

POINT DE REPÈRE

► Danièle JARGOT, INRS,
Département Métrologie des polluants

LES DÉCAPANTS CHIMIQUES INDUSTRIELS

Une étude a été menée permettant d'établir une image de l'ensemble des produits utilisés pour le décapage industriel, par interrogation de la base de données ORFLA, des fabricants ou des fournisseurs et au travers d'analyses de laboratoires. Les décapants sont des formulations concentrées, plus ou moins complexes, contenant outre des solvants, des cires, des tensio-actifs, des épaississants, des acides et des inhibiteurs de corrosion, l'une ou l'autre des substances suivantes :

- du dichlorométhane (50 % des décapants pour peintures),
- de la soude ou de la potasse (25 % des décapants pour peintures sont des alcalins au pH > 13),
- des acides minéraux ou organiques : phosphorique, chlorhydrique, fluorhydrique, nitrique ou sulfurique (90 % des produits utilisés dans la métallurgie et 70 % des décapants pour fours).

Pour la plupart caustiques et corrosifs, ces produits peuvent être à l'origine d'irritations parfois sévères de la peau et des muqueuses respiratoires et oculaires mais il faut également tenir compte d'un risque d'inflammation dû aux hydrocarbures et aux produits oxygénés ainsi que de la nocivité et d'un effet cancérigène suspecté du dichlorométhane (classé R40).

Le décapage, qui consiste à remettre une surface à nu afin qu'elle puisse recevoir un nouveau revêtement ou fini (peinture, vernis, lasure...), peut se faire par voie mécanique (abrasion), thermique (air chaud ou flamme) ou chimique.

Les décapants chimiques sont essentiellement de deux types :

- ceux à base de solvants qui ramollissent le film de peinture ou de vernis en quelques minutes ou quelques heures, jusqu'à ce qu'il cloque et puisse être enlevé au grattoir, à la spatule, à la brosse ou par lavage à l'eau sous pression ;

- les acides et les bases fortes qui agissent plus lentement en décomposant la couche de peinture.

Les décapants à usage domestique semblent faire l'objet ces dernières années d'une amélioration dans le sens de la sécurité des utilisateurs et du respect de l'environnement, avec l'apparition de produits dits « sans solvant », « à base d'eau », « écologiques ». Par contre, les décapants industriels restent des produits très concentrés et agressifs, qui doivent répondre à des contraintes d'efficacité et de rapidité plus sévères et permettre de

résoudre des problèmes complexes dus aux finis à éliminer et aux matériaux à décaper.

Les décapants industriels peuvent être classés selon :

- la composition chimique (composants majoritaires) ;
- la classification chimique (neutre, alcalin ou acide) ;
- la méthode d'application (à la brosse, au pinceau, au rouleau, à la truelle, au pistolet, par trempage ou par coulée) ;

- la méthode d'élimination de la couche de fini (rinçage à l'eau, essuyage, séchage à l'air ou rinçage au solvant) ;

- la classification des risques (inflammables, corrosifs) ;

- et enfin l'utilisation (décapants pour peintures, encres, vernis, décapants pour fours ou décapants pour métallurgie et mécanique).

L'étude que nous avons menée a permis d'établir une image de l'ensemble des

produits présents sur le marché français par consultation de la base de données ORFILA, respectivement pour les trois catégories d'utilisation citées ci-dessus.

Les compositions détaillées ont été obtenues par interrogation de la base elle-même, des fabricants et des fournisseurs (Fiches de Données de Sécurité, documents techniques...) et/ou à partir de nos propres analyses de laboratoires.

LES TYPES DE FORMULATIONS

LES DÉCAPANTS POUR ENCRE, PEINTURES ET VERNIS

Sur un échantillonnage de 60 formulations

La moitié des produits sont des décapants à base de dichlorométhane

Le dichlorométhane assure en effet un décapage rapide car la petite taille de la molécule lui permet de bien pénétrer au travers des micro-pores du revêtement, d'atteindre et de relâcher la couche d'adhésion (liaisons chimiques) entre fini et substrat. Le revêtement cloqué peut alors être éliminé efficacement.

