



Epreuve collaborative 2021

Le graffiti : entre art et vandalisme

- 1. Expliquer la composition ainsi que le rôle de chaque constituant de la bombe de peinture Renaulac® présentée en document 3, en vous appuyant sur un schéma du contenu de la bombe avant et après agitation.**
- 2. Vous faites partie du bureau d'étude de la ville de Paris et vous devez présenter un rapport comparatif complet sur le choix d'un solvant approprié pour le nettoyage du « Mur pour la Paix » couvert de graffitis dans sa totalité. Des arguments qualitatifs et quantitatifs sont attendus.**

DOCUMENT 1 « Paris : Le Mur pour la paix, nouvelle cible du vandalisme »

D'après Le Parisien, 3 octobre 2016

« *A Paris, la paix en danger* ». La formule claque en ouverture de la page dédiée, sur le réseau social, au Mur de la Paix*, érigé il y a 16 ans en bordure du Champ-de-Mars (VIIe), à l'initiative de l'écrivain Marek Halter et de son épouse Clara. Cette fois ce n'est pas d'une nouvelle passe d'armes autour de sa protection ou de sa démolition qu'est né le nouveau cri d'alarme de Marek Halter, mais d'un acte de vandalisme qui vient d'ébrécher sa toute récente restauration : quelques jours après le remplacement de dix grands panneaux de verre gravés du mot « paix » en 32 langues, réalisés grâce aux 46 000 € d'une campagne de financement participatif menée en début d'année, de nouveaux graffitis insultants ont gâché la « renaissance » du monument et de son message, cher à l'écrivain. Triste et dépité pour « Les donateurs qui se sont engagés pour ce monument, et les politiques qui ont voté pour sa préservation à la majorité, en mai dernier au Conseil de Paris », rappelle-t-il.

L'autre conséquence de ces nouvelles dégradations, c'est le report *sine die*** des travaux de consolidation et de sécurisation du monument, que Marek Halter comptait faire réaliser dès cet automne. « Tant que l'endroit n'est pas protégé, que faire ? », s'inquiète-t-il, évoquant des insultes et des menaces, toujours restées trop anonymes ou trop floues pour être confirmées. Marek Halter évoque « un personnage douteux qui promet la destruction du monument », le ministre de l'Intérieur, qu'il a saisi, s'est excusé de manquer d'éléments pour espérer identifier le ou les auteurs des dégradations. Alors Marek Halter s'en remet aux « défenseurs de paix » pour qu'ils répondent à son appel.

*Longueur : 16 mètres ; hauteur : 9 mètres ***sine die* (locution latine) : sans fixer le jour



DOCUMENT 2 La peinture et sa composition

D'après « Formulation » rédigé par Dr. Vangelis Antzoulatos, ressources Eduscol

La peinture est un mélange, souvent présenté sous forme liquide, employé pour protéger, décorer ou améliorer la surface d'un objet en le couvrant d'un enduit coloré. Elle est également utilisée pour la réalisation d'œuvres d'art (peintures, graffitis) et est appliquée selon la situation avec un pinceau, un rouleau ou par projection à l'aide de gaz propulseur dans le cas d'une bombe de peinture.

La couleur d'une peinture est due à la présence de pigments qui absorbent certaines radiations de la lumière visible.

Les pigments peuvent être organiques (espèces chimiques à base de carbone) ou inorganiques (espèces à base de métaux ou d'oxydes métalliques). L'absorption est en général due à la présence de niveaux énergétiques proches dans le cas des pigments inorganiques et à un grand nombre de liaisons doubles conjuguées dans le cas des pigments organiques.

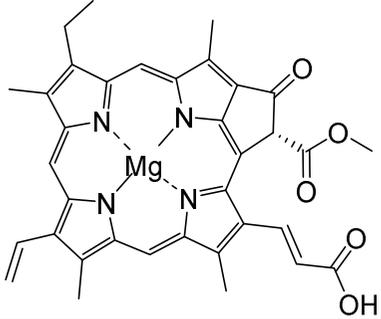
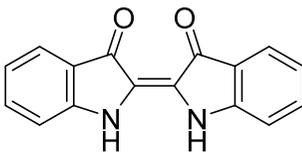
Les pigments étant peu solubles dans l'eau, ils sont dissous dans de grandes quantités de solvants organiques afin d'obtenir un mélange homogène. Mais il faut également que la peinture ne soit pas trop liquide,

cela nécessite l'utilisation de composés appelés matières à charge. Ce sont des dérivés du sable qui permettent de donner une consistance « onctueuse » à la peinture et de faciliter son application.

