corrélations de Pearson entre la trace inconnue T1 et les pneumatiques de l'échantillonnage présentant au moins une corrélation supérieure ou égale au seuil de décision (seuil ≥ 0.985)

Le pneumatique N°33 est rejeté, la borne inférieure de son IC étant inférieure au seuil de décision. Ce pneumatique est donc finalement exclu comme pouvant être à l'origine de la trace. Les six autres pneumatiques ne sont pas différenciés de la trace inconnue T1, conduisant à une fréquence d'apparition d'env. 0.086 ($f = 6/70$). Cette fréquence d'apparition conduit à un LR de l'ordre de 11 ($LR = 1/0.086$).

Ainsi, il est possible de conclure de la manière suivante :

« Il est au minimum 11 fois plus probable d'observer une non-différenciation entre les profils chimiques de la trace inconnue T1 et le Pneu C2, si le Pneu C2 est à l'origine de la trace inconnue T1 plutôt que s'il s'agit d'un autre pneumatique ».

Les résultats obtenus pour ce scénario sont corrects. La trace inconnue T1 a été déposée par le pneumatique Goodyear Opti Grip (pneumatique N°63 – cf. **Tableau 66** à la page 350). L'échantillon du Pneu C1 provient de la bande de roulement du pneumatique Goodyear Ultra Grip6 (pneumatique N°15 – cf. **Tableau 63** à la page 327) alors que l'échantillon du Pneu C2 provient du pneumatique Goodyear Opti Grip (pneumatique N°63 – cf. **Tableau 66** à la page 350).

Le pneumatique réellement à l'origine de la trace inconnue T1 a été comptabilisé dans les six pneumatiques qui ne se différencient pas de cette trace (pneumatique N°63). Il est intéressant de noter que sur les cinq autres pneumatiques comptabilisés, trois sont de la même marque que le pneumatique réellement à l'origine de la trace. Il s'agit des pneumatiques N°34 et 36-37, qui sont des pneumatiques Goodyear, modèle Excellence. Si le pneumatique à l'origine de

la trace n'est pas comptabilisé pour l'estimation de la fréquence d'apparition, celle-ci se révèle plus faible, de l'ordre de 0.07 ($f = 5/69$), conduisant à un LR de 14 ($LR = 1/0.07$).

Scénario 2

Le **Tableau 71** présente les résultats obtenus entre la trace inconnue T2 et les deux pneumatiques suspectés d'être à l'origine de cette trace. Ces deux pneumatiques de comparaison sont nommés « Pneu C3 », respectivement « Pneu C4 ».

	Cor_{Pearson} calculées entre la Trace inconnue T2 et :	
	Pneu C3	Pneu C4
Moyenne	0.9468	0.9354
Ecart-type	0.0079	0.0036
Borne inférieure de l'IC	0.9408	0.9327
Borne supérieure de l'IC	0.9529	0.9382
Décision	DIFFERENCIABLE	DIFFERENCIABLE

Tableau 71 : Résumé des corrélations de Pearson et de l'intervalle de confiance à 0.95 calculé entre la trace inconnue T2 et les pneumatique de comparaison Pneu C3 et Pneu C4 du 2^{ème} scénario

Le profil chimique de la trace inconnue T2 est différencié des profils chimiques des deux pneumatiques de comparaison, leur borne inférieure de leur IC respectif étant inférieure au seuil de décision (seuil fixé à ≥ 0.985). Ainsi, ces deux pneumatiques sont exclus comme pouvant être à l'origine la trace inconnue T2 impliquant qu'un autre pneumatique est à l'origine de cette dernière.

Ces résultats sont corrects. La trace inconnue T2 a été déposée par le pneumatique Goodyear Efficient Grip (pneumatique N°61 – cf. **Tableau 66** à la page 350). L'échantillon du Pneu C3, de ce scénario, provient du pneumatique Goodyear Excellence (pneumatique N°36 – cf. **Tableau 63** à la page 327) alors que l'échantillon du Pneu C4 provient du pneumatique Bridgestone ER30 (pneumatique N°11– cf. **Tableau 63** à la page 327).

Etant donné que les profils chimiques des deux pneumatiques suspectés d'être à l'origine de la trace inconnue T2 ont pu être différenciés du profil chimique de cette trace, le modèle de classification, développé au **Chapitre 10**, peut être utilisé afin d'établir une marque et un modèle de pneumatique potentiellement à l'origine de cette trace. Cette démarche avait déjà été entreprise (cf. Chapitre **10.6.2.4** à la page **321**) et avait montré que le pneumatique Goodyear Efficient Grip avait correctement été identifié comme pouvant être à l'origine de cette trace.

Scénario 3

Le **Tableau 72** présente les résultats obtenus entre la trace inconnue T3 et les deux pneumatiques suspectés d'être à l'origine de cette trace. Ces deux pneumatiques de comparaison sont nommés « Pneu C5 », respectivement « Pneu C6 ».

	Cor_{Pearson} calculées entre la Trace inconnue T3 et :	
	Pneu C5	Pneu C6
Moyenne	0.9925	0.9149
Ecart-type	0.0041	0.0226
Borne inférieure de l'IC	0.9894	0.8976
Borne supérieure de l'IC	0.9957	0.9323
Décision	INDIFFERENCIABLE	DIFFERENCIABLE

Tableau 72 : Résumé des corrélations de Pearson et de l'intervalle de confiance à 0.95 calculé entre la trace inconnue T3 et les pneumatiques de comparaison Pneu C5 et Pneu C6 du 3^{ème} scénario

Le profil chimique de la trace inconnue T3 est différencié du profil chimique du Pneu C6, la borne inférieure de l'IC pour les corrélations calculées entre la trace inconnue et ce pneumatique étant inférieure au seuil de décision. Le Pneu C6 est ainsi exclu comme pouvant être à l'origine de cette trace inconnue impliquant qu'un autre pneumatique est l'origine de cette dernière. La borne inférieure de l'IC pour les corrélations calculées entre la trace inconnue T3 et le Pneu C5 est supérieure au seuil de décision (seuil fixé à ≥ 0.985). Le profil chimique de la trace inconnue T3 ne se différencie donc pas du profil chimique du Pneu C5.

Pour donner une signification à cette non-différenciation, les pneumatiques de l'échantillonnage qui présentent au moins une corrélation avec la trace inconnue T3 supérieure ou égale au seuil de décision ont été identifiés. Quatorze pneumatiques ont répondu à ce critère. Leur intervalle, avec un seuil de confiance à 95%, ont été calculés et sont présentés dans le **Tableau 73**.

IC_{à 95%} calculés sur la base des Cor_{Pearson} entre la trace inconnue T3 et les pneumatiques :		
	Borne inférieure de l'IC	Borne supérieure de l'IC
Pneumatique N°7	0.9509	0.9774
Pneumatique N°11	0.9612	0.9815
Pneumatique N°12	0.9575	0.9788
Pneumatique N°31	0.9669	0.9844
Pneumatique N°32	0.9662	0.9852
Pneumatique N°35	0.9698	0.9863
Pneumatique N°42	0.9683	0.9857
Pneumatique N°44	0.9638	0.9841
Pneumatique N°49	0.9645	0.9839
Pneumatique N°51	0.9672	0.9848
Pneumatique N°55	0.9843	0.9939
Pneumatique N°56	0.9842	0.9941
Pneumatique N°67	0.9879	0.9905
Pneumatique N°68	0.9618	0.9717

Tableau 73 : Intervalles de confiance calculés sur la base des corrélations de Pearson entre la trace inconnue T3 et les pneumatiques de l'échantillonnage présentant au moins une corrélation supérieure ou égale au seuil de décision (seuil ≥ 0.985)

La majorité des pneumatiques retenus figurent par paire au niveau de leur marque et modèle de pneumatique, tels que les pneumatiques N°11-12, les pneumatiques N°31-32 et les pneumatiques N°55-56. Les pneumatiques N°35, 42, 44, 49 et 51 sont tous de la marque Michelin, modèle Energy. Treize pneumatiques sur les quatorze retenus sont finalement rejetés. En effet, la borne inférieure de leur IC est inférieure au seuil de décision, bien que les pneumatiques N°55 et 56 soient très proches puisque leur borne inférieure est supérieure à 0.984. Seul le profil chimique du pneumatique N°67 ne se différencie pas de la trace inconnue N°3, conduisant à une fréquence d'apparition d'env. 0.014 ($f = 1/70$) et à un LR de l'ordre de 70 ($LR = 1/0.014$).

Ainsi, il est possible de conclure de la manière suivante :

« Il est au minimum 70 fois plus probable d'observer une non-différenciation entre les profils chimiques de la trace inconnue T3 et le Pneu C5, si le Pneu C5 est à l'origine de la trace inconnue T3 plutôt que s'il s'agit d'un autre pneumatique ».

Les résultats obtenus pour ce troisième scénario sont corrects. La trace inconnue T3 a été déposée par le pneumatique Matador Ultra Sport Hectorra 2 (pneumatique N°67 – cf. **Tableau 66** à la page 350). Pour ce scénario, l'échantillon du Pneu C5 provient du

pneumatique Matador Ultra Sport Hectorra 2 (pneumatique N°67 – cf. **Tableau 66** à la page 350). L'échantillon du Pneu C6 provient quant à lui du pneumatique Continental Premium Contact 2 (pneumatique N°70 – cf. **Tableau 66** à la page 350).

Le pneumatique réellement à l'origine de la trace inconnue T3 est le seul de l'échantillonnage qui présente un profil chimique non-différenciable de cette trace (pneumatique N°67). Ainsi, si le pneumatique à l'origine de la trace n'est pas comptabilisé pour l'évaluation de la fréquence d'apparition, il est difficile de calculer cette fréquence puisque tous les pneumatiques de l'échantillonnage considéré se différencient de la trace inconnue T3. Cette fréquence est ainsi inférieure à 1/69. Pour être favorable à l'accusé, celle-ci est estimée à env. 0.014 ($f = 1/69$) conduisant pratiquement au même LR que si le pneumatique réellement à l'origine de la trace est comptabilisé pour le calcul de la fréquence.

12.4 Synthèse et conclusion

Le modèle de décision créé, sur la base de la sélection N°6 (seize composés sélectionnés), a été validé grâce aux résultats corrects obtenus pour les trois scénarios des tests à l'aveugle. Les résultats des comparaisons obtenus lors de ces tests à l'aveugle ont ensuite été évalués selon une approche logique. Les pneumatiques, dont le profil chimique a été déclaré différenciable de celui de la trace, ont été correctement exclus comme pouvant être à l'origine de cette trace, soutenant qu'il s'agit d'un autre pneumatique qui en est à l'origine. Ainsi, quatre pneumatiques sur les six suspectés d'être à l'origine d'une des trois traces inconnues ont été correctement exclus. A noter que même la borne supérieure de leur intervalle de confiance pour la moyenne des corrélations était bien inférieure au seuil fixé. Les valeurs de corrélation de la borne supérieure de leur intervalle de confiance étaient d'ailleurs inférieures à la valeur minimale de corrélation obtenue pour la population des corrélations de l'intravariabilité. En d'autres termes, les exclusions ont été faites avec un taux de faux négatifs de 0%.

Lorsque le profil de la trace inconnue et le profil chimique d'un des deux pneumatiques incriminés ont été déclarés indifférenciables, l'étape d'évaluation a montré que ce résultat soutenait la proposition selon laquelle le pneumatique incriminé est à l'origine de la trace plutôt que la proposition selon laquelle un autre pneumatique (que celui incriminé) est à l'origine de la trace. La force du soutien dépend de la valeur du LR. Celui-ci vaut seulement env. 11 pour la trace inconnue N°1, contre env. 70 pour la trace inconnue N°3. Ces résultats dépendent directement de la base de données à partir desquelles les fréquences d'apparition

ont été calculées. La base de données à disposition ne contient que septante pneumatiques. Le LR maximum obtenu avec une telle base de données est ainsi de 70 lorsqu'un seul pneumatique de l'échantillonnage ne se différencie pas de la trace ou lorsque tous les pneumatiques de l'échantillonnage sont différenciés de la trace. C'est le cas pour la trace du troisième scénario qui a été déposée par le pneumatique de marque Matador, modèle Ultra Sport Hectrorra 2. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné qu'il s'agit du seul pneumatique de cette marque dans l'échantillonnage et que celui-ci était bien séparé de tous les autres pneumatiques par l'ACP. Le profil chimique de sa trace se différencie aisément des autres pneumatiques de l'échantillonnage. Le modèle a ainsi été en mesure d'exclure tous les pneumatiques de l'échantillonnage à l'exception de celui qui était à l'origine de cette trace.

Six pneumatiques de l'échantillonnage, en comptabilisant le pneumatique réellement à l'origine de la trace, ont montré des profils chimiques non différenciables de celui de la trace inconnue N°1, conduisant à un LR d'env. 11. Cette trace inconnue a été déposée par un pneumatique de marque Goodyear, modèle Opti Grip. Sur les cinq pneumatiques de l'échantillonnage qui ne sont pas à l'origine de la trace inconnue N°1 mais qui ne se différencie pas de celle-ci, trois sont de la marque Goodyear, modèle Excellence. Ce résultat montre que la trace inconnue N°1 présente un profil chimique moins spécifique que la trace inconnue N°3 par rapport à l'échantillonnage de la base de données. Toutefois, le modèle a été capable d'exclure les soixante-quatre autres pneumatiques de l'échantillonnage.

13 Synthèse générale

13.1 Introduction

Ce travail a permis d'acquérir les connaissances nécessaires à l'exploitation chimique d'une trace de pneumatique *dans le but d'aider à déterminer si un pneumatique incriminé est ou n'est pas à son origine*. L'exploitation de ce type de trace a été traitée du prélèvement sur la chaussée à la comparaison statistique de son profil chimique avec le profil chimique d'un pneumatique suspecté d'être à son origine.

Cette recherche s'est focalisée sur la bande de roulement des pneumatiques, étant donné qu'il s'agit de la partie du pneumatique en contact avec la route. Lors notamment d'un freinage ou d'un dérapage, les traces de pneumatiques sont produites par l'abrasion de cette partie du pneumatique sur la chaussée. L'acquisition de connaissances sur les matériaux entrant dans la composition de la bande de roulement des pneumatiques ainsi que le mode de fabrication de cette dernière ont permis de sélectionner une technique instrumentale adaptée à son analyse. Suite à la revue de différentes techniques instrumentales couramment utilisées pour l'analyse de matériaux polymériques, la pyrolyse couplée à un chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur de spectrométrie de masse (Py-GC/MS) a été choisie car cette technique répondait aux attentes fixées.

13.2 Développement et optimisation d'une méthode analytique

Une méthode analytique a été développée et optimisée sur deux pneumatiques « été » de marques différentes dans le but d'obtenir la plus faible variabilité au sein des répliques d'un même pneumatique. Il a été supposé que des pneumatiques « été » et des pneumatiques « hiver » devaient présenter des profils chimiques différents étant donné que le type et le pourcentage de chaque polymère est choisi pour donner au produit final des propriétés spécifiques qui varient selon la saison. Il a ainsi fallu procéder à un choix et les pneumatiques conçus pour la saison « été » ont été retenus. Ce choix s'est basé sur l'a priori que des traces de pneumatiques ont plus de chance d'être observées et prélevées sur des cas durant la période où des pneumatiques « été » sont montés sur les véhicules.

Les deux pneumatiques qui ont été utilisés pour le développement et l'optimisation de la méthode analytique différaient entre eux au niveau des quantités relatives des polymères utilisés pour leur fabrication. Ainsi, il a été jugé que l'optimisation de la méthode analytique,

basée sur ces deux échantillons, couvrait la variation existante au sein des pneumatiques « été ». L'optimisation des conditions de la pyrolyse a été effectuée à l'aide de plans d'expériences, ce qui a permis de comprendre comment la température et le temps de pyrolyse influencent la variabilité au niveau de l'abondance relative de certains pyrolysats sélectionnés. Ces paramètres ont ensuite pu être fixés de sorte à produire la plus faible variabilité. Cette étape du travail a été coûteuse en temps mais a permis d'assurer que les résultats obtenus ultérieurement soient répétables et donc exploitables dans un but de comparaison.