Dichlorométhane (CH₂Cl₂) 52 à 95 % de la formulation

Les produits à base de dichlorométhane contiennent également :

D'autres solvants

Le dichlorométhane seul n'a pas un pouvoir décapant suffisant. Un effet de synergie est apporté par le mélange avec au moins un autre solvant, qui donne à la formulation un pouvoir décapant bien supérieur à celui de chacun des solvants.

Composant	Concentration du composant dans le produit	Nombre de produits concernés
Méthanol	6 à 20 % de la formulation	1/3 des cas
Toluène (ou alcool + toluène)	3 à 15 %	1/3 des cas

Des co-solvants et diluants

D'autres co-solvants ou diluants sont également ajoutés pour améliorer l'efficacité de pelage ou diminuer le coût du produit sans nuire de façon significative à son efficacité.

Essentiellement des coupes d'hydrocarbures
Parfois (alcool + toluène)

Des retardateurs d'évaporation

Les meilleurs décapants sont donc des solvants à forte tension de vapeur qui auraient tendance à s'évaporer avant que le décapant n'ait eu le temps de pénétrer la couche de fini. D'où l'ajout de cires paraffiniques à bas point de fusion (46-57°C), qui forment un film sur la surface du décapant quand l'évaporation des solvants commence (et donc quand le mélange refroidit), et qui font barrière à cette évaporation. Certains esters sont également rajoutés pour renforcer l'efficacité de ce film-barrière.

Les décapants doivent être utilisés dans une gamme de

température optimale : entre 13 et 18°C .

Lorsque la température est inférieure à 13°C, la cire se solidifie complètement et le produit est moins efficace.

Si elle est supérieure à 18°C, la formation de la couche de cire est entravée. Et le dichlorométhane s'évapore trop vite, avant que la réaction ne se fasse avec la couche de peinture.

Composant	Concentration du composant dans le produit	Nombre de produits concernés
Cire paraffinique	0,5 à 1 % du produit	dans toutes les formulations à base de CH ₂ Cl ₂

Des tensio-actifs

Dans le but d'éliminer le décapant aussi bien que le film décapé, des tensio-actifs (compatibles avec les différents composants de la formulation) sont ajoutés dans les produits pour qu'ils puissent se rincer à l'eau.

Des tensio-actifs anioniques

[sulfonates d'alkylaryle] ou sels d'acides gras ou tensio-actifs non ioniques pour des applications spéciales	100 % des formulations à base de CH ₂ Cl ₂
---	--

Des activateurs

Les activateurs augmentent l'efficacité du décapage en réduisant la résistance des revêtements polymériques.

Ce sont, par exemple, des acides dont la présence est obligatoire quand il s'agit d'éliminer des résines polyuréthanes et époxydiques ou des bases fortes pour décaper les émaux et latex.

Composant	Concentration du composant dans le produit	Nombre de produits concernés
Acide formique ou sulfonique souvent en mélange avec du phénol Acide acétique ou chloroacétique Acide fluorhydrique	5 à 18 % du produit	2/3 des cas CH ₂ Cl ₂
Ammoniaque, potasse ou soude	5 %	
Ethanolamine	1 à 2 %	
Phénol	3 à 17 %	1/4 des cas

Des épaississants

Ce sont des polymères naturels ou artificiels, dispersés et gonflés par addition d'un solvant protonique ou ajustement du pH (et choisis pour ne pas être hydrolysés par l'acide ou la base présent(e) dans la formulation comme activateur).

Ils augmentent la viscosité du produit décapant, ce qui est tout particulièrement utile pour les surfaces verticales.

Hydroxypropylméthylcellulose	
Hydroxypropylcellulose	1/3 des cas
Hydroxyéthylcellulose	
Acide polyacrylique	
Résine acrylique	1 produit sur 30
Polymères du type Latex	
Sucres	

Des inhibiteurs de corrosion

Des phosphates (de triéthylammonium, par exemple), des oxydes de propylène ou de butylène, sont parfois incorporés pour assurer la stabilité du décapant dans son emballage ou protéger le substrat dans le cas des formulations acides utilisées sur des métaux non ferreux.

De l'eau et des colorants

L'eau peut être présente à raison de quelques % dans la formulation.

