



UNIVERSITÉ DE LILLE
Faculté Ingénierie et Management de la Santé
(ILIS)
Master 2 QEST Option Toxicologie



Mémoire de fin d'études de la 2^{ème} année de Master
Présenté et soutenu publiquement le 9 octobre 2018 par
Mme LIPARI FORNACIARI Eleonora

ÉVALUATION DES RISQUES CHIMIQUES LIÉS AUX IMPRIMANTES 3D EN MILIEU PROFESSIONNEL

Année universitaire 2017-2018

Composition du jury

Président du jury : Monsieur le Doyen, Franck-Olivier DENAYER

Directeur de mémoire : Monsieur le Professeur, Guillaume GARÇON, Toxicologue

Membre extérieur : Madame Anne-Sophie BONNET, Toxicologue

Faculté d'Ingénierie et Management de la Santé - ILIS
42, rue Ambroise Paré
59120 LOOS

SOMMAIRE

1 Introduction.....	1
2 État de l'art sur l'impression 3D.....	6
3 Méthodologie.....	21
4 Résultats et discussion.....	42
5 Conclusions et perspectives.....	58
GLOSSAIRE.....	65

1 INTRODUCTION

La fabrication additive est à la base des technologies d'impression 3D. Parmi les différentes techniques de fabrication, la *Fused Deposition Modeling* (FDM) a connu un développement majeur grâce à sa simplicité et son faible coût. Les imprimantes 3D FDM, de types différents selon le producteur, ont généralement des dimensions facilement gérables, ce qui permet aux entreprises de multiplier leur nombre en vue d'une production plus importante. Dans les milieux de travail souvent le procédé d'impression 3D n'est pas perçu comme un risque potentiel. Un encadrement de cette technologie et de ses implications devient de plus en plus une nécessité. Dans le domaine de l'impression 3D, les acteurs demandent des normes uniformément approuvées qui n'ont pas encore été élaborées. En attendant, dans cette rédaction, nous essayons d'identifier les phases les plus exposantes de l'impression 3D en considérant uniquement le risque chimique. Le but est de structurer une démarche adéquate de réduction de ce risque.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante : en premier lieu, nous découvrons la fabrication additive et la multiplicité de ses applications. Ensuite, la technologie de « Fusion Deposition Modeling » (ou modelage par dépôt de matière fondue), dite FDM, est explorée en détails en analysant les facteurs pouvant représenter un danger pour la santé en milieu de travail.

La partie centrale de ce mémoire nous fournit une vue d'ensemble de la problématique. Les études de la littérature sont d'abord mises en avant : le chapitre 3 porte sur l'analyse de certains articles présents à ce jour sur l'impression 3D FDM et les dangers associés. Le cadre de nos connaissances est complété ensuite par une étude de terrain. La synthèse de tous ces résultats nous a aidé dans la démarche de caractérisation des risques que nous avons poursuivi dans trois entreprises locales. Nous présentons nos observations ainsi que nos préconisations de prévention.

Globalement, les résultats de cette recherche nous ont permis d'élaborer une proposition de protocole pour l'évaluation du risque chimique du procédé FDM. Enfin, nous avons formulé un plan d'action pouvant aider les entreprises dans leur démarche de prévention afin de sauvegarder la santé de leurs salariés. Nos propositions, d'évaluation et de prévention du risque, ne prétendent pas être exhaustives, mais elles pourraient représenter un point de départ pour les équipes de santé au travail qui se trouvent face à cette technologie en plein essor en entreprise.

1.1 LA FABRICATION ADDITIVE: GÉNÉRALITÉS

L'impression 3D se base sur le principe de la « *fabrication additive* », terme général utilisé pour désigner « les technologies qui, sur la base d'une représentation géométrique, créent des objets physiques par ajout successif de matériau » (ISO/ASTM, 2015).

Le procédé peut être résumé en deux étapes : dans un premier temps, l'utilisateur conçoit la forme géométrique de l'objet tel quel à l'aide d'un logiciel de *Conception Assistée par Ordinateur (CAO)* ; ensuite, le fichier généré par le logiciel est envoyé à une machine de fabrication additive pour la construction de l'objet qui se déroule par superposition de couches de matériau thermoplastique.