Par rapport à la littérature publiée dans le domaine de la pyrolyse des pneumatiques, cette étape d'optimisation des paramètres de la pyrolyse dans le but d'obtenir la plus faible variabilité au niveau des abondances relatives des pyrolysats est une nouveauté. Il s'agit pourtant d'une étape cruciale dans un but ultérieur de discrimination entre échantillons de sources différentes. Toute la phase d'optimisation de la méthode analytique de cette recherche a été publiée dans Gueissaz et Massonnet (2013).

13.3 Analyse de matériaux de référence

La méthode développée a ensuite été appliquée à des matériaux polymériques de référence. Deux buts distincts étaient poursuivis par ces analyses.

Le premier but était d'identifier les produits de pyrolyse majoritaires de ces matériaux de référence. En comparant les résultats obtenus pour ces échantillons, dont la nature est connue, avec la littérature adaptée, un certain nombre des pyrolysats ont pu être identifiés. Ceux-ci ont ainsi pu servir pour l'identification de certains pyrolysats obtenus lors de la pyrolyse des échantillons des bandes de roulement. Comme les matériaux de référence ont été analysés sur le même appareillage avec la même méthode analytique que les échantillons des bandes de roulement, les temps de rétention ainsi que les spectres de masse ont pu être valablement comparés à ceux des pyrolysats des bandes de roulement. Il s'agit d'une étape qui n'est pas reportée dans la littérature traitant de la pyrolyse des pneumatiques dans un but de caractérisation de la fraction gazeuse alors que l'emploi de matériaux de référence a permis d'augmenter la confiance quant à l'identification des pyrolysats.

Le deuxième but de l'analyse de matériaux de référence était d'évaluer la répétabilité des pyrolysats identifiés, obtenus avec la méthode analytique précédemment développée et optimisée. Ces matériaux de référence ont été considérés comme homogènes. Les erreurs mesurées sur leurs analyses ont ainsi été jugées comme provenant de la méthodologie mise en place et des maintenances de l'appareillage, plutôt que d'une inhomogénéité des échantillons.

La méthodologie comporte toutes les étapes pouvant avoir une influence sur la variabilité des résultats, de la préparation de l'échantillon (i.e. forme et épaisseur) à son analyse. Deux séries d'analyses par matériau de référence ont été entreprises dans le but d'évaluer la répétabilité *intra-jour* et *inter-jours*. L'évaluation de la variation observée au sein de l'abondance relative des pyrolysats identifiés de ces matériaux de référence a permis de déterminer un seuil de répétabilité. Les écarts-types relatifs des pyrolysats des matériaux de référence ont servi pour fixer ce seuil. Lors des analyses des pneumatiques et de leur trace, un composé a été jugé répétable si son écart-type relatif, calculé sur la base de son abondance relative, était inférieur au seuil de répétabilité établi à partir des matériaux de référence. Ce seuil a pu être fixé à 29% pour des données normalisées, respectivement 7% pour des données normalisées et prétraitées par un traitement de double racine carrée.

13.4 Evaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement

Une évaluation approfondie de l'intravariabilité de la bande de roulement a été entreprise au niveau de sa largeur et de sa circonférence. Dix pneumatiques ont été considérés pour l'évaluation au niveau de la largeur de la bande de roulement et deux pneumatiques au niveau de sa circonférence. A cette fin, plusieurs prélèvements par bande de roulement ont été réalisés. Au minimum deux et au maximum cinq analyses par prélèvement ont été effectuées. Il a été jugé que le nombre conséquent de prélèvements et d'analyses par bande de roulement était suffisant pour couvrir la variation existante au sein de chacune des bandes de roulement. L'évaluation de l'intravariabilité a été entreprise qualitativement à l'aide d'une comparaison visuelle (en mode TIC) des pyrogrammes obtenus pour une même bande de roulement. Le nombre de pics observés et leur temps de rétention ont servi à cette évaluation. Des différences entre certains répliques au-delà du temps de rétention de 28.00 min ont été mises en évidence. Après ce temps de rétention, certains pics ne sont présents que sur certains répliques d'une même bande de roulement. Ces différences proviennent d'une inhomogénéité de certains composés au niveau de la taille des échantillons analysés. Cette inhomogénéité peut s'expliquer par la faible quantité de ces composés dans l'échantillon et/ou par leur nature migratoire au sein de la bande de roulement.

Une évaluation semi-quantitative sur la base des abondances relatives des pyrolysats a été entreprise, nécessitant l'intégration de composés. En raison des différences mises en évidence durant l'évaluation qualitative, la sélection des composés à intégrer a été restreinte à des pyrolysats présentant un temps de rétention inférieur à 28.00 min. Au final, huitante-six

composés ont été sélectionnés et ceux-ci caractérisent « le profil chimique général de la bande de roulement d'un pneumatique ». Grâce aux matériaux de référence analysés et la littérature, environ la moitié de ces huitante-six composés a pu être identifiée. Le fait de ne pas pouvoir identifier tous les pyrolysats est une difficulté courante dans le domaine de la pyrolyse analytique (Moldoveanu, 2005). Malgré cette non-identification, le temps de rétention combiné au spectre de masse de ces composés ont permis d'assurer que les mêmes composés ont été intégrés pour chacune des analyses.

L'évaluation semi-quantitative au sein de chacune des bandes de roulement s'est basée sur les écarts-types relatifs de chacun des huitante-six composés, calculés sur l'ensemble des répliques d'une même bande de roulement. Les résultats obtenus ont montré qu'une certaine variation existe au sein de chacune des bandes de roulement testées. La grande majorité des huitante-six composés a montré des écarts-types relatifs inférieurs au seuil de répétabilité pour chacun des douze pneumatiques considérés. L'intravariabilité mesurée au sein de la bande de roulement, aussi bien au niveau de sa largeur qu'au niveau de sa circonférence, a ainsi été jugée faible. Pour chacune des douze bandes de roulement considérées, la variation mise en évidence entre les prélèvements a également été observée au sein des répliques d'un même prélèvement. Par conséquent, l'analyse d'un seul prélèvement par bande de roulement a été jugée suffisante pour représenter la variation de l'abondance relative des composés sélectionnés au sein d'une même bande de roulement. L'essentiel a été de tenir compte de cette variation pour l'étape de comparaison à l'aide de plusieurs répliques par échantillon.

L'homogénéité des pneumatiques a été abordée par Sarkissian *et al.* (2004). Toutefois, ces auteurs n'explicitent pas si celle-ci a fait l'objet d'une évaluation uniquement qualitative ou également semi-quantitative et peu de détails concernant cette évaluation sont fournis dans leur article. La présente recherche, grâce à une étude approfondie de l'intravariabilité, apporte ainsi des informations supplémentaires d'un intérêt certain.

13.5 Evaluation de l'intervariabilité des pneumatiques

L'évaluation de l'intervariabilité a été menée à l'aide des dix pneumatiques de marques et modèles différents ayant préalablement servi à l'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement dans sa largeur. Cette étape de la recherche a permis de démontrer que l'intervariabilité est plus grande que l'intravariabilité mesurée au sein de chacun des dix pneumatiques. Il s'agit d'un point essentiel pour que la discrimination entre pneumatiques de sources différentes soit possible.

Les dix pneumatiques ont pu être différenciés les uns des autres avec succès sur la base de leur profil chimique par l'analyse en composantes principales et par la classification non-supervisée hiérarchique. Certains groupes de pneumatiques ont présenté plus de difficultés à être séparés et présentent donc entre eux un profil chimique proche. Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide des données prétraitées. L'influence positive du prétraitement de double racine carrée sur la discrimination des pneumatiques a ainsi été établie. Il a pu être identifié que les deux composés jouant un rôle prépondérant pour la séparation des dix pneumatiques sont le monomère (isoprène) et le dimère (DL-limonène) du polyisoprène. L'abondance relative de ces deux composés varie dans une large mesure au sein des pneumatiques étudiés et cette importante variation aide fortement à la discrimination de ceux-ci. Plusieurs sélections de variables ont été testées afin d'évaluer si une réduction des huitante-six composés pouvait être entreprise sans pour autant diminuer la capacité de discrimination de la classification non-supervisée. La sélection composée des scores des trois premières composantes principales a donné les meilleurs résultats. Tous les composés semblent nécessaires pour différencier les pneumatiques mais il est essentiel que ceux-ci aient une influence en fonction de leur variabilité au sein de données : plus un composé varie, plus celui-ci doit avoir de l'influence. Cela est possible grâce à l'emploi des scores des composantes principales.

13.6 Les traces de pneumatiques

La discrimination parfaite des pneumatiques, obtenue au moyen de méthodes statistiques, a motivé l'analyse des traces déposées par ces pneumatiques afin d'évaluer si le profil chimique des traces était statistiquement différenciable ou non-différenciable du profil chimique du pneumatique à leur source. Des freinages d'urgence, réalisés en collaboration avec le TCS, ont permis l'obtention de traces de pneumatiques. Les dix pneumatiques qui ont servi à l'évaluation de l'intravariabilité et de l'intervariabilité ont été utilisés pour produire ces traces de pneumatiques. Le protocole pour le bon déroulement de ces tests de freinage a été mis au point grâce à une première journée de tests. La procédure a visé à diminuer au maximum les contaminations dues à des freinages antérieurs ainsi qu'à garantir le bon prélèvement des traces de pneumatiques produites.

Des différentes méthodes de prélèvement testées, l'application d'une feuille de gélatine blanche perpendiculairement à la longueur de la trace s'est révélée la plus efficace. Cette technique de prélèvement est applicable à tout type de traces de pneumatiques (i.e. déposées

par un véhicule équipé ou non d'un système de freins anti-bloquants) et permet de conserver le dessin général des traces sur la gélatine. Cette méthode de prélèvement est simple à mettre en œuvre puisqu'il suffit d'appliquer la feuille de gélatine perpendiculairement à la trace. Il peut toutefois arriver que la trace soit plus clairement distinguable à une distance de quelques mètres. Il convient donc que la personne qui applique la gélatine soit guidée par une deuxième personne qui se tient à quelques mètres de la trace. Par rapport au prélèvement par microbrucelles, comme réalisé par Sarkissian (2007), l'emploi d'une feuille de gélatine présente l'avantage de ne pas procéder à une sélection des particules sur les lieux. L'usage de microbrucelles nécessite que l'opérateur sélectionne les particules qu'il souhaite prélever. Si la trace a été produite par un véhicule équipé d'un système de freins anti-bloquants, celle-ci est formée par des particules de taille inférieure au millimètre. Cette étape de sélection peut ainsi se révéler fastidieuse voire impossible à mettre en œuvre pour ce type de trace. Les dix traces de pneumatiques créées ont toutes pu être correctement prélevées par la méthode de prélèvement retenue et pour six de ces traces, un dessin général est visible sur la gélatine.

Chacune des dix traces créées a été analysée trois fois selon la même méthodologie que pour les pneumatiques à leur origine. La variabilité au sein de chacune des traces a été évaluée qualitativement et semi-quantitativement. Pour l'évaluation semi-quantitative, les huitante-six composés, sélectionnés pour les bandes de roulement des pneumatiques, ont été intégrés. Etant donné que ces huitante-six composés ont pu être intégrés pour chaque analyse des traces, ceux-ci caractérisent également le « profil chimique général d'une trace de pneumatiques ».

Sur la base des données semi-quantitatives (i.e. les abondances relatives) des huitante-six composés sélectionnés, il a pu être montré que la variabilité au sein des traces est légèrement plus grande que l'intravariabilité de leur pneumatique. L'étude des distributions des écarts-types relatifs a dévoilé une plus grande proportion de ceux-ci ayant des valeurs plus élevées pour les traces que pour les pneumatiques à leur origine. Cette différence peut être due à l'abondance plus faible des composés des traces conduisant à des erreurs d'intégration plus grandes. Les prélèvements de pneumatiques ont été découpés de sorte à former des échantillons de l'ordre de 0.070 mm^3 , représentant 30–35 μg . Cette taille d'échantillon avait été choisie car il était attendu que les traces de pneumatiques soient de cet ordre de grandeur. Finalement, les traces se sont révélées être de l'ordre de 0.036 mm^3 et pesaient 15–18 μg . Malgré cette différence d'abondance, les huitante-six composés sélectionnés pour les pneumatiques ont pu être intégrés pour les traces.

La variabilité entre les dix traces a été évaluée. Cette variabilité est plus grande pour une majorité des composés considérés que celle mesurée au sein de chaque trace. Ce résultat est primordial puisqu'il s'agit d'une condition nécessaire pour pouvoir différencier des traces de pneumatiques provenant de pneumatiques différents (i.e. de pneumatiques de marques et modèles différents). Les composés qui ont montré une grande variabilité au niveau de leur abondance relative entre les traces sont les mêmes que pour les pneumatiques à leur source.

Les méthodes statistiques exploratoires telles que l'analyse en composantes principales et la classification non-supervisée hiérarchique ont donné des résultats compatibles. Ces deux méthodes ont montré qu'il était possible de différencier les dix traces de pneumatiques sur la base de leur profil chimique. La classification non-supervisée hiérarchique a également montré que les analyses des dix traces de pneumatiques sont correctement groupées avec les répliques des pneumatiques à leur origine. Il peut donc être conclu que le profil chimique d'une trace ne se différencie pas du profil chimique du pneumatique à sa source.

Les meilleurs résultats de classification non-supervisée ont toutefois été obtenus sur la base de sélections de composés. Cela a mis en avant que les huitante-six composés ne sont pas nécessaires pour comparer les traces et les pneumatiques. L'emploi de ces huitante-six composés a même tendance à diminuer la possibilité de différencier les échantillons de sources différentes. Cela s'explique par le fait que l'abondance relative d'une partie de ces huitante-six composés varie peu entre les pneumatiques considérés ainsi qu'entre leur trace. Ces composés ont donc tendance à augmenter la similarité entre les profils chimiques de sources différentes qui ne diffèrent entre eux que par l'abondance relative de quelques composés.

L'analyse discriminante linéaire, qui est une méthode de classification supervisée, a été appliquée aux répliques des dix pneumatiques à l'origine des traces. Cette technique nécessite que le nombre de variables soit inférieur au nombre d'objets par catégorie. C'est pourquoi les scores des trois premières composantes principales ont été utilisés. Une procédure utilisant deux-tiers des données (échantillon d'apprentissage) pour la construction du modèle et le tiers restant (échantillon test) pour le tester a été utilisée. Cette procédure a été conduite dix fois en choisissant aléatoirement les données pour l'échantillon d'apprentissage et l'échantillon test. Cette façon de procéder a permis d'obtenir des résultats de classification plus fiables que si le modèle était construit sur l'entièreté des données. Les dix modèles de classification basés sur la marque et le modèle de pneumatique ont montré des taux de bonne classification de 100% pour la phase de calibration ainsi que pour la phase de validation. Chacun des dix modèles

créés a ensuite servi à prédire une classe (i.e. une marque et un modèle de pneumatique) pour les analyses des dix traces. Un taux moyen de bonne classification supérieur à 91% a été obtenu pour les analyses des traces, ce qui a été jugé satisfaisant. Ainsi, malgré la quantité minimale des traces analysées, celles-ci ont pu être correctement classifiées avec les répliques de leur pneumatique source. Ce point montre que même si les composés des traces étaient d'abondance plus faible que ceux de leur pneumatique, ceux-ci ont pu être convenablement intégrés.

Le profil général des pyrogrammes de chaque trace ne se différencie pas du profil général des pyrogrammes du pneumatique à son origine au niveau du nombre de pics présents et de leur temps de rétention. De plus, le profil chimique d'une trace de pneumatique ne se différencie pas du profil chimique du pneumatique à son origine. Les traces déposées par l'abrasion du pneumatique sur la chaussée ne semblent ainsi pas avoir subi de modifications chimiques lors du processus de freinage, qui a été réalisé avec un système de freins anti-bloquants, au point qu'elles entravent la comparaison directe de la trace avec la bande de roulement. Ce résultat diffère de ce que Sarkissian (2007) a reporté dans son étude sur les traces de pneumatiques, puisque seulement 26% environ des composés considérés pour les pneumatiques ont été retrouvés sur les traces. Bien qu'il ne soit pas précisé dans cette étude les conditions avec lesquelles les freinages ont été produits, certaines informations indiquent que ceux-ci ont été effectués sans système de freins anti-bloquants. Il n'est pas exclu qu'un freinage réalisé dans de telles conditions entraîne une génération de chaleur bien plus intense que lors d'un freinage avec un système de freins anti-bloquants, en raison d'une durée de dérapage plus longue de la partie de la bande de roulement en contact avec la chaussée. Il paraît raisonnable de supposer que ce type de freinage s'accompagne d'un échauffement tel que les températures atteintes puissent provoquer une dégradation chimique du matériau qui constitue la trace.