25 % sont des décapants alcalins (pH > 13) utilisés à chaud

Ces produits, à base de potasse ou de soude, sont des solutions aqueuses dans la moitié des cas (9/17), sinon des poudres ou des pâtes, utilisées essentiellement dans le bâtiment.

La composition habituelle de ces décapants est la suivante :

Potasse ou Soude	Teneur 20 à 40 % 7 à quasi 100 %	
Hydrocarbures		
N-méthylpyrrolidone		
Des phosphates, un colorant, un tensio-actif		
Des sels de sodium (métasilicate, carbonate, gluconate, alkylsulfate, lignosulfate) qui assurent une alcalinité adéquate au produit		
Un activateur : phénol ou mono-, di-, ou tri-éthanolamine	1 à 20 % dans le produit	30 % d'entre eux
Un autre solvant : éther de glycol tel que l'éthoxyéthoxyéthanol (jusqu'à 12 % dans le produit), méthanol (jusqu'à 73 % dans le produit) ou alcool furfurylique (32 %)		
Un tensio-actif		pour 25 % d'entre eux
Un épaississant sous forme de cellulose ou de gomme xanthane pour que le produit soit applicable au pinceau, au rouleau ou vaporisé.		dans 17 % des cas

Les autres produits sont des décapants d'origine pétrolière, des solvants oxygénés ou des mélanges de solvants.

Deux exemples de mélanges d'origine pétrolière :

- Xylène (44%), toluène (17%), éthylglycol, acétates de butyle et d'éthyle,
- Méthyléthylcétone, toluène et co-solvant, utilisés dans le cas des revêtements anciens, plus faciles à éliminer.

Des solutions aqueuses acides :

- Eau + alcool benzylique (20 %), anisole (25 %), acétate d'amyle (10 %), acide formique (5 %) pour un pH = 2

Ou basiques :

- Eau + alcool benzylique (40 %), methylbenzotriazole, tétrapropylbenzène, ammoniacque et borate de diéthanolamine → pH = 12

Des solvants oxygénés ou des mélanges de solvants :

- Diméthylsulfoxyde ou DMSO (26,5 %) → pH = 13 ou Méthyléthylcétone (40 %) → pH = 13 ou Triéthanolamine (5 %)
- N-méthylpyrrolidone (40 à 50 %)+ co-solvant (gamma-butyrolactone ou hydrocarbure, diluant moins cher)
- DBE (esters di-basiques : succinate, glutarate et adipate de diméthyle)

La N-méthylpyrrolidone et les esters dibasiques assurent un décapage beaucoup moins rapide : plusieurs heures, voire 24 heures sont nécessaires pour obtenir un bon résultat.

Avec toujours, l'ajout d'un co-solvant (alcool ou xylène), parfois d'un épaississant (cellulose), d'un activateur (soude ou amine), d'un inhibiteur de corrosion, d'un retardateur d'évaporation (d'efficacité plus limitée car les cires paraffiniques sont très solubles dans les solvants pétroliers), d'agents mouillants en présence d'un tensio-actif (pour que le décapant soit lavable à l'eau).

LES DÉCAPANTS POUR LA MÉTALLURGIE ET LA MÉCANIQUE

Sur un échantillonnage de 50 formulations

Il s'agit là de traitement de surface avec des produits qui, en plus d'être décapants, sont des décontaminants, passivants, décalaminants (38 formulations / 50).

Utilisés pour enlever les dépôts de tartre, de matières organiques (industrie alimentaire), d'oxydes métalliques (fer, cuivre...), nettoyer l'aluminium (qui supporte moins bien les solutions alcalines) et l'acier inoxydable.

Ce sont à 90 % des acides minéraux ou organiques

en mélange avec de l'eau, des alcools, du fluorure ou du nitrate de magnésium, du phosphate et de l'oxyde de zinc, du bifluorure d'ammonium, du sulfate de baryum et/ou des tensio-actifs et des inhibiteurs de corrosion.