Pour que la peinture puisse adhérer à la surface que l'on souhaite traiter, on utilise des liants qui vont durcir une fois le solvant évaporé et coller à la surface en emprisonnant les pigments. Les composés idéaux pour jouer ce rôle sont des polymères ou des résines qui sont de très longues molécules qui durcissent et réalisent des liaisons intermoléculaires.

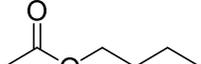
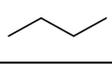
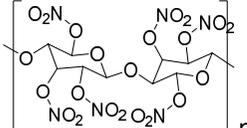
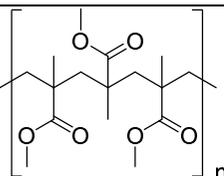
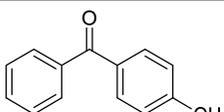
On peut également souhaiter qu'une peinture ait des propriétés particulières telles qu'une résistance aux températures élevées, aux conditions climatiques, ou encore une durée de séchage faible. Pour ce faire, on rajoute alors en très faible quantité des additifs.

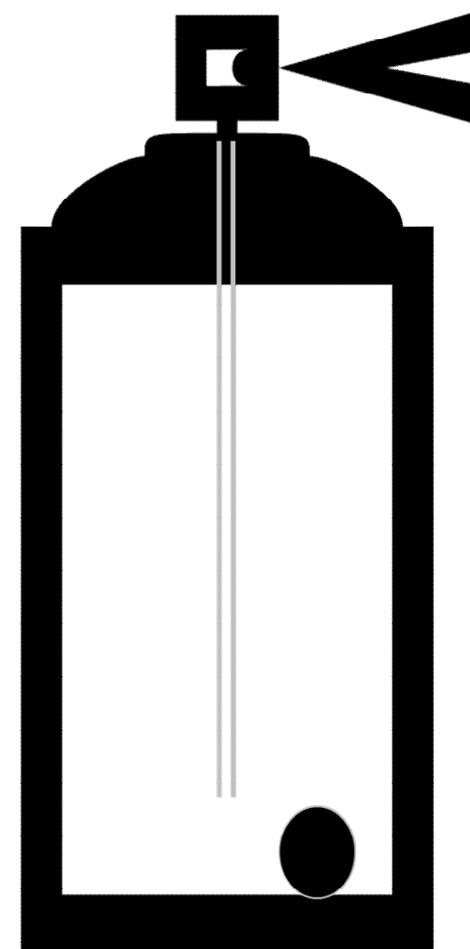
La peinture est donc un mélange complexe, non homogène, constitué de différentes phases. Avant utilisation, une peinture doit toujours être mélangée vigoureusement pour que la couche appliquée sur la surface contienne une répartition homogène des différents constituants au moment de l'application.

Exemple de pigments organiques		Exemple de pigments inorganiques	
Chlorophylle c1 (Vert)	Indigotine (indigo)	Bleu de Prusse	Jaune de zinc
		$\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	ZnCrO_4

DOCUMENT 3 Composition d'une peinture blanche Renaulac®

D'après Castorama

Composition * : Aerosol Multi-support (Int/ext), blanc mat, 400 g pour 2 m ² de surface				
Nom	Pictogrammes	Etat à P _{bombe} , T _{amb}	Formules	% masse
Acétone		Liquide		35 %
Acétate de <i>n</i> -butyle		Liquide		25,5 %
Propane		Gaz		13,5 %
Dioxyde de titane		Solide	O=Ti=O	7 %
Butane		Gaz		6 %
Silicate de magnésium		Solide	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	4 %
Nitrate de cellulose		Solide		2,5 %
Xylène		Liquide		2,5 %
Eau	/	Liquide	/	2,5 %
Résine (PMMA)		Solide		2 %
Hydroxybenzophénone		Liquide		0,5 %



* Tous les liquides sont miscibles entre eux et les solides sont considérés insolubles dans la phase liquide.