L'étude des traces de pneumatiques ainsi que l'étude de l'intravariabilité et de l'intervariabilité des pneumatiques à leur origine a été publiée dans Gueissaz et Massonnet (2013).

13.7 Application de la méthodologie à un échantillonnage étendu de pneumatiques

Un plus grand échantillonnage de pneumatiques a été considéré afin d'évaluer la capacité de discrimination de la méthodologie développée. La classification non-supervisée hiérarchique n'a pas été utilisée pour cet échantillonnage car celle-ci est peu adaptée pour un grand nombre

d'objets. L'analyse discriminante et l'analyse en composantes principales ont été appliquées aux données de soixante pneumatiques (i.e. 180 répliques). Ces deux techniques ont fourni des résultats compatibles. L'ACP effectuée sur les soixante pneumatiques a montré que les répliques d'un même pneumatique sont toujours très proches les uns des autres. Ce résultat soutient que l'intravariabilité de chacun des soixante pneumatiques analysé est faible. Les pneumatiques sont, en majorité, bien séparés les uns des autres non seulement selon leur marque mais également selon leur modèle. Toutefois, certains groupes, bien que séparés, sont proches les uns des autres. Ces résultats soutiennent que la variabilité entre échantillons de sources différentes (i.e. intervariabilité) est plus grande que la variabilité mesurée au sein de chaque échantillon (i.e. intravariabilité). Selon les trois premières composantes principales, seuls deux pneumatiques de marques différentes présentent une superposition. Les autres groupes de pneumatiques, qui ne sont pas séparés par l'ACP, sont majoritairement composés de pneumatiques de même marque, même modèle avec les mêmes caractéristiques PTD (i.e. pays de fabrication, taille et numéro DOT). Lorsque l'une ou l'autre de ces caractéristiques PTD diffèrent, les pneumatiques sont généralement séparés par les premières composantes principales. Toutefois, tous les pneumatiques de l'échantillonnage ne suivent pas cette règle. Par exemple, les douze pneumatiques de la marque Michelin, modèle Energy, bien que présentant des caractéristiques PTD différentes, ne sont pas séparés par l'ACP et forment un seul grand groupe.

Le modèle de classification basé sur les marques de pneumatiques a montré un taux faible de bonne classification (i.e. 66% des répliques ont été bien classifiés). L'ACP a montré que des pneumatiques de même marque mais de modèles différents étaient en majorité bien séparés. Il est ainsi compréhensible que le modèle de classification ne parvienne pas à construire des règles permettant de grouper ensemble des objets qui diffèrent entre eux. Le modèle de classification basé sur les modèles de pneumatiques, contenant un plus grand nombre de catégories, a montré un taux de bonne classification de 83%, ce qui a été jugé satisfaisant. A relever que comme chaque marque possède ses propres modèles, le fait de classifier les pneumatiques par modèle revient à les classifier par marque et modèle de pneumatique. L'étude des fausses classifications a montré que les erreurs provenaient généralement de tous les répliques d'un ou de plusieurs pneumatiques qui diffèrent au niveau des caractéristiques PTD des autres pneumatiques de leur catégorie réelle. Les groupes de ces pneumatiques étaient également séparés par l'ACP, indiquant que leur profil chimique diffère des autres pneumatiques de la même marque et du même modèle. L'échantillonnage considéré n'a

toutefois pas permis d'identifier laquelle de ces caractéristiques PTD joue un rôle prédominant pour leur séparation. Un modèle de classification tenant compte de ces caractéristiques PTD a été construit. Ce modèle a fourni un taux de bonne classification d'env. 87%, respectivement d'env. 82% pour la procédure de validation croisée LOO. Les résultats obtenus pour chacune des deux procédures diffèrent. Le taux de classification du modèle qui tient compte des caractéristiques PTD est trop optimiste et a donc été abandonné au profit du modèle de classification basé sur les modèles de pneumatiques.

Pour tester le modèle de classification basé sur les modèles de pneumatiques, un échantillonnage réduit de pneumatiques a été considéré pour permettre la création d'un échantillon d'apprentissage et un échantillon test. Seuls les pneumatiques dont la marque et le modèle sont représentés au minimum par deux pneumatiques parmi les soixante ont été retenus. Un taux de bonne classification de 87% a été obtenu pour la phase de calibration, respectivement de 86% pour la phase de validation pour les modèles d'analyse discriminante linéaire. Etant donné que les deux procédures ont fourni des résultats similaires, ceux-ci sont fiables et sont considérés comme bons. Une analyse discriminante quadratique a également été appliquée à cet échantillonnage réduit et les taux de bonne classification ont été largement améliorés par cette technique. Un taux de bonne classification de 100% a été obtenu pour la phase de calibration, respectivement de 96% pour la phase de validation pour l'analyse discriminante quadratique. Les résultats obtenus pour l'échantillon test signifient que dans plus de 85% des cas, respectivement plus de 95% des cas pour l'analyse quadratique, la classe prédite (i.e. une marque et un modèle de pneumatique) pour un pneumatique inconnu sera correcte. Ces résultats sont jugés bons et soutiennent que le modèle de classification, construit sur la base des modèles de pneumatiques, est valable pour prédire une marque et un modèle de pneumatique d'un échantillon inconnu. Il aurait toutefois fallu avoir des traces de ces pneumatiques pour valider le modèle. En effet, la prédiction d'une classe est utile uniquement pour les traces de pneumatiques. De plus, il convient de rappeler que le modèle de classification n'est pas exhaustif. Seules les catégories existantes lors de la création du modèle pourront être prédites pour une trace inconnue. En outre, les modèles de l'analyse discriminante prédiront toujours une classe même si le profil chimique d'une trace inconnue diffère de ceux contenus dans la classe prédite. Ces points montrent les limitations de l'analyse discriminante. Pour qu'un tel modèle soit applicable, il conviendrait de construire un modèle de classification tenant compte de toutes les marques et modèles de pneumatiques rencontrés sur les routes suisses. Cela semble peu réalisable étant donné le nombre important

de marques et modèles de pneumatiques existants qu'il faudrait considérer ainsi que des mises à jour constantes lors de l'arrivée de nouveaux modèles sur le marché. L'analyse discriminante a surtout été utilisée dans le but d'évaluer la possibilité de statistiquement différencier des pneumatiques de sources différentes sur la base de leur profil chimique. Il ressort des modèles testés que des pneumatiques de marques et modèles différents sont, majoritairement, différenciables entre eux. Il en va de même pour des pneumatiques de même marque mais de modèles différents. La méthodologie développée présente un bon potentiel de discrimination entre pneumatiques de marques et modèles différents. Finalement, des pneumatiques de la même marque et du même modèle qui présentent des caractéristiques PTD identiques ne sont pas différenciables.

13.8 Modèle de décision et évaluation de l'indice selon une approche logique

Dans la dernière phase de cette recherche, l'étude des distributions (i.e. intravariabilité et intervariabilité) des corrélations de Pearson calculées entre les profils chimiques des traces de pneumatiques et les profils chimiques des pneumatiques a été entreprise.

Les abondances relatives des huitante-six composés ont été utilisées pour le calcul des corrélations ainsi que plusieurs sélections de ceux-ci. Le modèle permettant la meilleure séparation des deux distributions a été obtenu avec la sélection N°6, qui comprend seize composés. Au minimum la moitié de ces composés proviennent des pyrolysats des polymères entrant dans la fabrication des bandes de roulement. Cela indique que les pneumatiques considérés sont en partie différenciables grâce aux pourcentages des polymères entrant dans leur composition qui varient d'une marque ou d'un modèle de pneumatique à l'autre.

L'étude des distributions, de la sélection de composés N°6, a permis de fixer un seuil de décision en fonction des taux d'erreurs (taux de faux positifs et faux négatifs) et de bonne classification (taux de vrais positifs et vrais négatifs) obtenus. Le choix du seuil est un point crucial et se base sur différents critères. Le taux de faux positifs doit être minimisé pour éviter que le profil chimique d'une trace et le profil chimique d'un pneumatique soient déclarés indifférenciables alors qu'il ne s'agit pas du bon pneumatique. Toutefois lorsque le taux de faux positifs diminue, le taux de faux négatifs augmente. Un compromis est ainsi nécessaire car il n'est pas non plus souhaité que le taux de fausses exclusions soit élevé.

Afin de tenir compte de la variabilité au sein de la trace et au sein du pneumatique incriminé, un intervalle de confiance a été calculé pour la moyenne de toutes les corrélations calculées

entre la trace et le pneumatique incriminé. Cette façon de procéder garantit que chaque analyse de la trace et chaque réplique du pneumatique incriminé contribuent à l'étape de comparaison. En effet, l'intervalle de confiance fait intervenir la moyenne des corrélations ainsi que l'écart-type calculé sur l'ensemble de celles-ci. Cet intervalle de confiance permet ainsi de tenir compte de la variabilité des données. Finalement, la borne inférieure de l'intervalle de confiance a été choisie pour être confrontée au seuil de décision fixé. Ce choix a été fait pour être favorable à l'accusé. Il s'agit de la valeur minimale de l'intervalle de confiance, ainsi lorsque la valeur minimale est supérieure ou égale au seuil de décision, le profil chimique de la trace et le profil chimique du pneumatique incriminé sont déclarés indifférenciables.

Une étape supplémentaire d'évaluation du résultat selon une approche logique a été réalisée. Il s'agit de donner une signification au résultat de la comparaison en considérant deux propositions alternatives et exclusives. Ces propositions doivent, dans la mesure du possible, être fournies par les parties mises en cause (i.e. accusation et défense). Pour l'évaluation du résultat de la comparaison au niveau de la source, ces propositions ont été définies comme suit :

- *Le pneumatique incriminé est à l'origine de la trace (proposition 1)*
- *Un autre pneumatique est à l'origine de la trace (proposition 2)*

Pour les trois scénarios des tests à l'aveugle effectués, des résultats corrects ont été obtenus. Les pneumatiques qui n'étaient pas à l'origine des traces inconnues ont été correctement exclus. Les profils chimiques des traces inconnues ont été, à juste titre, déclarés indifférenciables des profils chimiques des pneumatiques qui étaient à leur origine. L'approche logique a montré qu'il était « un certain nombre de fois » plus probable d'observer cette non-différenciation entre le profil chimique de la trace inconnue et le profil chimique du pneumatique incriminé si ce pneumatique était à l'origine de la trace plutôt qu'il s'agisse d'un autre pneumatique. L'expression « un certain nombre de fois » dépend de la valeur du LR. Celui-ci est étroitement lié à la capacité de discrimination de la méthode ainsi que de la base de données utilisée pour le calcul des fréquences d'apparition des caractéristiques de la trace inconnue (i.e. profil chimique de la trace) dans la population pertinente.

Les résultats obtenus avec la méthodologie développée (basée sur une comparaison statistique des profils chimiques) ont ainsi pertinemment démontré la possibilité :

- *D'exclure un pneumatique lorsque celui-ci n'était pas à l'origine d'une trace*
- *De soutenir la proposition selon laquelle le pneumatique incriminé est à l'origine de la trace plutôt qu'il s'agisse d'un autre pneumatique, lorsque le pneumatique incriminé était effectivement à l'origine de la trace.*

L'hypothèse fondamentale de cette recherche, à savoir: « ***Il est possible d'aider à déterminer si un pneumatique incriminé est ou n'est pas à l'origine d'une trace, par le biais d'une comparaison statistique de leur profil chimique*** » a ainsi pu être validée.

Le marché du pneumatique est un marché mondial et aucun chiffre concernant directement le marché suisse n'a été trouvé dans la littérature. Toutefois, il a été remarqué que sur les douze pneumatiques de l'échantillonnage de Sarkissian (Sarkissian, 2007), seules quatre marques de pneumatiques correspondent à des marques contenues dans l'échantillonnage de la présente étude. La recherche de Sarkissian a été menée en Australie et la différence d'échantillonnage semble indiquer que certaines marques sont potentiellement plus présentes sur certains marchés que d'autres, ce qui souligne l'importance d'avoir à disposition des données de la population pertinente. A noter toutefois que Sarkissian n'a pas justifié son échantillonnage, il n'est ainsi pas possible de savoir si les marques de pneumatiques considérées étaient représentatives du marché australien.

La population pertinente a été définie comme étant les pneumatiques circulant sur les routes suisses. Bien que l'échantillonnage utilisé dans cette recherche ne soit pas exhaustif de toutes les marques (et modèles) de pneumatiques circulant sur les routes suisses, celui-ci a été mené de façon non dirigée. Les marques les plus représentées dans l'échantillonnage devraient ainsi également être les marques les plus rencontrées sur les routes suisses. L'échantillonnage de cette recherche a ainsi été jugé adapté pour l'estimation des fréquences d'apparition.

Ce qui biaise principalement le calcul des fréquences d'apparition (sur la base de l'échantillonnage de cette recherche) réside dans le fait que les pneumatiques de même marque et de même modèle sont présents dans l'échantillonnage majoritairement par paire ou par lot de quatre pneumatiques. Cela est dû au fait que les volontaires ont procédé à un prélèvement sur chacun des pneumatiques montés sur leur véhicule. Bien que la méthodologie développée a montré un bon potentiel de discrimination entre pneumatiques de marques et modèles différents, une discrimination complète n'a pas pu être obtenue. Certains pneumatiques de marques et modèles différents n'ont pas pu être différenciés par la méthodologie développée. De plus, les pneumatiques présentant exactement les mêmes

caractéristiques (i.e. marque, modèle, pays de production, taille et numéro DOT) n'ont jamais pu être différenciés. Ainsi, lorsque le profil chimique d'un de ces pneumatiques n'est pas différenciable du profil chimique de la trace inconnue, la grande majorité des pneumatiques de même marque et même modèle de l'échantillonnage ne le sont pas non plus, ce qui a pour effet d'augmenter la fréquence d'apparition. Il serait ainsi souhaitable d'avoir à disposition un plus grand échantillonnage de pneumatiques en n'incluant qu'un pneumatique par véhicule lorsque les quatre pneumatiques montés sur celui-ci présentent tous les mêmes caractéristiques (i.e. marque, modèle, taille, pays de production et numéro DOT) ou un pneumatique par essieu lorsque les pneumatiques sur l'essieu avant sont différents de ceux montés sur l'essieu arrière. Cela permettrait de calculer des fréquences qui reflètent de manière plus représentative la population des pneumatiques en circulation sur les routes suisses.

L'étape d'évaluation du résultat de la comparaison s'est basée sur le fait que la nature de la trace n'est pas remise en cause. C'est-à-dire que toutes les parties (i.e. accusation et défense) sont d'accord sur le fait qu'il s'agisse bien d'une trace de pneumatique et que la question d'intérêt est d'aider à déterminer quel pneumatique est à l'origine de cette trace. Si la nature de la trace est remise en cause, il sera alors nécessaire d'analyser, avec la méthodologie mise en place, d'autres matériaux que des pneumatiques pouvant potentiellement être à l'origine de la trace. Par exemple, si une trace noirâtre est observée sur un habit d'une victime heurtée par un véhicule, les sources alternatives devront être identifiées et analysées. Le but sera d'évaluer si des matériaux, autres que des pneumatiques, peuvent également fournir un profil chimique non-différenciable de celui de la trace. Si cela se vérifie, la deuxième proposition devra être adaptée (i.e. une autre source est à l'origine de la trace).

Bien que ce point n'ait pas été abordé dans ce travail, le profil chimique des pneumatiques et de leur trace a été extrait sur la base d'un nombre important de composés (i.e. huitante-six) et ceux-ci couvrent pratiquement l'entièreté des pyrogrammes obtenus. Ces huitante-six composés ont pu être intégrés pour chacun des septante pneumatiques considérés et chacune des traces et représentent donc valablement « le profil chimique général d'une trace de pneumatique ou d'un pneumatique ». Même si la majorité de ces composés ne sont pas spécifiques aux pneumatiques et à leurs traces, leur combinaison l'est davantage. Afin d'évaluer si ce profil chimique général est spécifique ou non aux pneumatiques et à leur trace, il serait nécessaire d'analyser des sources alternatives aux pneumatiques, à l'aide de la méthodologie mise en place, et de comparer les profils chimiques obtenus. Il va de soi que ces

sources alternatives devraient être sélectionnées sur la base de caractéristiques physiques non-différenciables de celles des traces de pneumatiques.