Composant	Concentration du composant dans le produit	Nombre de produits concernés
Acide nitrique HNO ₃	15 à 96 %	45 sur 50
Acide phosphorique H ₃ PO ₄		
Acide fluorhydrique HF		
Acide chlorhydrique HCl		
Autres acides organiques (sulfamique, acétique, formique) pH < 7		

Selon les cas, les autres types de formulation sont constitués de :

- dibutylthiourée,
- un mélange de sulfate ferrique (50 %) et d'hydrogénosulfate, nitrate et fluorosilicate (3 %) de sodium,
- un mélange de solvants pétroliers :
 - hydrocarbures naphta (80 %) et huile minérale (13 %),
 - distillat de pétrole (60 %) et huile minérale (33 %),
- des mélanges alcalins (utilisés parfois en bains de sels fondus pour le décapage des métaux ferreux) :
 - potasse (22 %) et méthanol (74 %),
 - soude (83 %), gluconate et alcool,
 - potasse (5 %), eau (86 %), phosphinate, polyphosphate et sulfite de sodium,
- un mélange de solvants :
 - CH₂Cl₂ (87 %), méthanol (5 %), huile.

LES DÉCAPANTS POUR LES FOURS ET FOURNEAUX

Sur un échantillonnage de 50 formulations

Ce sont dans 70 % des cas, des décapants acides au pH < 2 (souvent < 1) à base d'acide phosphorique, chlorhydrique ou sulfurique.

Composant	Concentration du composant dans le produit	Nombre de produits concernés
H ₃ PO ₄ (en mélange avec 15 % de HNO ₃ dans 1 cas sur 35 4 à 72 % de HCl dans 7 cas 4,6 à 30 % de H ₂ SO ₄ dans 5 cas 5 % d'acide citrique dans 1 cas)	3 à 99 %	22/35
HCl (dont 7 cas avec H ₃ PO ₄ , 1 avec HF et 1 avec H ₂ SO ₄)	4,3 à 80 %	16/35
H ₂ SO ₄ (dont 5 cas avec H ₃ PO ₄ et 1 avec HCl)	4,6 à 96 %	8/35
HF + HNO ₃	HF 4,9 % HNO ₃ 28 à 30 %	2/35
HF + HCl	HF 5,3 % HCl 45 %	1/35

La formulation d'un décapant acide pour fours et fourneaux comprend également :

- un alcool ou un glycol,
- un tensio-actif,
- plus rarement, un activateur (acide oléique ou éthanolamine),
- de l'eau (1 à 85 %),
- et parfois un inhibiteur de corrosion et un colorant.

Les autres produits sont des formulations alcalines à base de soude ou de potasse, au pH ≥ 13.

Composant	Concentration du composant dans le produit	Nombre de produits concernés
Potasse (KOH)	3 à 50 %	7/15 dont 3 mélanges avec NaOH
Soude (NaOH)	5 à 39 %	10/15 dont 3 mélanges avec KOH

Ils contiennent également un colorant, un tensio-actif, des sels de sodium (métasilicate, carbonate, gluconate, sulfate, propionate), environ 1 % d'éthanolamine comme activateur, un autre solvant (jusqu'à 8 % d'un glycol ou d'un éther de glycol), un tensio-actif, un épaississant sous forme d'un sucre ou de gomme xanthane et de l'eau (entre 47 et 90 % de la formulation).

LES RISQUES POTENTIELS

Un risque d'exposition par inhalation et par voie cutanée existe pour ce type de produits.

Le **dichlorométhane** est en effet un produit nocif et irritant dont l'inhalation peut provoquer une dépression du système nerveux central avec des atteintes pulmonaires, cardiaques, rénales, hépatiques. Des irritations cutanées sont observées après un contact prolongé avec le solvant.

Il est classé R40 car des effets cancérogènes sont suspectés (mais les preuves sont insuffisantes et les données récentes ne semblent pas susceptibles de remettre en question sa classification comme cancérogène de catégorie 3). Par contre, une directive européenne, visant à en limiter l'emploi, est en préparation.

Les projections cutanées provoquent rapidement une douleur, et **des brûlures peuvent survenir en cas de contact avec les décapants contenant des cires qui diminuent la volatilité du dichlorométhane.**

Les projections oculaires provoquent des lésions superficielles de la cornée.