DOCUMENT 4 Propriétés, à 25 °C, de différents solvants utilisés pour le nettoyage des peintures

D'après Denis Bégin et Michel Gérin, Congrès AQHSST (Association québécoise pour l'hygiène, la santé et la sécurité du travail) 2006

Nom	Dichlorométhane	Acétone	Lactate d'éthyle
Famille chimique	Hydrocarbure halogéné	Cétone	Ester hydroxylé
Origine	pétrochimique	pétrochimique	biosourcée
Formule semi-développée	Cl-CH ₂ -Cl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
Miscibilité à l'eau	non miscible	miscible	miscible
Solubilité ¹ de la peinture	90 g/L	20 g/L	15 g/L
Pictogramme(s)			
Pression de vapeur saturante ²	58 mbar	310 mbar	5 mbar
Point éclair ³	100 °C	-9,4 °C	46 °C
Odeur	douceâtre	fruitée	fruitée / désagréable ⁴
Prix ⁵ (fût de 200 L)	526 €	395 €	?

¹Masse (en g) de peinture solubilisée dans 1 L de solvant.

²Pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide à une température donnée : une substance est d'autant plus volatile que sa pression de vapeur saturante est élevée.

³Point éclair : température à laquelle le composé forme un mélange inflammable avec l'air.

⁴La présence d'acide lactique engendre une odeur désagréable.

⁵d'après Chemical.center.

DOCUMENT 5 Prévention des risques professionnels lors de l'utilisation de décapants à base de dichlorométhane

D'après l'assurance maladie

Le dichlorométhane (DCM) est un solvant utilisé dans de nombreux domaines : industrie pharmaceutique (solvant d'extraction, intermédiaire de synthèse), aérosols (pour diminuer l'inflammabilité des mélanges hydrocarbures utilisés), adhésif, décapant pour peintures, procédés alimentaires, solvant de nettoyage. Sa miscibilité dans de nombreux solvants (acétone, alcool éthylique, éther éthylique), sa stabilité, le fait qu'il soit volatil, qu'il soit un bon dissolvant des graisses et des résines, sa faible inflammabilité ainsi que son faible coût expliquent son succès.

Ses propriétés lui permettent d'éliminer les revêtements sur les murs intérieurs et extérieurs des bâtiments, les graffitis, les peintures des cadres des portes et fenêtres et peuvent être utilisées sur différents substrats comme la pierre, le bois, le métal, ou bien le plâtre.

Toutefois, son utilisation pose aujourd'hui problème du fait des risques non négligeables sur la santé des professionnels travaillant à son contact :

- Dermite irritative, eczéma, brûlure ;
- Irritations des voies respiratoires et ORL ;
- Somnolence, fatigue, vertiges, nausées ;
- Atteinte du système nerveux central ;
- Manifestation d'intoxication oxycarbonée ;
- Cancérogène catégorie 3 (UE)

Il est donc recommandé de limiter l'exposition des professionnels en substituant le dichlorométhane par une espèce chimique aux propriétés proches mais présentant une innocuité lors de son utilisation. Des procédés alternatifs peuvent être également utilisés : décapage thermique, décapage mécanique (gommage, ponçage), LASER, nettoyage par cryogénie mais nécessitent une évaluation préalable des risques pour le substrat.

Année	Quantité DCM produite pour les décapants pour peinture en tonnes
1995	≈ 20 000
2001	≈ 18 500
2002	≈ 18 000
2003	≈ 19 000
2004	≈ 15 000
2005	≈ 13 000

Impact Assessment of Potential Retrictions on the Marketing and Use of dichlorométhane in Paint Strippers - Final Report RPA 2007

Réglementation :

- Le dichlorométhane est interdit en Suède, au Danemark et en Autriche depuis 1992.
- RÈGLEMENT (UE) No 276/2010 DE LA COMMISSION du 31 mars 2010 :
 1. Les décapants de peinture contenant du dichlorométhane à une concentration supérieure ou égale à 0,1 %, en poids, ne doivent pas :
 - a. être mis sur le marché pour la première fois après le 6 décembre 2010 en vue de la vente au grand public ou aux professionnels ;
 - b. être mis sur le marché après le 6 décembre 2011 en vue de la vente au grand public ou aux professionnels ;
 - c. être utilisés par les professionnels après le 6 juin 2012.
 2. Par dérogation au paragraphe 1, les États membres peuvent autoriser, sur leur territoire et pour certaines activités, l'utilisation de décapants de peinture contenant du dichlorométhane par des professionnels ayant reçu une formation spécifique et peuvent autoriser la mise sur le marché de ce type de décapants de peinture aux fins de l'approvisionnement de ces professionnels.