Ce point soulève que, même si les huitante-six composés ne sont pas nécessaires pour l'étape de comparaison des profils chimiques, ceux-ci peuvent se révéler indispensables pour caractériser la nature de la trace. Dans la même optique, les caractéristiques physiques de la trace peuvent se révéler utiles. La méthode utilisée pour prélever les traces de pneumatiques de cette recherche a montré que le dessin général de la trace était bien visible à la surface des gélatines pour six des dix traces créées. Lorsque ce dessin général était clairement visible sur la gélatine, une évaluation générale a montré que le nombre de lignes foncées de chaque trace correspondait au nombre des lignes de sculptures de la bande de roulement du pneumatique à la source de la trace. Cette information supplémentaire peut ainsi être utilisée pour aider à caractériser la nature de la trace.

Le modèle de décision et d'évaluation créé permet son application sur de futures traces et pneumatiques à analyser dont la question d'intérêt est de savoir si le pneumatique incriminé est ou n'est pas à l'origine de la trace de pneumatique. L'avantage d'un tel modèle est qu'il est applicable à toutes les traces de pneumatiques. En d'autres termes, même si la trace de pneumatique d'intérêt a été déposée par une marque de pneumatique (ou un modèle de pneumatique) qui n'est pas présent dans l'échantillonnage considéré de cette recherche, le modèle de décision et d'évaluation créé peut être valablement utilisé.

13.9 Perspectives

Pour la présente recherche, seules des traces produites à l'aide d'un véhicule équipé d'un système de freins anti-bloquants ont été analysées. Ce choix a été dicté par le fait que la majorité des véhicules circulant sur les routes suisses sont équipés d'un tel système de freins. Il serait toutefois intéressant d'appliquer la méthodologie développée à des traces produites à l'aide d'un véhicule non-équipé d'un système de freins anti-bloquants afin d'évaluer si le profil chimique de ces traces se différencie ou non du profil chimique des pneumatiques à leur source. Si des différences étaient observées, l'hypothèse qu'un tel freinage provoque une dégradation chimique du matériau qui constitue la trace serait soutenue. Il faudrait alors évaluer si ces différences sont telles qu'il n'est plus possible d'attribuer une trace au pneumatique à sa source. Le cas échéant, une solution envisageable consisterait à produire des traces de comparaison à l'aide du pneumatique incriminé et à procéder à une comparaison « trace indiciaire » versus « trace de comparaison ». A contrario, si les profils chimiques ne se

différencieraient pas, la méthodologie développée serait applicable à tous types de traces de pneumatiques (i.e. produites avec ou sans système de freins anti-bloquants).

Il serait également intéressant d'analyser un plus grand nombre de pneumatiques de la même marque et du même modèle qui diffèrent entre eux au niveau de leurs caractéristiques PTD. Le fait d'avoir à disposition un plus grand nombre de pneumatiques répondant à ces critères pourrait permettre d'identifier laquelle ou lesquelles de ces caractéristiques PTD joue(nt) un rôle prépondérant pour leur séparation. Afin d'aider à comprendre quels facteurs influencent la discrimination des pneumatiques, des informations supplémentaires sur le procédé de fabrication des pneumatiques pourraient être récoltées. Celles-ci permettraient par exemple de comprendre pourquoi des pneumatiques de la même marque et du même modèle qui diffèrent entre eux au niveau des caractéristiques PTD sont généralement différenciables entre eux. Par exemple, est-ce que des bandes de roulement d'une marque de pneumatique, prévues pour le même modèle, qui ont été produites dans la même usine de fabrication durant la même semaine (i.e. caractéristiques PTD identiques), ont été fabriquées à partir du même mélange d'ingrédients (i.e. même bain de polymères, matières de charge, etc.) ? Les résultats obtenus dans ce travail semblent indiquer que c'est effectivement le cas puisqu'il n'a pas été possible de différencier des pneumatiques de la même marque, du même modèle et présentant les mêmes caractéristiques PTD. De même, à partir des mêmes matières premières, combien de mélanges (i.e. bains) sont produits pour la fabrication des bandes de roulement par un manufacturier ? Est-ce que toutes les usines d'un même manufacturier se fournissent chez les mêmes producteurs de matières premières ? Est-ce que des manufacturiers différents se fournissent auprès des mêmes producteurs de matières premières ? Ces questions font partie de la problématique de l'inférence de la source, couramment rencontrée en sciences forensiques dans de nombreux domaines (p. ex. stupéfiants, incendies, explosifs et microtraces). Si de telles données étaient disponibles, la discrimination des pneumatiques pourrait être discutée en fonction des informations récoltées.

14 Conclusion

Les traces de pneumatiques présentent un potentiel informatif important, lors notamment de l'investigation des accidents de la circulation. Les traces de pneumatiques produites par abrasion, comme toute autre trace sur une scène d'accident (avec ou sans délit de fuite) ou plus généralement sur une scène de crime, peuvent être exploitées dans le but ***d'aider à établir ou à exclure un lien entre un véhicule et la scène où la trace a été relevée***. Ce lien est indirectement établi à l'aide de la comparaison entre la trace de pneumatique relevée sur les lieux et un pneumatique suspecté d'être à son origine. La question d'intérêt peut donc être résumée comme suit : « ***Est-ce que le pneumatique incriminé est ou n'est pas à l'origine de la trace relevée sur les lieux ?*** ».

Dans la pratique actuelle, les caractéristiques physiques de la trace sont utilisées. Les problèmes liés à l'exploitation physique de la trace ont été soulevés. Pour remédier à ces problèmes, mais également pour apporter une information objective supplémentaire, ce travail s'est proposé de mettre en place une méthodologie pour l'exploitation des caractéristiques chimiques des traces de pneumatiques produites par abrasion. Le but de ce travail était ainsi d'acquérir les informations nécessaires pour tester l'hypothèse fondamentale selon laquelle ***il est possible d'aider à déterminer si un pneumatique incriminé est ou n'est pas à l'origine d'une trace, par le biais d'une comparaison statistique de leur profil chimique***.

Une méthode analytique adaptée à l'analyse de pneumatiques et de leur trace a été développée et optimisée. Huitante-six composés ont pu être intégrés aussi bien pour les analyses des pneumatiques que pour celles des traces. Ces huitante-six composés constituent ainsi « le profil général d'un pneumatique ou d'une trace de pneumatique ».

L'évaluation de l'intravariabilité de la bande de roulement a été entreprise à l'aide de douze pneumatiques. Celle-ci s'est révélée faible aussi bien au niveau de la largeur de la bande de roulement qu'au niveau de sa circonférence. La variabilité entre sources différentes (i.e. marques et modèles de pneumatiques) a ensuite été évaluée et s'est révélée plus grande que la variabilité au sein de chacun des pneumatiques pour la majorité des huitante-six composés.

Des traces de pneumatiques ont été produites en collaboration avec le TCS. Ces traces ont pu être adéquatement prélevées à l'aide de feuilles de gélatine blanche. Pour six des dix traces créées, le dessin général de la trace est visible sur la gélatine. Ce dessin est constitué de lignes foncées parallèles, de diverses épaisseurs et sont plus ou moins espacées les unes des autres.

Ces lignes sont principalement formées par une multitude de particules foncées de taille inférieure au millimètre. Une observation de ces particules avec un microscope a montré que ces particules sont allongées, rugueuses et ressemblent à des petits rouleaux de gomme.

Les traces de pneumatiques ont été analysées selon la méthodologie développée pour les pneumatiques à leur origine. La variabilité au sein des traces s'est révélée légèrement plus grande que l'intravariabilité de leur pneumatique. L'évaluation de la variabilité entre les traces a toutefois montré que les composés qui varient le plus entre les traces sont les mêmes que pour les pneumatiques. Les traces ont finalement pu être correctement attribuées au pneumatique à leur origine à l'aide de méthodes de classification. Ces résultats ont mis en évidence que le profil chimique d'une trace de pneumatique ne se différencie statistiquement pas du profil chimique du pneumatique à sa source.

Un échantillonnage de soixante pneumatiques a ensuite été utilisé pour évaluer le potentiel de discrimination de la méthodologie développée. Les méthodes statistiques appliquées ont mis en évidence que des pneumatiques de marques et modèles différents sont, majoritairement, différenciables entre eux. La méthodologie développée présente ainsi un bon potentiel de discrimination. Toutefois, des pneumatiques de la même marque et du même modèle qui présentent des caractéristiques PTD (i.e. pays de fabrication, taille et numéro DOT) identiques ne sont pas différenciables.

Les différentes étapes de cette recherche ont permis d'acquérir les informations nécessaires qui ont permis de tester et valider l'hypothèse fondamentale : il est possible d'aider à déterminer si un pneumatique incriminé est ou n'est pas à l'origine d'une trace, par le biais d'une comparaison statistique de leur profil chimique. Cette aide est formalisée par une mesure de la force probante de l'indice, qui est représenté par le profil chimique de la trace de pneumatique.

Le modèle de décision et d'évaluation de l'indice créé a été validé sur la base de tests à l'aveugle. Ce modèle destiné à l'exploitation des caractéristiques chimiques d'une trace de pneumatique est une innovation dans le domaine. Celui-ci n'est pas limité aux marques et aux modèles de pneumatiques contenus dans l'échantillonnage de la présente recherche. Il peut donc être appliqué à des fins d'expertise et fournit un outil indispensable à l'exploitation cohérente et rigoureuse des traces de pneumatiques en sciences forensiques.

Bibliographie

- Aitken C. G. G., Taroni F.** (2004) "Statistics and the evaluation of evidence for forensic scientists", 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- Alekseeva K. V.** (1980) "Gas chromatographic identification of polymers using individual pyrolysis products", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2**(1): 19-34.
- Apeagyei E., Bank M. S., Spengler J. D.** (2011) "Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts", Atmospheric Environment, **45**(13): 2310-2323.
- Aras N., Ataman O. Y.** (2006) "X-Ray Methods" in Trace Element Analysis of Food and Diet, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 192-204.
- ASTM** (2006a) "D297 - 93(2006) Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis", American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken.
- ASTM** (2006b) "D3452-06 Standard Practice for Rubber-Identification by Pyrolysis-Gas Chromatography", American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken.
- ASTM** (2010) "D3677-10 Standard Test Methods for Rubber-Identification by Infrared Spectrophotometry", American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken.
- Barlow A., Lehrle R. S., Robb J. C.** (1961) "Direct examination of polymer degradation by gas chromatography: I. Applications to polymer analysis and characterization", Polymer, **2**(C): 27-40.
- Batterman S. C., Batterman S. D.** (2000) "Accident Investigation | Motor Vehicle" in Encyclopedia of Forensic Sciences, Elsevier, Oxford, 33-42.
- Berrueco C., Esperanza E., Mastral F. J., Ceamanos J., Garcia-Bacaicoa P.** (2005) "Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **74**(1-2): 245-253.
- Bhargava R., Wang S. Q., Koenig J. L.** (2003) "FTIR microspectroscopy of polymeric systems", Advances in Polymer Science, **163**: 137-191.
- Bignens P., Schläpfer M.** (2010) "Use of Photoacoustic FT-IR on Tire Materials: Possibilities and Limits", Rapport de stage, Forensisches Institut Zürich.

- Blazo M.** (1997) "Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **39**(1): 1-25.
- Bodziak W. J.** (2000) "Pattern Evidence | Vehicle Tire Marks and Tire Track Measurement" in Encyclopedia of Forensic Sciences, Elsevier, Oxford, 1228-1235.
- Bower N. W., Blanchet C. J. K.** (2010) "Analytical pyrolysis-chromatography: Something old, something new", Journal of Chemical Education, **87**(5): 467-469.
- Box G. E. P., Hunter J. S., Hunter W. G.** (2005) "Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
- Brazier D. W., Nickel G. H.** (1975) "Thermoanalytical methods in vulcanizate analysis - 2. derivative thermogravimetric analysis", Rubber Chemistry and Technology, **48**(4): 661-677.
- Buck U., Naether S., Braun M., Bolliger S., Friederich H., Jackowski C., Aghayev E., Christe A., Vock P., Dirnhofer R., Thali M. J.** (2007) "Application of 3D documentation and geometric reconstruction methods in traffic accident analysis: With high resolution surface scanning, radiological MSCT/MRI scanning and real data based animation", Forensic Science International, **170**(1): 20-28.
- Buckleton J. S., Triggs C. M., Champod C.** (2006) "An extended likelihood ratio framework for interpreting evidence", Science and Justice - Journal of the Forensic Science Society, **46**(2): 69-78.
- Burrowes G., Rodgers B.** (2004) "Compound Development and Applications" in Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Marcel Dekker, New York, 569-631.
- Buzaré J. Y., Silly G., Emery J., Boccaccio G., Rouault E.** (2001) "Aging effects on vulcanized natural rubber studied by high resolution solid state ¹³C-NMR", European Polymer Journal, **37**(1): 85-91.
- Camatini M., Crosta G. F., Dolukhanyan T., Sung C., Giuliani G., Corbetta G. M., Cencetti S., Regazzoni C.** (2001) "Microcharacterization and identification of tire debris in heterogeneous laboratory and environmental specimens", Materials Characterization, **46**(4): 271-283.
- Carman C. J.** (1979) "Carbon-13 NMR High-Resolution Characterization of Elastomer Systems" in Carbon-13 NMR in Polymer Science, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, 97-121.
- Cataldo F.** (1998) "Thermal depolymerization and pyrolysis of cis-1,4-polyisoprene: Preparation of liquid polyisoprene and terpene resin", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **44**(2): 121-130.

- Chalmers J. M., Everall N. J.** (1999) "Polymer analysis and characterization by FTIR, FTIR-microscopy, Raman spectroscopy and chemometrics", International Journal of Polymer Analysis and Characterization, **5**(3): 223-245.
- Chalmers J. M., Everall N. J., Schaeberle M. D., Levin I. W., Neil Lewis E., Kidder L. H., Wilson J., Crocombe R.** (2002) "FT-IR imaging of polymers: an industrial appraisal", Vibrational Spectroscopy, **30**(1): 43-52.
- Champod C., Evett I. W., Jackson G.** (2004) "Establishing the most appropriate databases for addressing source level propositions", Science and Justice - Journal of the Forensic Science Society, **44**(3): 153-164.
- Chatterjee S., Hadi A. S., Price B.** (2000) "Regression analysis by example", John Wiley & Sons, New York.
- Chen F., Qian J.** (2002) "Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene", Fuel, **81**(16): 2071-2077.
- Chen F., Qian J.** (2003) "Studies of the thermal degradation of waste rubber", Waste Management, **23**(6): 463-467.
- Chen H. Y.** (1962) "Nuclear magnetic resonance study of butadiene-isoprene copolymers", Analytical Chemistry, **34**(9): 1134-1136.
- Chen K. S., Yeh R. Z., Chang Y. R.** (1997) "Kinetics of thermal decomposition of styrene-butadiene rubber at low heating rates in nitrogen and oxygen", Combustion and Flame, **108**(4): 408-418.
- Chien J. C. W., Kiang J. K. Y.** (1979) "Polymer reactions-X thermal pyrolysis of poly(isoprene)", European Polymer Journal, **15**(11): 1059-1065.
- Choi S. S.** (1999) "Correlation of crosslink density with pyrolysis pattern of natural rubber vulcanizates with efficient vulcanizing cure system", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **52**(1): 105-112.
- Choi S. S.** (2000) "Characterization of bound rubber of filled styrene-butadiene rubber compounds using pyrolysis-gas chromatography", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **55**(2): 161-170.
- Choi S. S.** (2001a) "Influence of silane coupling agent on pyrolysis pattern of styrene-butadiene rubber in filled rubber compounds", Bulletin of the Korean Chemical Society, **22**(10): 1145-1148.
- Choi S. S.** (2001b) "Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds using acrylonitrile-butadiene rubber", Journal of Applied Polymer Science, **79**(6): 1127-1133.