Le premier brevet de fabrication additive a été déposé il y a 30 ans (Guimon, 2013). Depuis, le domaine est en constante évolution : les différentes techniques utilisées, l'amélioration des logiciels et des procédés, le développement des machines, la diversité des matériaux utilisables ont permis un essor de la fabrication additive jusqu'à l'apparition de modèles grand public, ce qui facilite la diffusion de la fabrication individualisée face à la production de masse. Désormais, il existe des bases de données de modèles géométriques en 3D que l'utilisateur peut télécharger pour les imprimer ou personnaliser, sur des sites comme par exemple Cults 3D¹, Pinshape² et Thingiverse³.

Le nombre croissant de brevets déposés⁴ démontre que cette nouvelle technologie est en plein essor. Elle a changé profondément le monde de la production, à tel point que certains parlent déjà d'une nouvelle révolution industrielle.

La fabrication additive trouve désormais son application dans plusieurs domaines, de la construction de bâtiments jusqu'à la fabrication d'objets de petite taille comme les couronnes dentaires. Selon leurs exigences de production et leurs possibilités d'investissement, certaines entreprises s'ouvrent de plus en plus aux *imprimantes industrielles* de grand gabarit et ayant une capacité de production importante en termes de vitesse et quantité de pièces produites. En revanche, les particuliers s'intéressent davantage à des machines de petite taille dites *grand public*. Malgré la baisse constante du prix de ces machines, leur utilisation nécessite encore un investissement important en coûts et compétences (installation, modélisation géométrique 3D, réalisation, etc.), ce qui constitue une barrière pour la diffusion de cette nouvelle technologie et le

1 <https://cults3d.com/en>

2 <https://pinshape.com/>

3 <https://www.thingiverse.com/>

4 <https://www.3dnatives.com/bataille-brevets-limpression-3d-commencer/> (consulté le 25/07/2018)

développement de projets individuels. Afin de surmonter cet obstacle, les *Fab-Labs* ont été créés. Il s'agit d'ateliers équipés d'imprimantes 3D qui proposent un accompagnement à la réalisation des projets des particuliers.

1.1.1 FAB LABS

Un Fab Lab (contraction de l'anglais « *fabrication laboratory* » ou « laboratoire de fabrication ») est un lieu où le public peut disposer d'une panoplie d'outils, notamment des machines-outils pilotées par ordinateur, pour la conception et la réalisation d'objets. La notion de Fab Lab est née aux États-Unis à la fin des années '90 au sein du Massachusetts Institute of Technology (MIT). Dès lors, le Fab Lab devient une appellation certifiée : il doit répondre aux conditions de la charte des Fab Labs, mise en place par le MIT.

La caractéristique principale des Fab Labs est leur « ouverture » et le partage libre d'espaces, de machines, de compétences et de savoirs. Les Fab Labs attirent différents types d'utilisateurs provenant de tranches d'âge et de métiers différents : ils s'adressent aux personnes créatives qui veulent passer plus facilement de la phase de conception à la phase de prototypage, afin de réaliser leurs objets le plus rapidement possible. Grâce aux Fab Labs des rencontres, des échanges et collaborations s'instaurent, ce qui permet de créer des objets uniques, mais aussi d'en transformer ou d'en réparer d'autres.

Dans certaines entreprises, les Fab Labs sont introduits pour stimuler la culture d'innovation chez les salariés. Pour ce faire, métiers et services différents sont encouragés à entrer en relation en dehors du cadre des tâches habituelles afin de révéler des compétences ou des « bonnes idées » utiles à l'entreprise. Cela permet à celle-ci d'anticiper les changements induits par l'impression 3D à différents niveaux. Facilité pour les salariés dans l'entreprise, l'accès aux Fab Labs est progressivement rendu possible pour toutes les communautés de concepteurs comme chercheurs de laboratoire, clients, designers ou parfois « *Makers* » (ou « *créateurs* »). Dans ce cas, l'accès se fait préalablement par les communautés en ligne auxquelles les projets sont soumis pour une évaluation en amont.