DOCUMENT 6 « Esterification of lactic acid by catalytic extractive reaction »

D'après Vu, T.H.T., Au, H.T., Nguyen, T.H.T. et al. *Catal Lett* (2013) 143: 950

The production of ethyl lactate of high purity, in high yield¹, is not an easy task for two main reasons: first, due to the versatility of lactic acid, second because of the thermodynamic equilibrium of the esterification reaction. Lactic acid is a hydroxy-carboxylic acid with a hydroxyl group born on the C2 carbon. Under the esterification conditions, this functional group is at the origin of the secondary reactions such as the self esterification reaction of lactic acid or transesterification reactions between ethyl lactate and any hydroxy-compounds present in the media² producing heavy oligomers. [...]

Earlier patents already reported the application of reactive extraction to shift the esterification equilibrium and promote the yield in the ester product. [...]

In the present work, to overcome these shortcomings³ of the esterification of lactic acid, [the reaction was] evaluated in a biphasic solvent system consisting of a polar reactive phase, containing the esterification constituents lactic acid/ethanol/acid catalyst and an extractive phase, fatty acid methyl ester (biodiesel), in which the ethyl lactate has a greater solubility than in the reactive phase. This situation would permit to shift and to reach more rapidly the esterification equilibrium.

¹yield = rendement, ²media = milieu réactionnel, ³shortcomings = défauts

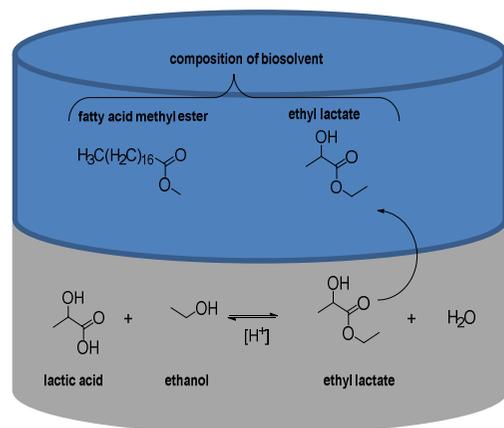
Réactif	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Densité	T _{eb} (°C) à P _{atm}	Prix
éthanol C ₂ H ₅ OH	46,07	0,789	79	7 € / L
acide lactique C ₃ H ₆ O ₃	90,08	1,25	122	26 € / 2,5 L
acide sulfurique H ₂ SO ₄ à 96 %	98,08	1,84	-	5,70 € / L
ester méthylique d'huile de colza	-	0,875	300-360	600 € / tonne
lactate d'éthyle C ₅ H ₁₀ O ₃	118,13	1,03	154	-

Puissance du chauffe-ballon : 150 W

Débit d'eau moyen dans un réfrigérant : 150 L/h

Tarif EDF de l'électricité : 0,1450 € / kWh

Prix moyen de l'eau : 3,98 € / m³

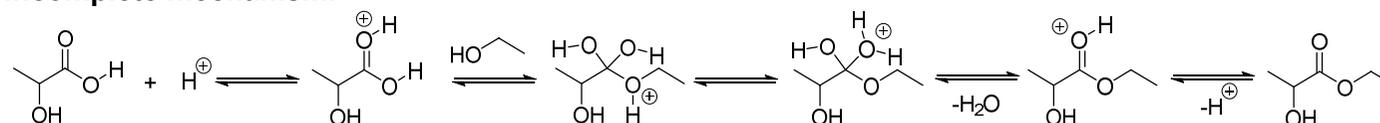


Experimental section :

The synthesis of ethyl lactate was carried out in Pyrex flask equipped with a condenser. The reaction solution was obtained by mixing 66.7 g of ethanol with 39.1 g of lactic acid (molar ratio of EtOH/lactic acid = 3.3). 0.33 g of 96% H₂SO₄ (6.46 mmol of H⁺) catalyst was added to the mixture solution. To perform the reaction in a biphasic liquid media, 24 g of methyl ester of rapeseed oil were added. The reaction mixture was stirred by means of a magnetic stirrer and heated at 80°C. After 2 h of reaction, biosolvent was isolated containing ethyl lactate in 75% yield.

Pure ethyl lactate could be obtained by distillation (time: 45 min).