- Choi S. S.** (2001c) "Influence of liquid polybutadiene on properties of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **7**(6): 389-395.
- Choi S. S.** (2001d) "Filler-polymer interactions in both silica and carbon black-filled styrene-butadiene rubber compounds", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **39**(4): 439-445.
- Choi S. S.** (2001e) "Characteristics of pyrolysis patterns of polybutadienes with different microstructures", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **57**(2): 249-259.
- Choi S. S.** (2002) "Characteristics of the pyrolysis patterns of styrene-butadiene rubbers with differing microstructures", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **62**(2): 319-330.
- Chu C. H., Song M. C., Luo V. C. S.** (2006) "Computer aided parametric design for 3D tire mold production", Computers in Industry, **57**(1): 11-25.
- Clark J. K., Scott R. A.** (1970) "Characterization of sulfur-cured styrene-butadiene copolymer rubbers and their polybutadiene blends", Rubber Chemistry and Technology, **43**(6): 1332-1339.
- Colvin H.** (2004) "General-Purpose Elastomer" in Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Marcel Dekker, New York, 51-104.
- Conesa J. A., Font R., Marcilla A.** (1996a) "Gas from the pyrolysis of scrap tires in a fluidized bed reactor", Energy and Fuels, **10**(1): 134-140.
- Conesa J. A., Martin-Gullon I., Font R., Jauhiainen J.** (2004) "Complete study of the pyrolysis and gasification of scrap tires in a pilot plant reactor", Environmental Science and Technology, **38**(11): 3189-3194.
- Cook R., Evett I. W., Jackson G., Jones P. J., Lambert J. A.** (1998) "A hierarchy of propositions: Deciding which level to address in casework", Science and Justice - Journal of the Forensic Science Society, **38**(4): 231-239.
- Coran A. Y.** (2005) "Vulcanization" in The Science and Technology of Rubber, 3rd Edition, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 321-366.
- Corazza D.** (2006) "Transfert et persistance des traces de pneumatiques sur les outils", Séminaire, Institut de Police Scientifique, Université de Lausanne.
- Cox B. C., Ellis B.** (1964) "A microreactor - Gas chromatographic method for the identification of polymeric materials", Analytical Chemistry, **36**(1): 90-96.

- Crispino F.** (2006) "Le Principe de Locard est-il scientifique? Ou analyse de la scientificité des principes fondamentaux de la criminalistique", Thèse de doctorat, Institut de Police Scientifique, Université de Lausanne.
- Cunliffe A. M., Williams P. T.** (1998) "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **44**(2): 131-152.
- Cunliffe A. M., Williams P. T.** (1999) "Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tires", Energy and Fuels, **13**(1): 166-175.
- De Falco A., Marzocca A. J., Corcuera M. A., Eceiza A., Mondragon I., Rubiolo G. H., Goyanes S.** (2009) "Accelerator adsorption onto carbon nanotubes surface affects the vulcanization process of styrene-butadiene rubber composites", Journal of Applied Polymer Science, **113**(5): 2851-2857.
- De Marco Rodriguez I., Laresgoiti M. F., Cabrero M. A., Torres A., Chomon M. J., Caballero B.** (2001) "Pyrolysis of scrap tyres", Fuel Processing Technology, **72**(1): 9-22.
- Ding J. K., Liu H. S.** (1989) "A study of identification of trace rubber residues in marks from rubber-soled shoes and tyres by Py-GC", Forensic Science International, **43**(1): 45-50.
- Dinsmore H. L., Smith D. C.** (1948) "Analysis of natural and synthetic rubber by infrared spectroscopy", Analytical Chemistry, **20**(1): 11-24.
- Dollimore D., Lerdkanchanaporn S.** (1998) "Thermal Analysis", Analytical Chemistry, **70**(12): 27-36.
- Donnet P.-A.** (2008) "La saga Michelin", Seuil, Paris.
- Du X., Jin X., Zhang X., Shen J., Hou X.** (2009) "Geometry features measurement of traffic accident for reconstruction based on close-range photogrammetry", Advances in Engineering Software, **40**(7): 497-505.
- Dybowski C., Bai S.** (2006) "Solid-State Nuclear Magnetic Resonance", Analytical Chemistry, **78**(12): 3853-3858.
- Dybowski C., Bai S., Bramer S. V.** (2002) "Solid-State Nuclear Magnetic Resonance", Analytical Chemistry, **74**(12): 2713-2718.
- Dybowski C., Bai S., van Bramer S.** (2004) "Solid-State Nuclear Magnetic Resonance", Analytical Chemistry, **76**(12): 3263-3268.
- Dybowski C., Bruch M. D.** (1996) "Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry", Analytical Chemistry, **68**(12): 161-168.

- Erdogan M., Yalçın T., Tinçer T., Süzer S.** (1991) "Evolved gas analysis of pyrolysis products from some rubbers by mass spectrometry", European Polymer Journal, **27**(4-5): 413-417.
- Everitt B., Hothorn T.** (2011) "An Introduction to Applied Multivariate Analysis with R", Springer Science + Business Media, LCC, New York.
- Fahlman B. D.** (2011) "Materials Chemistry", 2nd Edition, Springer Science + Business Media, New York.
- Fawcett T.** (2006a) "An introduction to ROC analysis", Pattern Recognition Letters, **27**(8): 861-874.
- Fawcett T.** (2006b) "ROC graphs with instance-varying costs", Pattern Recognition Letters, **27**(8): 882-891.
- Fernández-Berridi M. J., González N., Mugica A., Bernicot C.** (2006) "Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR", Thermochimica Acta, **444**(1): 65-70.
- Fyfe C. A.** (1983) "Solid state NMR for chemists", C. F. C. Press, Guelph, Ontario, Canada.
- Galin-Vacherot M.** (1971) "Pyrolyse éclair de polyisoprènes. Essai de corrélation entre les produits de dégradation et la microstructure des polymères", European Polymer Journal, **7**(10): 1455-1471.
- Galin-Vacherot M., Eustache H., Quang Tho P.** (1969) "Détermination de la structure d'un produit de pyrolyse caractéristique des enchainements 3,4 dans les polyisoprènes de synthèse", European Polymer Journal, **5**(1): 211-218.
- Galin M.** (1973) "Study of polyisoprene microstructure by flash pyrolysis gas chromatography", Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, **7**(4): 873-888.
- Gelling I. R., Loadman M. J., Sidek B. D.** (1979) "Pyrolysis of polyisoprenes. I. Differentiation between natural and synthetic cis-1,4-polyisoprenes", Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, **17**(5): 1383-1392.
- Ghebremeskel G. N., Sekinger J. K., Hoffpauir J. L., Hendrix C.** (1996) "A study of the thermal degradation products of styrene-butadiene type rubber by pyrolysis/GC/MS", Rubber Chemistry and Technology, **69**(5): 874-884.
- Ginic-Markovic M., Roy Choudhury N., Dimopoulos M., Williams D. R. G., Matisons J.** (1998) "Characterization of elastomer compounds by thermal analysis", Thermochimica Acta, **316**(1): 87-95.

- Global Tires & Rubber** (2012) "Tires & Rubber Industry Profile: Global", MarketLine, <http://www.marketline.com>.
- Gonzalez J. F., Encinar J. M., Canito J. L., Rodriguez J. J.** (2001) "Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**: 667-683.
- Greve H.-H., Threadingham D.** (2000) "Rubber, 1. Survey" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 579-582.
- Groten B.** (1964) "Application of pyrolysis-gas chromatography to polymer characterization", Analytical Chemistry, **36**(7): 1206-1212.
- Groves S. A., Lehrle R. S., Blazsó M., Székely T.** (1991) "Natural rubber pyrolysis: Study of temperature-and thickness-dependence indicates dimer formation mechanism", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **19**(C): 301-309.
- Gueissaz L., Massonnet G.** (2013) "Tire traces – Discrimination and classification of pyrolysis-GC/MS profiles", Forensic Science International, **230**(1–3): 46-57.
- Guilment J., Bokobza L.** (2001) "Determination of polybutadiene microstructures and styrene-butadiene copolymers composition by vibrational techniques combined with chemometric treatment", Vibrational Spectroscopy, **26**(1): 133-149.
- Gunasekaran S., Natarajan R. K., Kala A.** (2007) "FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **68**(2): 323-330.
- Hacaloglu J., Ersen T.** (1998) "A rapid pyrolysis mass spectrometry technique for the study of polymers", Rapid Communications in Mass Spectrometry, **12**(22): 1793-1795.
- Hacaloglu J., Ersen T., Ertugrul N., Fares M. M., Suzer S.** (1997) "Pyrolysis mass spectrometric analysis of styrene-butadiene block and random copolymers", European Polymer Journal, **33**(2): 199-203.
- Hadi A. S.** (1992) "Identifying multiple outliers in multivariate data", Journal of the Royal Statistical Society. Serie B (Methodological), **54**(3): 761-771.
- Hafsi S.** (2011) "L'exploitation des traces dans les accidents de la circulation", Thèse de doctorat, Institut de Police Scientifique, Université de Lausanne.
- Haken J. K.** (1998) "Pyrolysis gas chromatography of synthetic polymers - A bibliography", Journal of Chromatography A, **825**(2): 171-187.

- Hancox R. N., Lamb G. D., Lehrle R. S.** (1991) "Sample size dependence in pyrolysis: An embarrassment, or a utility?", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **19**(C): 333-347.
- Hausler K. G., Stanford J. L., Stepto R. F. T.** (1988) "The effect of carbon black filler on the pyrolysis behaviour of vulcanized cis-polybutadiene", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **13**(4): 287-303.
- Heinrichs B. E., Allin B. D., Bowler J. J., Siegmund G. P.** (2004) "Vehicle speed affects both pre-skid braking kinematics and average tire/roadway friction", Accident Analysis & Prevention, **36**(5): 829-840.
- Heinz D. S., Backfisch K. P.** (1992) "Das Reifenbuch", Motorbuch Verlag, Stuttgart.
- Heinz D. S., Backfisch K. P.** (2000) "Das neue Reifenbuch : Umrüstung, Reifentechnik, Fahrpraxis, Kaufberatung", Motorbuch Verlag, Stuttgart.
- Hess W. M., Klamp W. K.** (1983) "The effects of carbon black and other compounding variables on tire rolling resistance and traction", Rubber Chemistry and Technology, **56**(2): 390-417.
- Hiltz J. A.** (2000) "Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry identification of poly(butadiene-acrylonitrile) rubbers", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **55**(2): 135-150.
- Hu J. C. A.** (1977) "Pyrolysis gas chromatography analysis of rubbers and other high polymers", Analytical Chemistry, **49**(4): 537-540.
- Hübschmann H.-J.** (2009) "Handbook of GC/MS : fundamentals and applications", 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- Ignatz-Hoover F., To B. H.** (2004) "Vulcanization" in Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Marcel Dekker, New York, 505-568.
- Inman K., Rudin N.** (2001) "Principles and Practice of Criminalistics - The Profession of Forensic Science", CRC Press LLC, Boca Raton, Fl.
- Irwin W. J.** (1979) "Analytical pyrolysis - an overview", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **1**(1): 3-25.
- Jackson K. D. O., Loadman M. J. R., Jones C. H., Ellis G.** (1990) "Fourier transform raman spectroscopy of elastomers: An overview", Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, **46**(2): 217-226.

- Jansson K. D., Zawodny C. P., Wampler T. P.** (2007) "Determination of polymer additives using analytical pyrolysis", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **79**(1-2): 353-361.
- Kaminsky W., Mennerich C.** (2001) "Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**: 803-811.
- Kashani M. R.** (2009) "Aramid-short-fiber reinforced Rubber as a tire tread composite", Journal of Applied Polymer Science, **113**(2): 1355-1363.
- Kausch H.-H., Heymans N., Plummer C. J., Decroly P.** (2001) "Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne.
- Kim M. G., Yagawa K., Inoue H., Lee Y. K., Shirai T.** (1990) "Measurement of tire tread in urban air by pyrolysis-gas chromatography with flame photometric detection", Atmospheric Environment. Part A. General Topics, **24**(6): 1417-1422.
- Kim S. W.** (1999) "Direct analysis of oligomeric tackifying resins in rubber compounds by automatic thermal desorption gas chromatography/mass spectrometry", Rapid Communications in Mass Spectrometry, **13**(24): 2518-2525.
- Klingensmith W., Rodgers B.** (2004) "Natural Rubber and Recycled Materials" in Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Marcel Dekker, New York, 1-50.
- Kreider M. L., Panko J. M., McAtee B. L., Sweet L. I., Finley B. L.** (2010) "Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies", Science of the Total Environment, **408**(3): 652-659.
- Krishen A.** (1972) "Quantitative determination of natural rubber, styrene-butadiene rubber, and ethylene-propylene-terpolymer rubber in compounded cured stocks by pyrolysis-gas chromatography", Analytical Chemistry, **44**(3): 494-497.
- Krishen A., Tucker R. G.** (1974) "Quantitative determination of the polymeric constituents in compounded cured stocks by curie-point pyrolysis-gas chromatography", Analytical Chemistry, **46**(1): 29-33.
- Kump P., Necemer M., Smodis B., Jacimovic R.** (1996) "Multielement analysis of rubber samples by X-ray fluorescence", Applied Spectroscopy, **50**(11): 1373-1377.
- Kyari M., Cunliffe A., Williams P. T.** (2005) "Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires", Energy and Fuels, **19**(3): 1165-1173.
- Lachenal G.** (1995) "Dispersive and Fourier transform near-infrared spectroscopy of polymeric materials", Vibrational Spectroscopy, **9**(1): 93-100.

- Lambourn R. F.** (1989) "The calculation of motor car speeds from curved tyre marks", Journal of the Forensic Science Society, **29**(6): 371-386.
- Laresgoiti M. F., De Marco I., Torres A., Caballero B., Cabrero M. A., Chomon M. J.** (2000) "Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **55**(1): 43-54.
- Lattimer R. P.** (1997) "Pyrolysis field ionization mass spectrometry of hydrocarbon polymers", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **39**(2): 115-127.
- Lattimer R. P., Schur K. M., Windig W., Meuzelaar H. L. C.** (1985) "Quantitative analysis of rubber triblends by pyrolysis-mass spectrometry", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **8**(C): 95-107.
- Lavine B. K., Davidson C. E.** (2006) "Classification and Pattern Recognition" in Practical Guide To Chemometrics, 2nd Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl., 339-378.
- Leblanc J. L.** (2002) "Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds", Progress in Polymer Science (Oxford), **27**(4): 627-687.
- Lee Y. S., Lee W.-K., Cho S.-G., Kim I., Ha C.-S.** (2007) "Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **78**(1): 85-94.
- Leeman R. W., Brown D. R., Stansifer R. L., Uldricks D. B., Guenther D. A.** (1991) "Computer Accident Simulation. Pretty pictures and the real world", SAE Technical Paper : 910368.
- Lejeune M.** (2010) "Statistique - La théorie et ses applications", 2nd Edition, Springer, Paris.
- Levy R. L.** (1966) "Pyrolysis gas chromatography. A review of the technique", Chromatographic Reviews, **8**(C): 48-89.
- Lin J. P., Chang C. Y., Wu C. H., Shih S. M.** (1996) "Thermal degradation kinetics of polybutadiene rubber", Polymer Degradation and Stability, **53**(3): 295-300.
- Loadman M. J. R.** (1998) "Analysis of rubber and rubber-like polymers", 4th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Locard E.** (1920) "L'enquête criminelle et les méthodes scientifiques", Ernst Flammarion, Paris.
- Lukoseviciene O., Sokolovskij E.** (2006) "Movement of the vehicle being braked when some wheels are incapable of braking or have lost touch with the road surface", Transport, **21**(1): 8-11.