Les **acides** sont des caustiques puissants dont l'exposition à des aérosols ou vapeurs provoquent immédiatement une irritation intense puis des lésions des muqueuses oculaires et respiratoires (larmolements, toux, douleurs thoraciques, dyspnée...). La survenue d'un œdème pulmonaire est à craindre après une phase de rémission transitoire (lésions du poumon).

Des projections oculaires et cutanées produisent :

- des lésions locales sévères si une décontamination n'est pas rapidement réalisée (avec du gel au gluconate de calcium pour l'acide fluorhydrique),
- des brûlures dont la gravité dépend du temps de contact (pour l'acide phosphorique).

Erosions dentaires et bronchites chroniques sont évoquées en cas d'exposition aux acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique.

Les **substances alcalines** sont également corrosives et caustiques pour la peau et les muqueuses.

L'exposition à leurs aérosols est responsable d'une irritation intense puis de lésions des muqueuses oculaires et des voies respiratoires.

Les projections oculaires et cutanées peuvent être responsables de lésions profondes et extensives si une décontamination par un **lavage abondant à l'eau** (même en l'absence de douleur locale car la sensation de brûlure est toujours retardée de quelques minutes) n'est pas rapidement réalisée. Les atteintes oculaires peuvent être particulièrement graves (de l'ulcération jusqu'aux séquelles invalidantes).

Les **hydrocarbures et solvants oxygénés** sont des liquides inflammables qui peuvent également entraîner des irritations cutanées par contact prolongé et ont, comme tous les solvants, un effet dépressif sur le système nerveux central.

Des cas rares d'allergies du type dermatoses de contact aéroportées ont été signalés pour les **autres solvants (la dibutylthiourée, en particulier).**

QUELLES MESURES DE PRÉVENTION ADOPTER ?

1°) La substitution des décapants dangereux par le décapage mécanique (à l'aide de sable, de noyaux d'abricots, d'amidon ou de mouture de pain), le décapage thermique, le procédé cryogénique par projection de carboglace ou l'utilisation de solvants alternatifs : oxygénés (phosphate de triéthyle en solution aqueuse, esters dibasiques : adipate, glutarate et succinate de diméthyle...), les hydrocarbures à haut point d'ébullition, quand cela est techniquement possible ou le dioxyde de carbone (CO₂) en phase supercritique.

Mais en dehors du fait que la substitution peut impliquer des changements dans les méthodes de travail auxquels les utilisateurs ne seraient pas préparés (notamment une durée plus longue d'application des nouveaux solvants par rapport à ceux utilisés jusqu'ici), le risque existe également d'introduire une exposition à des produits aux effets toxicologiques moins étudiés que ceux du dichlorométhane... Comme, par exemple, les co-solvants du type gamma-butyrolactone, moins volatils que le dichlorométhane mais dont les effets ne sont pas encore suffisamment connus pour que l'on puisse se soustraire aux mesures de précaution.

À défaut de substitution :

2°) Une révision des pratiques de travail peut réduire de façon significative l'exposition :

- instruire tout d'abord le personnel des risques présentés par les produits, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident ;
- couvrir les baignoires en dehors des périodes d'utilisation ;
- si le bain de décapage est chauffé, diminuer la température pour limiter l'évaporation des solvants ;
- privilégier le travail automatisé en faisant effectuer en appareil clos (équipé d'un système de condensation) toutes les opérations industrielles qui s'y prêtent : remplissage du bain, distribution du décapant sur les pièces... pour que l'opérateur n'ait pas à manipuler les pièces au cours du décapage.
- concevoir le poste de décapage de façon à limiter autant que possible la distance entre le bain et la suite du process (installation de leviers mécaniques, supports de pièces...) ;
- mettre à la disposition des opérateurs des outils anti-coulures et à long manche (pour travailler dans le bain sans s'en approcher de trop près) ;
- s'assurer qu'une seule personne travaille près du bain pour éviter que l'atmosphère ne soit trop perturbée, ce qui favorise la volatilisation des solvants (mais un autre salarié restera toujours à proximité pour porter assistance en cas de besoin) ;
- organiser le travail de façon à ce qu'un opérateur ne réalise pas toujours la même étape du process, afin de ne pas privilégier un type d'exposition ;

3°) La protection collective comprendra un stockage minimal de produit décapant dans l'atelier, des récipients bien fermés ainsi qu'une bonne ventilation générale des locaux et une aspiration localisée, obligatoire pour les baignoires. Celle-ci devra être bien dimensionnée par rapport à la ventilation mécanique assurant l'entrée d'air frais et la position des opérateurs.