1.1.2 SECTEURS D'ACTIVITÉ CONCERNÉS

Le grand succès de cette technologie a eu un impact important dans le monde du travail. Selon une enquête récente menée par la plateforme Joblift⁵, les offres d'emploi dans le secteur des technologies d'impression 3D en France auraient plus que doublé entre 2016 et 2017 avec une croissance mensuelle de 12 %.

Les secteurs qui ont rapidement profité de cette technologie sont : la fonderie (fabrication de

⁵ <https://www.3dnatives.com/impression-3d-en-france-29032018/> (consulté le 25/07/2018)

moules, noyaux, etc) suivie par l'aéronautique (composants, drones, pièce de réparation), l'automobile, la joaillerie, la médecine (prothèses personnalisées, dispositifs médicaux, implants dentaires, couronnes), l'architecture (construction, habitat). Sur une échelle plus commerciale, la création de produits par la fabrication additive et leur mise sur le marché sont de plus en plus fréquents : les équipements sportifs (semelles et chaussures) et les biens de consommation comme les coques de smartphones, la vaisselle et d'autres encore en cours de développement en sont des exemples.

Le grand succès de la fabrication additive auprès des entreprises est dû à plusieurs facteurs :

- Le coût de production par unité est presque constant, donc l'impression 3D est plus rentable pour les petites séries.
- Le « prototypage rapide » : possibilité de passer facilement de la conception de l'objet à sa réalisation, ce qui permet de produire rapidement plusieurs prototypes avant la commercialisation de l'objet fini.
- Une grande flexibilité de conception et de réalisation qui permet de produire des objets d'une grande complexité géométrique, ce qui est impensable avec les techniques traditionnelles de production.
- La possibilité pour le client de personnaliser la commande.

Chez les professionnels, ces machines sont présentes toujours plus fréquemment, soit comme base de l'activité d'entreprise soit comme procédé complémentaire qui aide la production (fabrication des pièces détachées). L'intégration de l'impression 3D dans les milieux de travail peut prendre nombreuses configurations : présence des imprimantes 3D en nombre et qualité différents ; installation dans des espaces dédiés ou parmi les autres activités de l'entreprise ; production journalière ou ponctuelle ; Fab Labs d'entreprise. Les scénarios sont nombreux et variés, ce qui complique la rédaction de procédures générales d'évaluation des risques sur le terrain, comme nous le verrons dans la section 3.2.

1.2 QUELS DANGERS POUR LA FABRICATION ADDITIVE ?

Comme pour toutes nouvelles technologies, lors d'une diffusion à grande échelle, il faut prendre en compte les dangers qu'elles génèrent et permettre une réduction maximale des risques éventuellement associés. En général, les principaux risques liés à la fabrication additive sont :

- l'exposition aux produits chimiques dangereux,
- le risque d'incendie et d'explosion dans le cas d'utilisation de poudres,
- les risques liés aux lasers, aux lampes UV ou aux faisceaux d'électrons.

Ce mémoire porte uniquement sur le risque chimique.

Les produits chimiques sont présents à différents niveaux de la fabrication additive : de la production avec des filaments (polymères thermoplastiques), des poudres (métalliques ou minérales), des additifs et des liants, aux étapes post-production avec le traitement, la finition et le nettoyage des pièces.

1.3 OBJECTIFS DE CE MÉMOIRE

Les connaissances dans le domaine de l'impression 3D en milieu professionnel sont encore lacunaires. Par conséquent, nous jugeons utile d'approfondir l'étude des questions de sécurité pour sauvegarder la santé humaine. Notre objectif général est d'élaborer un protocole d'évaluation des risques liés à une exposition aux imprimantes 3D en milieu professionnel et de préconiser les conseils de prévention les plus adaptés. Cela dans le but d'aider les équipes de santé au travail dans leur démarche de réduction des risques au sein des entreprises.

Dans ce mémoire, la technologie FDM représente notre cible, étant la plus populaire dans les milieux de travail. D'après les données de la littérature, il est reconnu que pendant l'impression 3D avec les machines FDM des polluants comme les Composés Organiques Volatils (COV) et les Particules UltraFines (PUF) sont émis. L'objectif spécifique de notre travail porte principalement sur la caractérisation des dangers (et éventuellement des risques) liés aux émissions générées principalement par deux types de matériaux thermoplastiques, l'Acide Polylactique (PLA) et l'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS). Ils sont largement répandus parmi les utilisateurs de la technique FDM et ont fait l'objet de la plupart des études existantes à ce jour dans la littérature. Ces études nous ont permis de recueillir un grand nombre d'informations pour atteindre notre objectif principal.