- Lutz E. T. G., Luinge H. J., van der Maas J. H., van Agen R.** (1994) "Analysis of carbon black-filled rubber materials by external reflection FT-IR spectrometry", Applied Spectroscopy, **48**(8): 1021-1025.
- Lyon L. A., Keating C. D., Fox A. P., Baker B. E., He L., Nicewarner S. R., Mulvaney S. P., Natan M. J.** (1998) "Raman spectroscopy", Analytical Chemistry, **70**(12): 341R-361R.
- Maekawa T.** (2006) "Quantitative characterizations of styrene-butadiene core-shell latexes by TOF-SIMS and pyrolysis GC/MS", Applied Surface Science, **252**(19): 7018-7021.
- Mandal N., Chakraborty S., Ameta R., Bandyopadhyay S., Dasgupta S., Mukhopadhyay R., Deuri A. S.** (2006) "An overview on application of FTIR", Rubber World, **235**(3): 36-40.
- Mangaraj D.** (2002) "Elastomer blends", Rubber Chemistry and Technology, **75**(3): 365-427.
- Martin J.-C., Delémont O., Esseiva P., Jacquat A.** (2010) "Investigation de scène de crime: fixation de l'état des lieux et traitement des traces d'objets", 3rd Edition revue et augmentée, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Massonnet G.** (1994) "Identification de traces de couteau en criminalistique : cas particulier de coupures dans les pneumatiques", Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique, **47**(4): 489-498.
- Matheson M. J., Wampler T. P., Simonsick Jr W. J.** (1994) "The effect of carbon-black filling on the pyrolysis behavior of natural and synthetic rubbers", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **29**(2): 129-136.
- McKelvy M. L., Britt T. R., Davis B. L., Gillie J. K., Graves F. B., Lentz L. A.** (1998) "Infrared Spectroscopy", Analytical Chemistry, **70**(12): 119-178.
- McKelvy M. L., Britt T. R., Davis B. L., Gillie J. K., Lentz L. A., Leugers A., Nyquist R. A., Putzig C. L.** (1996) "Infrared Spectroscopy", Analytical Chemistry, **68**(12): 93-160.
- Mellawati J., Sumarti M., Menry Y., Surtipanti S., Kump P.** (2001) "Application of X-ray fluorescence spectrometry in multielement analysis of rubber samples", Applied Radiation and Isotopes, **54**(6): 881-885.
- Meon W., Blume A., Luginsland H.-D., Uhrlandt S.** (2004) "Silica and Silanes" in Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Marcel Dekker, New York, 285-364.
- Miskolczi N., Nagy R., Bartha L., Halmos P., Fazekas B.** (2008) "Application of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry as multielemental analysis to determine the elemental composition of crumb rubber samples", Microchemical Journal, **88**(1): 14-20.

- Moldoveanu S. C.** (1998) "Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers", Elsevier, Amsterdam.
- Moldoveanu S. C.** (2005) "Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers", Elsevier, Amsterdam.
- Nagurnas S., Mitunevicius V., Unarski J., Wach W.** (2007) "Evaluation of veracity of car braking parameters used for the analysis of road accidents", Transport, **22**(4): 307-311.
- Nakagawa H., Tsuge S., Murakami K.** (1986) "Characterization of sulphur-cured rubbers by high-resolution pyrolysis-gas chromatography with flame photometric detection", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **10**(1): 31-40.
- Napoli A., Soudais Y., Lecomte D., Castillo S.** (1997) "Scrap tyre pyrolysis: Are the effluents valuable products?", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **40-41**: 373-382.
- Noon R. K.** (1992) "Introduction to Forensic Engineering", CRC Press, Boca Raton, Fl.
- Noon R. K.** (2001) "Forensic Engineering Investigation", CRC Press, Boca Raton, Fl.
- Otto M.** (2007) "Chemometrics : Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry", 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- Özer E. T., Çimenoğlu M. A., Güçer Ş.** (2011) "Determination of cadmium, chromium, lead, and mercury in polyethylene and polypropylene after xylene treatment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry", Instrumentation Science & Technology, **39**(4): 357-367.
- Peng H., Liu L., Luo Y., Hong H., Jia D.** (2009) "Synthesis and characterization of 3-benzothiazolthio-1-propyltriethoxysilane and its reinforcement for styrene-butadiene rubber/silica composites", Journal of Applied Polymer Science, **112**(4): 1967-1973.
- Petit G., Barquins M.** (2008) "Matériaux caoutchouteux: morphologies, formulations, adhérence, glissance et usure", Presses Polytechniques Romandes, Lausanne.
- Police Cantonale Vaudoise** (2008) "Statistique Accidents",
<http://www.vd.ch/autorites/departements/dse/police-cantonale/statistiques/2008/>.
- Quirk R. P., Gomochak Pickel D. L.** (2005) "Polymerization : Elastomer Synthesis" in The Science and Technology of Rubber, 3rd Edition, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 29-104.
- Rios S., Chicurel R., Del Castillo L. F.** (2001) "Potential of particle and fibre reinforcement of tyre tread elastomers", Materials & Design, **22**(5): 369-374.

- Rodgers B., Waddell W.** (2005a) "Tire Engineering" in The Science and Technology of Rubber, 3rd Edition, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 619-661.
- Rodgers B., Waddell W.** (2005b) "The Science of Rubber Compounding" in The Science and Technology of Rubber, 3rd Edition, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 401-454.
- Rodgers B., Waddell W. H., Solis S., Klingensmith W.** (2004) "Rubber Compounding", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 758-815.
- Rodgers M. B., Buschow K. H. J., Robert W. C., Merton C. F., Bernard I., Edward J. K., Subhash M., Patrick V.** (2001) "Rubber Tires" in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Oxford, 8237-8242.
- Rouessac F., Rouessac A.** (2000) "Analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes", 5ème Edition, Dunod, Paris.
- Rozet E., Ceccato A., Hubert C., Ziemons E., Oprean R., Rudaz S., Boulanger B., Hubert P.** (2007) "Analysis of recent pharmaceutical regulatory documents on analytical method validation", Journal of Chromatography A, **1158**(1-2): 111-125.
- Rudram D.** (2000) "Accident Investigation | Determination of Cause: Overview" in Encyclopedia of Forensic Sciences, Elsevier, Oxford, 9-16.
- Rudram D. A., Lambourn R. F.** (1981) "The scientific investigation of road accidents", Journal of Occupational Accidents, **3**(3): 177-185.
- Saferstein R., Manura J. J.** (1977) "Pyrolysis mass spectrometry: a new forensic science technique", Journal of Forensic Sciences, **22**(4): 748-756.
- Sainz-Diaz C. I., Kelly D. R., Avenell C. S., Griffiths A. G.** (1997) "Pyrolysis of furniture and tire wastes in a flaming pyrolyzer minimizes discharges to the environment", Energy and Fuels, **11**(5): 1061-1072.
- Sarkissian G.** (2007) "The analysis of tire rubber traces collected after braking incidents using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry", Journal of Forensic Sciences, **52**(5): 1050-1056.
- Sarkissian G., Keegan J., Du Pasquier E., Depriester J. P., Rousselot P.** (2004) "The analysis of tires and tire traces using FTIR and Py-GC/MS", Journal of the Canadian Society of Forensic Science, **37**(1): 19-37.
- Savoca J. L., Lattimer R. P., Richards J. M., Windig W., Meuzelaar H. L. C.** (1985) "Pyrolysis-mass spectrometry correlations of crosslink density in natural rubber vulcanizates", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **9**(1): 19-28.

- Seo G., Kaang S., Hong C. K., Jung D. S., Ryu C. S., Lee D. H.** (2008) "Preparation of novel fillers, named networked silicas, and their effects of reinforcement on rubber compounds", Polymer International, **57**(10): 1101-1109.
- Shield S. R., Ghebremeskel G. N.** (2003) "Use of mid- and near-infrared techniques as tools for characterizing blends of copolymers of styrene-butadiene and acrylonitrile-butadiene", Journal of Applied Polymer Science, **88**(7): 1653-1658.
- Shield S. R., Ghebremeskel G. N., Hendrix C.** (2001) "Pyrolysis-GC/MS and TGA as tools for characterizing blends of SBR and NBR", Rubber Chemistry and Technology, **74**(5): 803-813.
- Simonutti R., Comotti A., Negroni F., Sozzani P.** (1999) "¹³C and ²⁹Si solid-state NMR of rubber-silica composite materials", Chemistry of Materials, **11**(3): 822-828.
- Sircar A. K.** (1978) "Identifications of NR and IR in blends of BR and SBR by thermal analysis", Thermochimica Acta, **27**(1-3): 367-371.
- Sircar A. K., Lamond T. G.** (1973) "Estimation of butadiene in vulcanized BR and SBR by thermographic analysis", Journal of Applied Polymer Science, **17**(8): 2569-2577.
- Sircar A. K., Lamond T. G.** (1975) "Identification of elastomers in tire sections by total thermal analysis - 1. Tread and black sidewall ", Rubber Chemistry and Technology, **48**(2): 301-309.
- Smith C. G., Smith P. B., Pasztor Jr A. J., McKelvy M. L., Meunier D. M., Froelicher S. W.** (1995) "Analysis of synthetic polymers and rubbers", Analytical Chemistry, **67**(12): 97R-126R.
- Smith C. G., Smith P. B., Pasztor Jr A. J., McKelvy M. L., Meunier D. M., Froelicher S. W., Ellaboudy A. S.** (1993) "Analysis of synthetic polymers and rubbers", Analytical Chemistry, **65**(12): 217R-243R.
- Smith P. B., Pasztor A. J., McKelvy M. L., Meunier D. M., Froelicher S. W., Wang F. C. Y.** (1997) "Analysis of synthetic polymers and rubbers", Analytical Chemistry, **69**(12): 95R-121R.
- Smith P. B., Pasztor Jr A. J., McKelvy M. L., Meunier D. M., Froelicher S. W., Wang F. C. Y.** (1999) "Analysis of synthetic polymers and rubbers", Analytical Chemistry, **71**(12): 61R-80R.
- Sobeih K. L., Baron M., Gonzalez-Rodriguez J.** (2008) "Recent trends and developments in pyrolysis-gas chromatography", Journal of Chromatography A, **1186**(1-2): 51-66.
- Spieß H. W.** (2004) "Advanced solid-state nuclear magnetic resonance for polymer science", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **42**(20): 5031-5044.

- Steffan H.** (2000) "Accident Investigation | Determination of Cause: Reconstruction" in Encyclopedia of Forensic Sciences, Elsevier, Oxford, 16-24.
- Stoney D. A.** (1991) "Transfer Evidence" in The Use of Statistics in Forensic Science, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 107-138.
- Stoyanov K., Walmsley A. D.** (2006) "Response-Surface Modeling and Experimental Design" in Practical Guide To Chemometrics, 2nd Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl., 263-338.
- Stuart B. H.** (2002) "Polymer analysis", Wiley, Chichester.
- Taylor P.** (2002) "What is a polymer? - Some definitions" in Mechanism and Synthesis, The Royal Society of Chemistry, 333-337.
- The National Institute of Standards and Technology** (2005) "NIST05 MS Library and MS Search Program v.2.0d", National Institute of Standards and Technology.
- Threadingham D., Obrecht W., Lambert J.-P., Happ M., Oppenheimer-Stix C., Dunn J., Krüger R., Brandt H.-D., Nentwig W., Rooney N., LaFlair R. T., Wolf U. U., Duffy J., Puskas J. E., Wilson G. J., Meisenheimer H., Steiger R., Marbach A., Diedrich K. M., Ackermann J., Wrobel D., Hoffmann U., Thomas H. D., Engehausen R., Pask S. D., Buding H., Ostrowicki A., Stollfuss B., Kaszas G., Drewitt M., Glander S., Wieder W., Wachholz G.** (2000) "Rubber, 3. Synthetic, version 1", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- Touring Club Suisse** (2008) "Pneus d'été 2008", Infotech.
- Touring Club Suisse** (2009) "Pneus d'été 2009", Infotech.
- Transportation Research Board** (2006) "Tires and Passenger Vehicle Fuel Economy (Special Report 286)", National Research Council of the National Academies, Washington, D.C.
- Tsuge S.** (1995) "Analytical pyrolysis - past, present and future", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **32**: 1-6.
- Tsuge S., Ohtani H., Watanabe C.** (2011) "Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates", Elsevier, Amsterdam.
- Untaroiu C. D., Meissner M. U., Crandall J. R., Takahashi Y., Okamoto M., Ito O.** (2009) "Crash reconstruction of pedestrian accidents using optimization techniques", International Journal of Impact Engineering, **36**(2): 210-219.
- Van Kirk D. J.** (2000) "Vehicular Accident Investigation and Reconstruction", CRC Press LLC, Boca Raton, Fl.

- Varmuza K., Filzmoser P.** (2009) "Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics", CRC Press, Boca Raton, Fl.
- Venema A., Veurink J.** (1985) "A new method for solvent-free application of polymers and inorganic materials to ferromagnetic wires used for pyrolysis-capillary gas chromatographic studies", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **7**(3): 207-213.
- Verleye G. A. L., Roeges N. P. G., De Moor M. O.** (2001) "Easy Identification of Plastics and Rubbers", Rapra Technology Ltd., Shawbury.
- Vyazovkin S.** (2002) "Thermal analysis", Analytical Chemistry, **74**(12): 2749-2762.
- Vyazovkin S.** (2004) "Thermal analysis", Analytical Chemistry, **76**(12): 3299-3312.
- Vyazovkin S.** (2006) "Thermal analysis", Analytical Chemistry, **78**(12): 3875-3886.
- Vyazovkin S.** (2008) "Thermal analysis", Analytical Chemistry, **80**(12): 4301-4316.
- Vyazovkin S.** (2010) "Thermal analysis", Analytical Chemistry, **82**(12): 4936-4949.
- Walmsley A. D.** (2006) "Statistical Evaluation of Data" in Practical Guide To Chemometrics, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, Fl., 7-40.
- Wampler T. P.** (1989) "A selected bibliography of analytical pyrolysis applications 1980-1989", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **16**(4): 291-322.
- Wampler T. P.** (2007) "Applied Pyrolysis Handbook", 2nd Edition, CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, Fl.
- Wampler W. A., Carlson T. F., Jones W. R.** (2004) "Carbon Black" in Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Marcel Dekker, New York, 239-284.
- Wang F. C. Y.** (2004) "The microstructure exploration of thermoplastic copolymers by pyrolysis-gas chromatography", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **71**(1): 83-106.
- Wang Y. W., Lin C. N.** (2008) "A line-based skid mark segmentation system using image-processing methods", Transportation Research Part C: Emerging Technologies, **16**(4): 390-409.
- Wehrens R.** (2011) "Chemometrics with R: Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences", Springer, Berlin Heidelberg.
- Williams P. T., Besler S., Taylor D. T.** (1990) "The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition", Fuel, **69**(12): 1474-1482.

- Workman J., Creasy K. E., Doherty S., Bond L., Koch M., Ullman A., Veltkamp D. J.** (2001) "Process analytical chemistry", Analytical Chemistry, **73**(12): 2705-2718.
- Workman J., Koch M., Lavine B., Chrisman R.** (2009) "Process analytical chemistry", Analytical Chemistry, **81**(12): 4623-4643.
- Workman J., Koch M., Veltkamp D.** (2005) "Process analytical chemistry", Analytical Chemistry, **77**(12): 3789-3806.
- Workman J., Koch M., Veltkamp D.** (2007) "Process analytical chemistry", Analytical Chemistry, **79**(12): 4345-4364.
- Workman J., Koch M., Veltkamp D. J.** (2003) "Process analytical chemistry", Analytical Chemistry, **75**(12): 2859-2876.
- Xigao J., Huiming L.** (1981) "Determination of the cross-link density of vulcanized polyisoprene by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **3**(1): 49-57.
- Xu J., Li Y., Lu G., Zhou W.** (2009) "Reconstruction model of vehicle impact speed in pedestrian-vehicle accident", International Journal of Impact Engineering, **36**(6): 783-788.
- Xue G.** (1997) "Fourier transform Raman spectroscopy and its application for the analysis of polymeric materials", Progress in Polymer Science, **22**(2): 313-406.
- Yang J., Roy C.** (1996) "A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers", Thermochimica Acta, **288**(1-2): 155-168.
- Yang Z., Fan G., Ma Y., Gong C., Xu H.** (2008) "A novel quantitative method for analyzing binary rubber blends with characteristic ion by pyrolysis/GC/MS", American Laboratory, **40**(11): 24-25.