Minimiser l'exposition respiratoire dans les locaux de travail par le contrôle et le respect des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

Ne pas négliger le risque de libération d'acide chlorhydrique,

corrosif et de phosgène, très toxique, à des températures supérieures à 120°C et en présence d'UV (cas d'un poste de soudage à proximité).

Les décapants à base de dichlorométhane ne doivent pas être utilisés dans des ateliers en présence d'une flamme ou autre source de chaleur (brûleurs à kérosène...).

Prévoir que les solvants, produits oxygénés et pétroliers soient utilisés dans des ateliers et avec du matériel conforme à la réglementation en matière d'atmosphères explosives.

Dans le cas des baignoires de décapage, il faudra par ailleurs créer une zone séparée et ventilée pour le séchage des pièces décapées.

4°) Et enfin, les protections individuelles permettront d'éviter le contact des produits avec la peau et les yeux :

- des lunettes, combinaisons, gants (par exemple en alcool polyvinyle ou en laminé de polyéthylène pour le dichlorométhane, en caoutchouc butyle pour les acides forts et la N-méthylpyrrolidone qui passe très facilement la barrière cutanée) ;
- un appareil de protection respiratoire (pour produits chimiques organiques) pour les travaux exceptionnels de courte durée : masque complet EN 136 à cartouche AX pour le dichlorométhane.

Pour en savoir plus en quelques clics sur le site

<http://www.inrs.fr> :

- Dichlorométhane : prudence ! (Actualité)
- Évolution de la classification de la N-méthylpyrrolidone (NMP) (Actualité)
- Les hydrocarbures halogénés (ED 4223)
- Des gants contre les risques chimiques (Fiche pratique de sécurité ED112)
- Les fiches toxicologiques suivantes :
Dichlorométhane (FT n°34), Acide formique (FT n°149), Acide phosphorique (FT n°37), Acide nitrique (FT n°9), Chlorure d'hydrogène et solutions aqueuses (FT n°13), Fluorure d'hydrogène (FT n°6), Hydroxyde de potassium et solutions aqueuses (FT n°35), Hydroxyde de sodium et solutions aqueuses (FT n°20), Solvants naphta et solvants aromatiques (FT n°106)...
- Les fiches de méthodes de prélèvement et d'analyse du recueil METROPOL. Métrologie des polluants (disponible aussi en CD-Rom).
- Les solvants organiques (ED 4220)
- Série de fiches solvants (ED 4221 à 4229)
- Cuves de traitement de surface (ED 651)
- Quels vêtements de protection contre les risques chimiques ? (ED 117)

BIBLIOGRAPHIE

[1] La substitution des solvants par les esters d'acides dicarboxyliques (DBE) : Adipate diméthyle, Glutarate diméthyle, Succinate diméthyle. *BILANS DE CONNAISSANCE* Rapport B-056, Denis Bégin, Michel Gérin, IRSST Institut de recherche en santé et sécurité du travail du Québec, Juin 1999.

[2] Décapage chimique des façades : un risque non maîtrisé. *Cahiers des comités de prévention du bâtiment et des travaux publics*, n°1, 1996, pp16-21.

[3] Occupational airborne allergic contact dermatitis from dibutylthiourea. *Contact dermatitis*, Danemark, vol. 38, n°6, juin 1988, pp 347-348.

[4] Health risks during furniture stripping using chloromethane (DCM). *HSE Information Sheet. Woodworking Sheet 19* (Revised). Health and Safety Executive, 2000, 4 p.

[5] Paint (Finish removers). KIRK-OTTMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., Vol. 17, New-York, John Wiley and sons, 1992, pp 1069-1082.

[6] François BURGER, Joël BLOMET, Laurence MATHIEU. La magie des solvants Principes Toxicologie Risque écologique Solutions alternatives. *Editions PREVOR* Valmondois France, 1998.