2 ÉTAT DE L'ART SUR L'IMPRESSION 3D

Comme évoqué dans le chapitre précédent, le terme « fabrication additive » indique, de façon générale, la superposition des couches de matières avec une imprimante 3D selon les coordonnées transmises par un fichier 3D.

En général, les éléments nécessaires à l'impression 3D sont une imprimante 3D, un consommable (filament, poudre), un ordinateur, un fichier 3D, et un logiciel pour transmettre les indications à l'imprimante.

Néanmoins, même si le principe de base reste le même, l'impression 3D est un procédé fonctionnant de manières multiples et variées.

2.1 TYPES DE FABRICATION ADDITIVE

Les sept technologies d'impression 3D par fabrication additive, actuellement connues, sont décrites dans la norme ISO NF 17296 publiée en janvier 2015. Elles diffèrent par la manière dont sont déposées et traitées les couches, ainsi que par le type de matériau utilisé.

1. Fused Deposition Modeling (FDM), dite aussi « modelage par dépôt de matière fondue » : fusion et extrusion d'un filament de polymère thermoplastique à travers une tête mobile (extrudeur+buse) réchauffée ; la forme est obtenue en superposant les couches de matériau sur un plateau qui bouge suivant les directives de l'ordinateur (Conception Assistée par Ordinateur, CAO).
2. Stéréolithographie Apparatus (SLA) : solidification d'un liquide photosensible (résine) contenu dans un réservoir par le biais d'un rayon laser ultraviolet dirigé vers la zone d'impression. Une fois terminé, l'objet est relevé du réservoir, rincé avec un solvant liquide pour le débarrasser de l'excès de résine et enfin cuit dans un four à ultraviolet (four de polymérisation) pour durcir la matière plastique supplémentaire. Les objets fabriqués selon la stéréolithographie ont généralement une bonne qualité de finition.
3. Digital Light Processing (DLP) : procédé très similaire au SLA ; il diffère par l'utilisation d'une lampe UV à la place d'un rayon laser UV pour solidifier une résine polymère. Les têtes d'impression envoient de fines gouttelettes de résine photopolymère (comme le ferait une imprimante à jet d'encre) pour former une première couche. Après la fixation de la forme d'une première couche par la lampe UV attachée aux têtes d'impression, le plateau d'impression

descend de la hauteur d'une couche d'impression et une nouvelle couche est ajoutée de la même façon. Le procédé se renouvelle jusqu'à ce que l'objet soit complètement imprimé.

4. Selective Laser Sintering (SLS) : frittage sélectif de certaines parties d'une couche mince d'un matériau poudreux à l'aide d'un laser ou d'un faisceau d'électrons. Les particules de poudre sous l'effet de la chaleur fondent et puis fusionnent. Une nouvelle couche de poudre fine est ensuite étalée et à nouveau durcie par le laser puis reliée à la première. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la pièce soit finie ; ensuite l'objet est brossé puis sablé ou poncé à la main pour les finitions. Le polyamide est le matériau le plus souvent utilisé pour ce type d'impression.
5. Direct Metal Laser Sintering (DMLS) : basée sur le même principe que la technique précédente ; projection et fusion d'une poudre métallique dans le flux d'énergie d'un laser. Ce procédé permet de réaliser des objets en métal en fusionnant une poudre de fines particules métalliques. Presque tous les métaux peuvent être utilisés, cela va du cobalt au titane en passant par l'acier et des alliages. Généralement, les pièces obtenues avec ce procédé demandent davantage de finitions (ponçage, peinture, vernis, etc.) que le SLA du fait de son rendu un peu granuleux.
6. Fabrication additive par projection de liant (Multi Jet Fusion): un agent liant est projeté sur une couche fine de poudre (souvent polyamide) afin de fusionner les particules sur le plateau. Un second agent liant est déposé pour créer les détails. La couche de matériau ainsi traitée est chauffée pour faire réagir les liants et le matériau. Une seconde couche de poudre est déposée et ainsi de suite jusqu'à la création de la pièce. L'excès de poudre est enlevé à la fin par brossage ou sablage, une fois que la pièce est retirée du plateau. Les avantages de cette technique sont la rapidité de production et la possibilité de réaliser des pièces très complexes.
7. Stratification : formation de l'objet par superposition des feuilles de matière liées entre elles par ultrason, dans le cas de feuillets métalliques ou par liant, dans le cas de papiers encollés. Dès qu'une feuille est liée, elle est ensuite découpée grâce à un dispositif contrôlé par ordinateur afin de représenter la forme 3D. Ce procédé demeure cependant assez nouveau et très peu répandu.