Les traces de pneumatiques en sciences forensiques

De l'analyse chimique à l'évaluation de la force probante

CAHIER DES ANNEXES

ANNEXE I

DISTRIBUTIONS DES ECARTS-TYPES RELATIFS

Distributions des écarts-types relatifs de l'échantillon E001

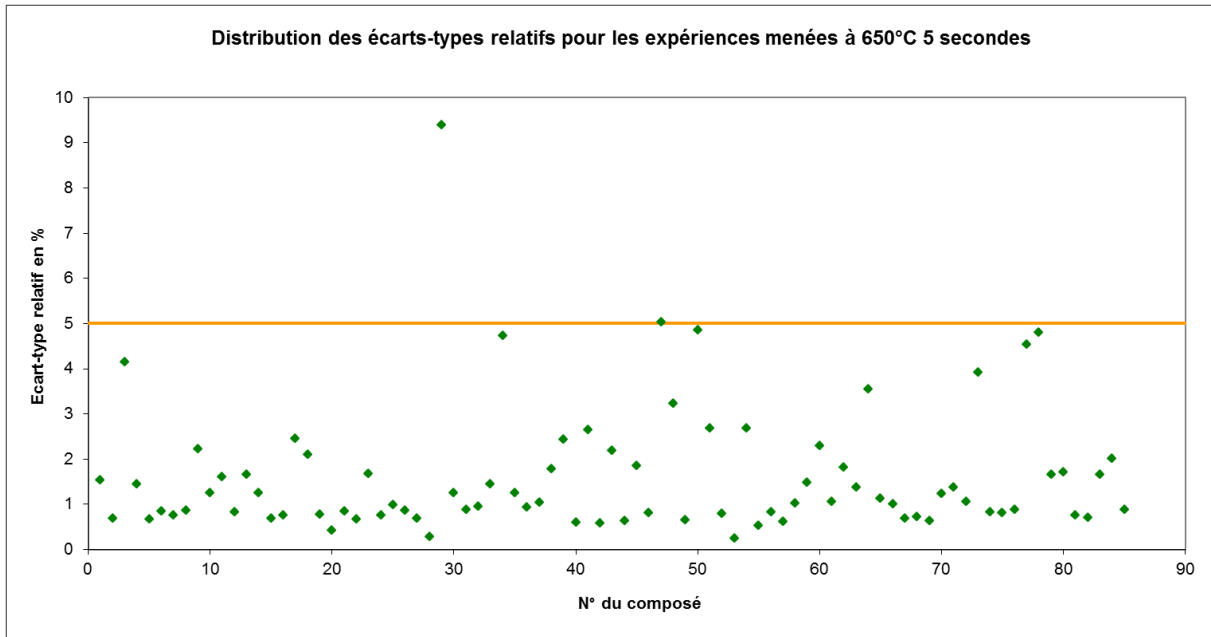


Figure 1 : Distribution des écarts-types relatifs pour les expériences menées à 650°C pendant 5 secondes pour l'échantillon E001

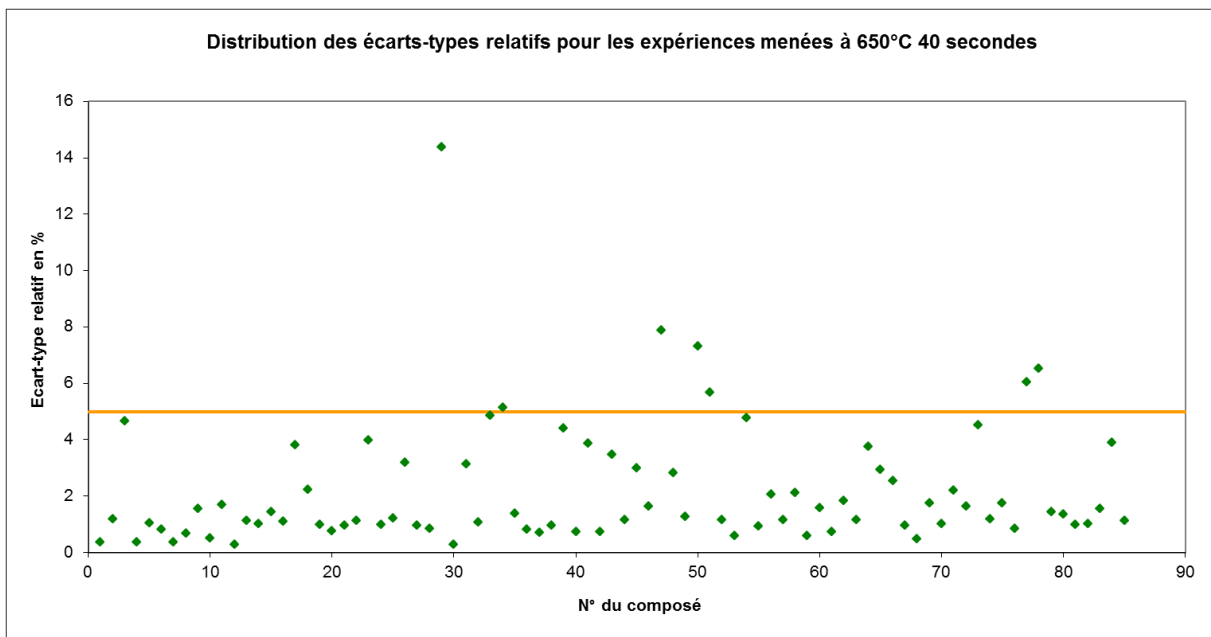


Figure 2 : Distribution des écarts-types relatifs pour les expériences menées à 650°C pendant 40 secondes pour l'échantillon E001

Distributions des écarts-types relatifs de l'échantillon E027

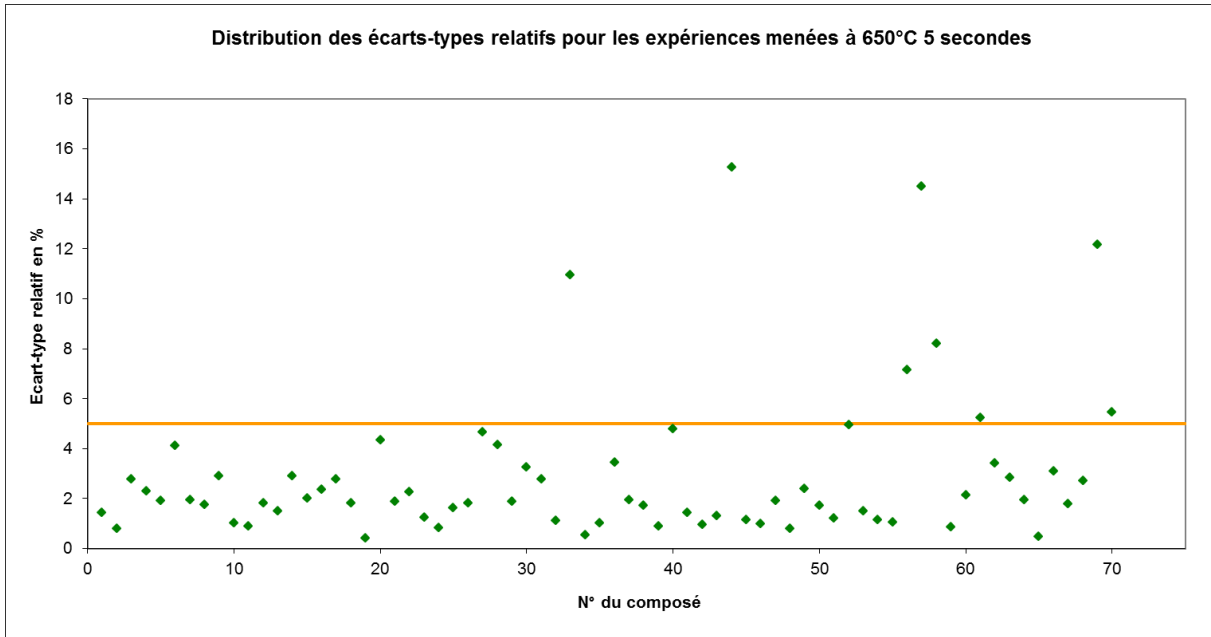


Figure 3 : Distribution des écarts-types relatifs pour les expériences menées à 650°C pendant 5 secondes pour l'échantillon E027

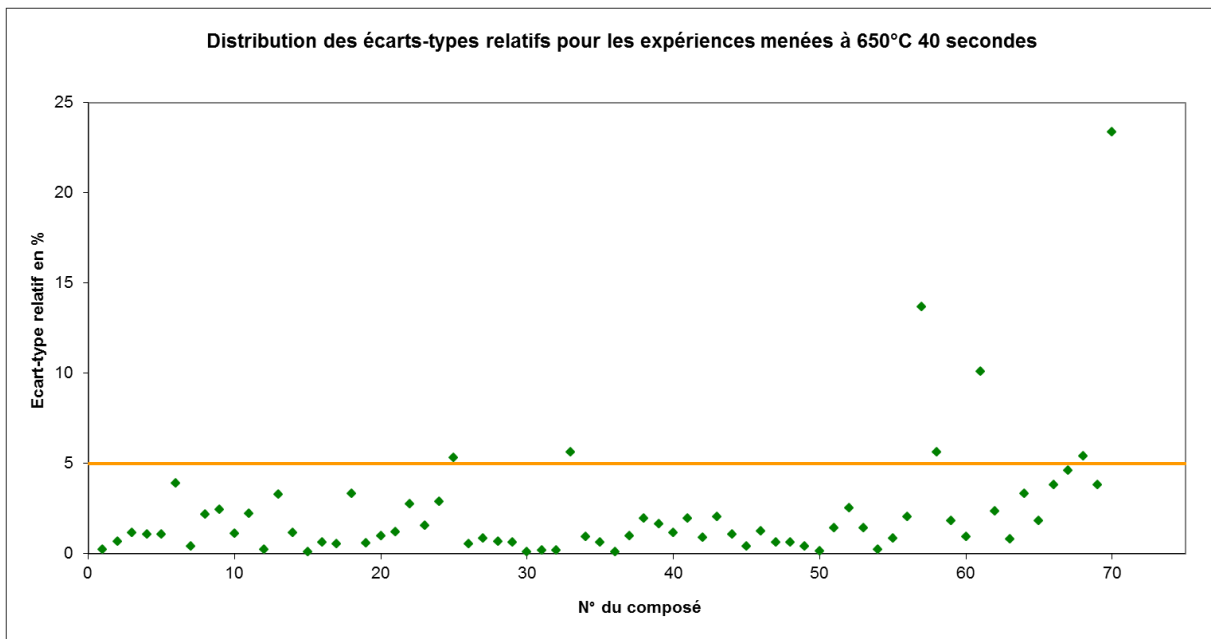


Figure 4 : Distribution des écarts-type relatifs pour les expériences menées à 650°C pendant 40 secondes pour l'échantillon E027

ANNEXE II

ETUDE DE LA SENSIBILITE DU MODELE RETENU
POUR LA MODELISATION DE LA SURFACE REPONSE

A. Modèles avec toutes les variables en faisant varier les valeurs des mesures 01PE025 et 01PE029.

Modèle 05 : avec les deux valeurs augmentées

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.787619	0.004599	171.244	1.29e-10 ***
Temperature	-0.012927	0.002821	-4.583	0.00593 **
Temps	-0.002385	0.002821	-0.845	0.43643
T_T	0.005918	0.003983	1.486	0.19752
Temp_carre	-0.006301	0.003366	-1.872	0.12012
Temps_carre	0.002875	0.003366	0.854	0.43206

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.007966 on 5 degrees of freedom
 Multiple R-squared: 0.8554, Adjusted R-squared: 0.7107
 F-statistic: 5.914 on 5 and 5 DF, p-value: 0.03672

Modèle 06 : avec les deux valeurs diminuées

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.7876191	0.0048576	162.142	1.69e-10 ***
Temperature	-0.0189703	0.0029791	-6.368	0.00141 **
Temps	-0.0048923	0.0029791	-1.642	0.16147
T_T	0.0009175	0.0042069	0.218	0.83597
Temp_carre	-0.0113230	0.0035549	-3.185	0.02440 *
Temps_carre	0.0028824	0.0035549	0.811	0.45431

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.008414 on 5 degrees of freedom
 Multiple R-squared: 0.919, Adjusted R-squared: 0.838
 F-statistic: 11.35 on 5 and 5 DF, p-value: 0.009273

Modèle 07 : avec la valeur de 01PE025 augmentée et la valeur de 01PE029 diminuée

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.787599	0.007536	104.516	1.52e-09 ***
Temperature	-0.016463	0.004622	-3.562	0.0162 *
Temps	-0.002385	0.004622	-0.516	0.6278
T_T	0.005918	0.006526	0.907	0.4061
Temp_carre	-0.010056	0.005515	-1.823	0.1278
Temps_carre	0.004150	0.005515	0.752	0.4857

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.01305 on 5 degrees of freedom
 Multiple R-squared: 0.7908, Adjusted R-squared: 0.5816
 F-statistic: 3.781 on 5 and 5 DF, p-value: 0.08537

- ANNEXE II -

Modèle 08 : avec la valeur de 01PE025 diminuée et la valeur de 01PE029 augmentée

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.7876390	0.0020145	390.994	2.08e-12 ***
Temperature	-0.0154348	0.0012354	-12.493	5.83e-05 ***
Temps	-0.0048923	0.0012354	-3.960	0.01074 *
T_T	0.0009175	0.0017446	0.526	0.62143
Temp_carre	-0.0075681	0.0014742	-5.134	0.00366 **
Temps_carre	0.0016074	0.0014742	1.090	0.32529

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.003489 on 5 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9763, Adjusted R-squared: 0.9525

F-statistic: 41.14 on 5 and 5 DF, p-value: 0.0004593

B. Modèles avec les variables température, temps et température au carré en faisant varier les valeurs des mesures 01PE025 et 01PE029

Modèle 09 : avec les deux valeurs augmentées

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.790311	0.003567	221.577	1.01e-14 ***
Temperature	-0.012927	0.003004	-4.304	0.00355 **
Temps	-0.002385	0.003004	-0.794	0.45326
Temp_carre	-0.007138	0.003429	-2.082	0.07586 .

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.008483 on 7 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.7704, Adjusted R-squared: 0.672

F-statistic: 7.83 on 3 and 7 DF, p-value: 0.01223

Modèle 010 : avec les deux valeurs diminuées

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.790318	0.003194	247.453	4.65e-15 ***
Temperature	-0.018970	0.002689	-7.054	0.000202 ***
Temps	-0.004892	0.002689	-1.819	0.111722
Temp_carre	-0.012163	0.003070	-3.962	0.005449 **

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.007596 on 7 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9076, Adjusted R-squared: 0.868

F-statistic: 22.92 on 3 and 7 DF, p-value: 0.0005379

- ANNEXE II -

Modèle 011 : avec la valeur de 01PE025 augmentée et la valeur de 01PE029 diminuée

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.791485	0.005243	150.961	1.48e-13 ***
Temperature	-0.016463	0.004415	-3.729	0.00737 **
Temps	-0.002385	0.004415	-0.540	0.60583
Temp_carre	-0.011265	0.005040	-2.235	0.06051 .