Incomplete mechanism:



Chemistry and Art: Removal of Graffiti Ink from Paints Grounded in a Real-Life Scenario

Joan M. Esson,*[✉] Rachael Scott, and Carrigan J. Hayes

Department of Chemistry, Otterbein University, 1 South Grove Street, Westerville, Ohio 43081, United States

Supporting Information

ABSTRACT: An activity that brings together chemistry and art, incorporates a real-world incident, and asks students to consider concepts of solubility is described. The activity was inspired by the vandalism of a modern art painting with graffiti ink, and it has students (i) determine the solubility of the ink in solvents of various polarity; (ii) predict which solvents would remove the ink while preserving the underlying paints, made using various binders, via the concept of “like dissolves like”; and (iii) conduct an activity to prove or disprove their hypotheses. Students work in groups of two to four on this 3 h activity, which was originally designed as an undergraduate general chemistry laboratory but could be adapted to a high school chemistry classroom or outreach event.

THE ACTIVITY

Students are introduced to the vandalism of Rothko's *Black on Maroon* using clips from YouTube videos.^{16,17} Pertinent background information is provided with respect to the basic composition of a painting [canvas, primer, painting (containing pigment and binder), and varnish] and the fact that Rothko used varying techniques and materials, complicating the exploration of solvents that would remove ink from the painting. Thus, in their analysis, students are expected to study the effect of the ink on multiple types of paints. In this exercise, students work in groups of two to four to achieve four objectives. First, they explore the solubility of the graffiti ink in solvents of varying polarity. Second, they create three paints, using a common pigment (red iron oxide B) in each of three binders: casein, linseed oil, and gum Arabic.¹⁸ Third, they use their previous observations of the graffiti ink solubility, as well as their knowledge of the binder and solvent structural formulas, to predict which solvents will remove the graffiti ink from a painting without affecting the painting itself. Finally, they carry out an experiment to examine their predictions. A

student handout and instructor guide are available in the Supporting Information.

Due to time constraints, it is best if the students create the three paints and paint a strip of each type on watercolor paper before considering other aspects of the activity. While the paint samples dry (this process can be sped up with a hair dryer if desired), the students choose two solvents of various polarity and determine the solubility of the ink in these solvents. Thus, although students are told to determine the ink solubility, there is still some student choice in the procedure, which increases their ownership of the activity. Further, since each group investigates only two solvents, students must discuss results with their classmates to see the full scope of how different chemical structures affect polarity. Five different solvents and their chemical structures are provided to the students: water, benzyl alcohol, ethyl lactate, dimethyl sulfoxide (DMSO), and 1-octanol, most of which were included in the analysis by the Tate staff.¹³ (The solvents used by the Tate staff and employed in our exercise all have measurable dipole moments associated with them; to further explore the effect of solvent polarity, an instructor adapting this activity could also include a nonpolar solvent such as hexane.)

The students are then directed to paint the Molotow graffiti ink over their now-dried paint samples. While the ink is drying, students consider both the structure of the paint binders and their newfound knowledge of the graffiti ink's solubility in order to choose a solvent that will remove the ink without disturbing the painting. In their decision-making process, students discuss noncovalent interactions that would exist between various combinations of the ink, binder, and solvent, and determine which solvent is the best choice, based on the concept of “like dissolves like”. [Note that the same pigment is used in all paints to minimize the effect of pigment on the successful removal of the ink: that is, only the binders differ among the different paint samples. In our studies, different pigments were found to affect the results to some extent.] This provides another point at which the students are active decision-makers, increasing their ownership and engagement with the activity. Once the ink is dried, students then dip a cotton swab in their chosen solvents, rub it over the ink, and record their observations regarding ink removal and damage to the paint.

RESULTS

The Molotow graffiti ink is described by the manufacturer as being an alkyd material; therefore, students should find that it dissolves in octanol, DMSO, ethyl lactate, and benzyl alcohol, but not in water. They should then conclude that water is not a suitable solvent to remove the ink from the painting, but that the other solvents might be. For the oil paints (paints made with linseed oil binder), octanol, DMSO, benzyl alcohol, and ethyl lactate remove the ink but also remove some of the underlying paint. None of the available combinations appear

sufficient to remove only the ink from the oil paint in this activity. For the watercolor paints (paints made with gum Arabic binder), octanol, DMSO, and ethyl lactate are all able to remove the ink without damaging the paint. For the paints made with casein binder, only ethyl lactate is able to remove the ink without damaging the paint.