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.01247 on 7 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.7327, Adjusted R-squared: 0.6182

F-statistic: 6.397 on 3 and 7 DF, p-value: 0.02044

Modèle 012 : avec la valeur de 01PE025 diminuée et la valeur de 01PE029 augmentée

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.789144	0.001410	559.681	< 2e-16 ***
Temperature	-0.015435	0.001187	-12.999	3.71e-06 ***
Temps	-0.004892	0.001187	-4.120	0.004457 **
Temp_carre	-0.008036	0.001355	-5.929	0.000582 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.003353 on 7 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9693, Adjusted R-squared: 0.9562

F-statistic: 73.71 on 3 and 7 DF, p-value: 1.164e-05

ANNEXE III

IMAGES DES TRACES DE PNEUMATIQUES PRELEVEES A
L'AIDE DE FEUILLE DE GELATINE

Images des traces de pneumatiques prélevées à l'aide de feuilles de gélatine

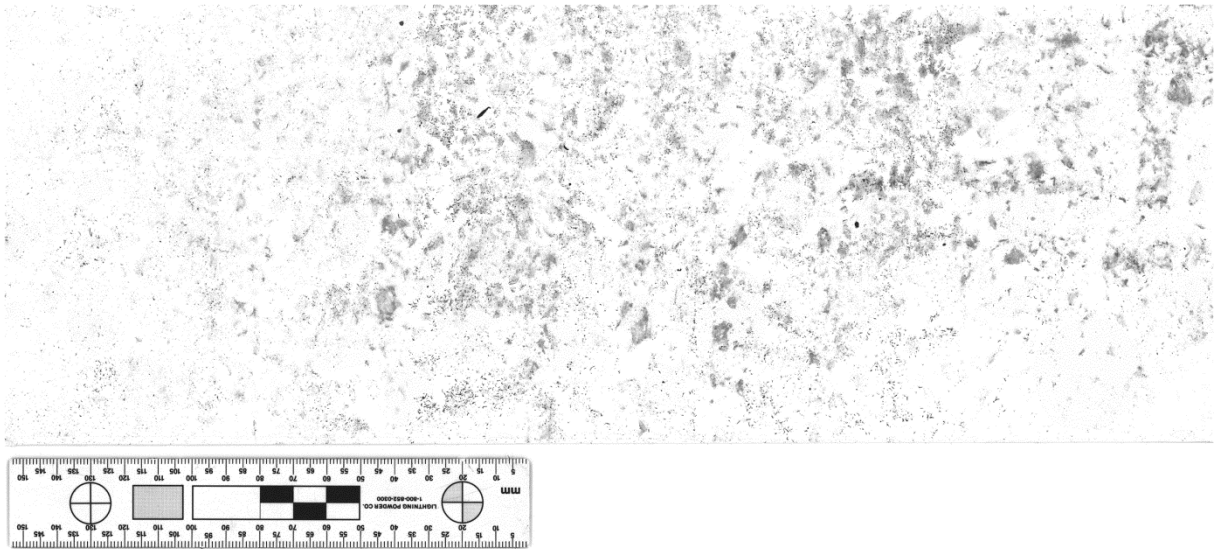


Figure 1 : Trace N°1 – le dessin général n'est pas clairement discernable

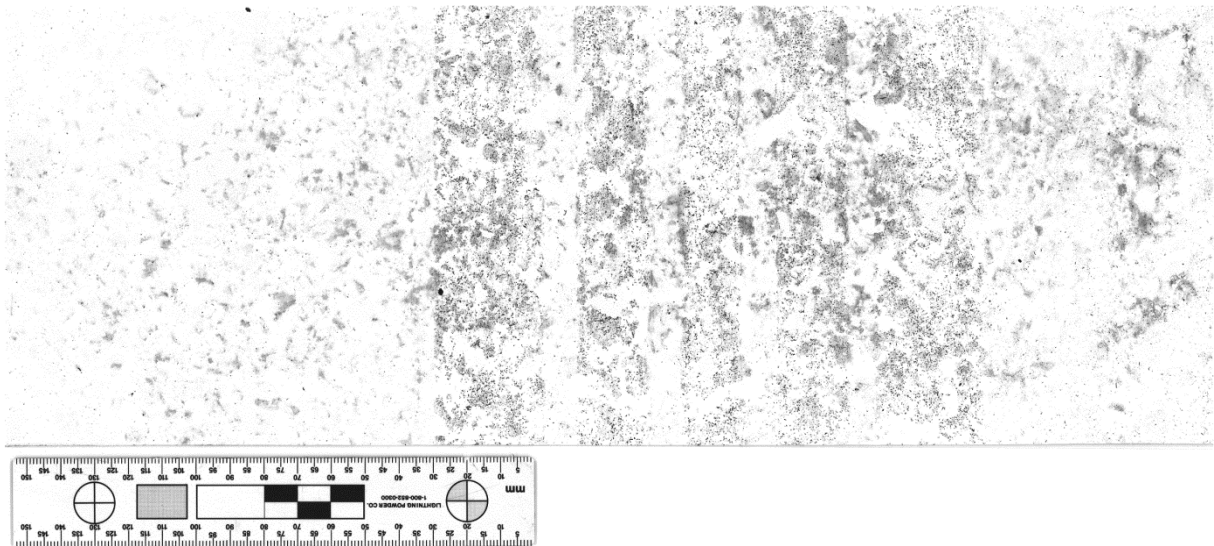


Figure 2 : Trace N°2 – cinq lignes foncées parallèles sont visibles

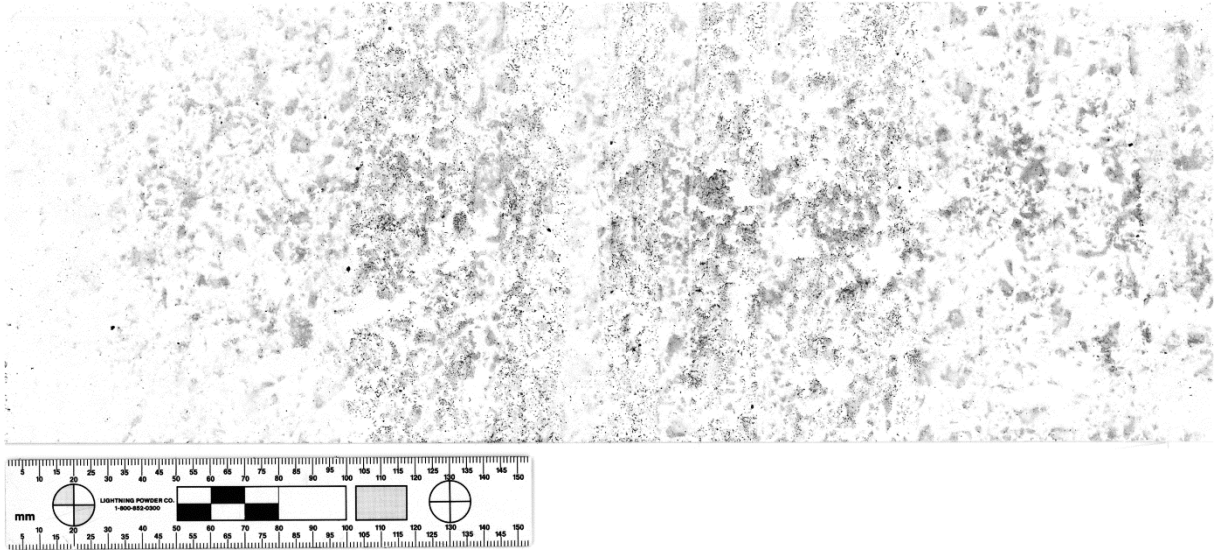


Figure 3 : Trace N°4 – le dessin général n'est pas clairement discernable,

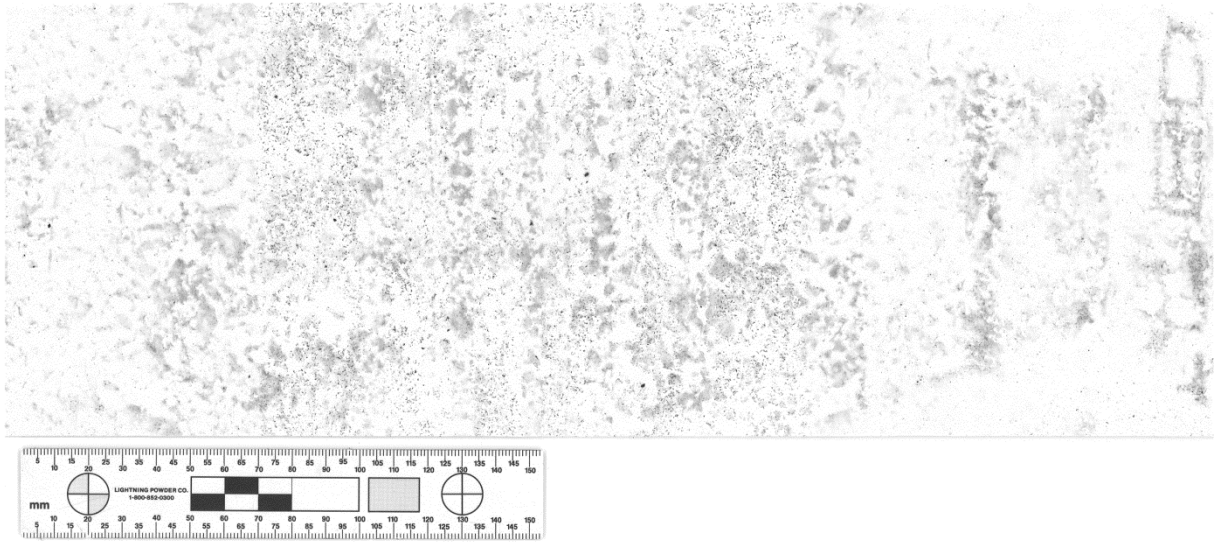


Figure 4 : Trace N°5 – le dessin général n'est pas clairement discernable

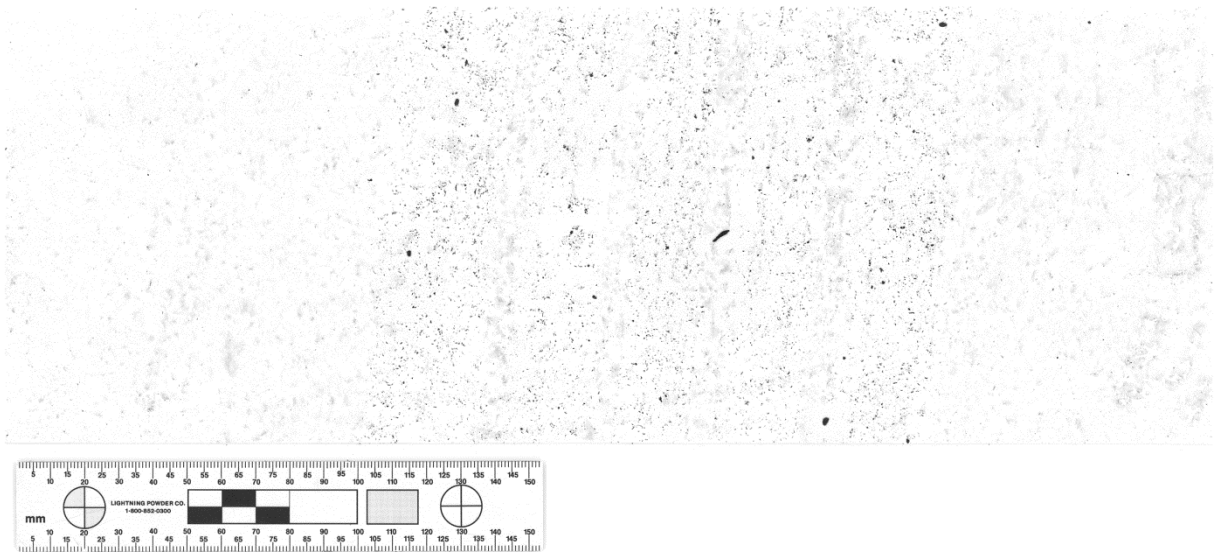


Figure 5 : Trace N°6 – le dessin général n'est pas clairement discernable

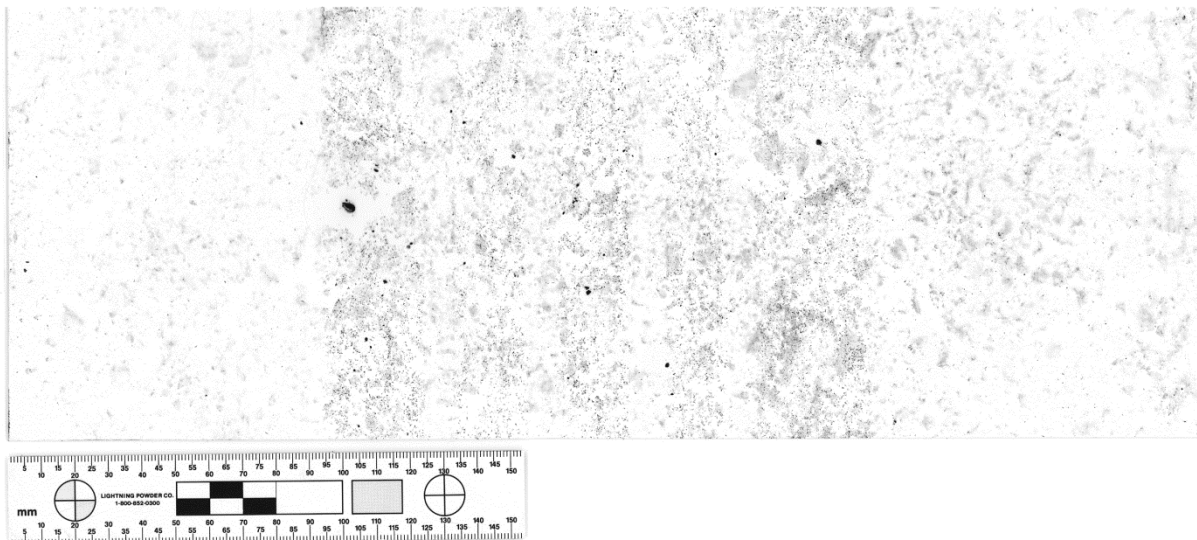


Figure 6 : Trace N°7 – cinq lignes foncées parallèles sont visibles

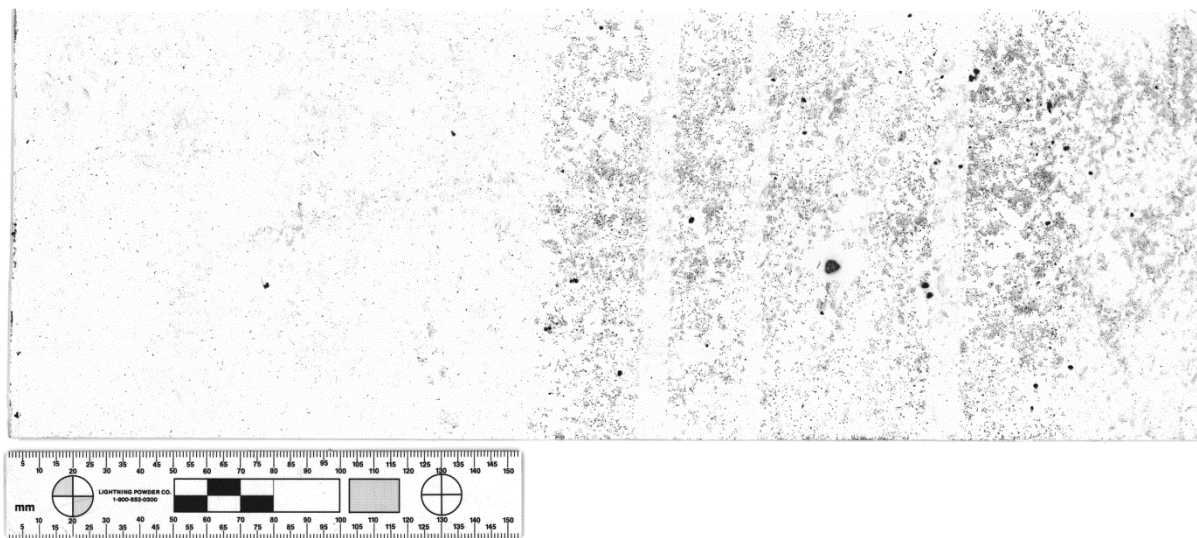


Figure 7 : Trace N°9 – quatre à cinq lignes foncées parallèles sont visibles

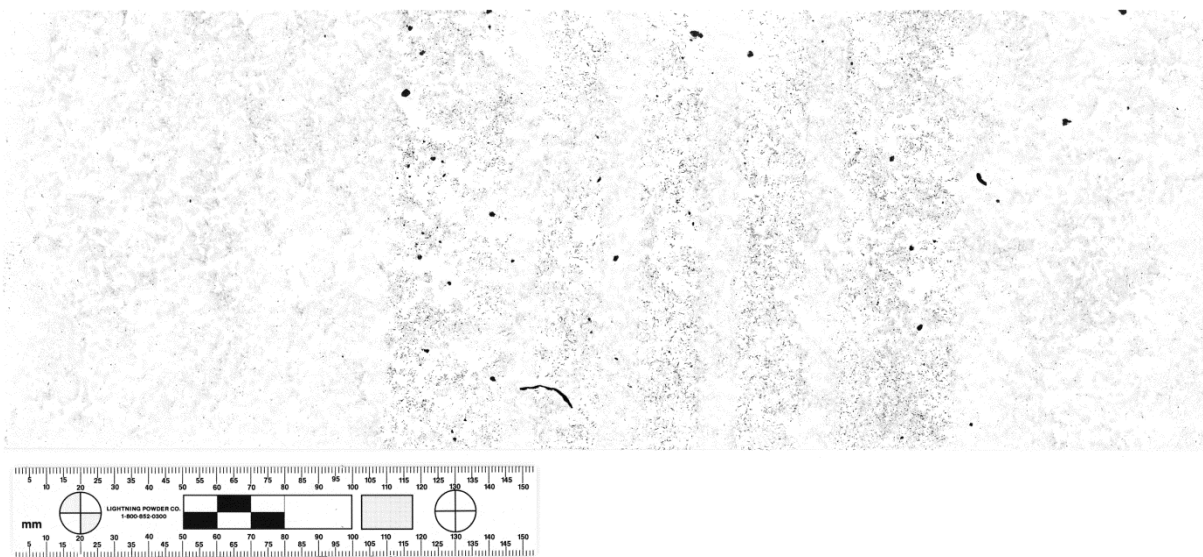


Figure 8 : Trace N°10 – cinq lignes foncées parallèles sont visibles

ISBN 2-940098-59-X
Série criminalistique 55