L'usage auquel le produit est destiné conditionne souvent le procédé utilisé pour sa fabrication. Dans ce chapitre, nous verrons en détail l'impression par dépôt de matière fondue. En effet, les imprimantes 3D retrouvées le plus souvent dans les entreprises, les Fab Labs, les bureaux, les écoles ou chez les particuliers utilisent la technologie FDM (*Fused Deposition Modeling*), la méthode de fabrication additive la plus simple et économique à mettre en place. Les produits

obtenus répondent très bien aux exigences de résistance et de flexibilité recherchées actuellement sur le marché.

2.1.1 DESCRIPTION DE LA TECHNOLOGIE FDM

Cette méthode consiste à donner forme à l'objet en superposant plusieurs couches de matériau thermoplastique fondu (moyennement à 200°C), qui se présente au début sous forme de filament solide. Le filament est chargé sur la machine et dirigé vers l'extrudeur qui, à travers un moteur d'entraînement, le fait avancer ou reculer selon les besoins (Figure 1).

Comme illustré dans la Figure 2, le filament est mis en pression dans l'extrudeur, fondu et forcé à travers une buse d'extrusion mobile préalablement chauffée à des températures qui peuvent aller de 180°C à 265°C. Une fois déposé sur le plateau, mobile dans les trois directions de l'espace, le matériau

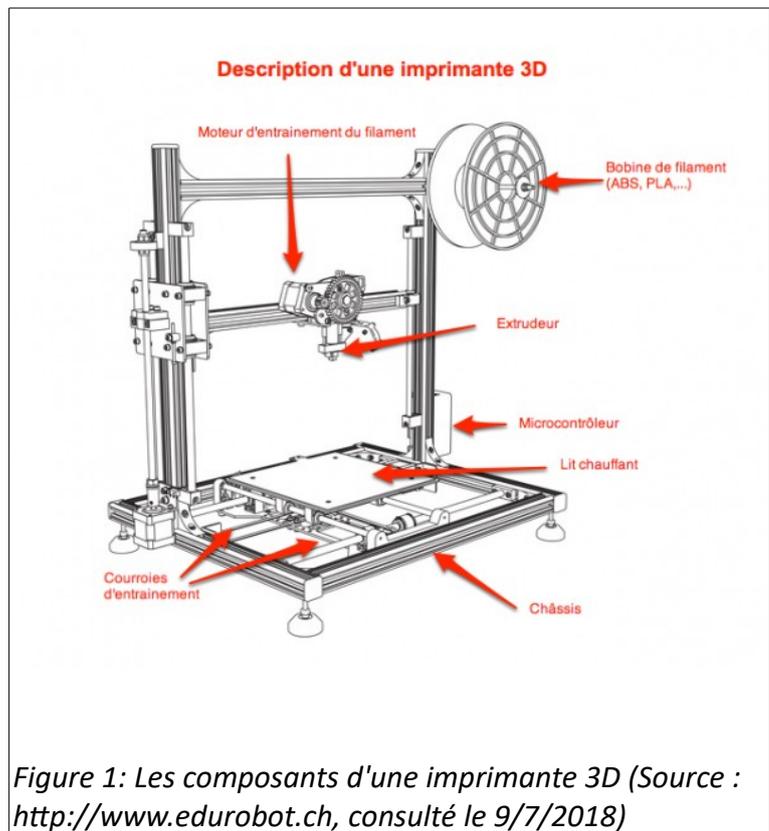
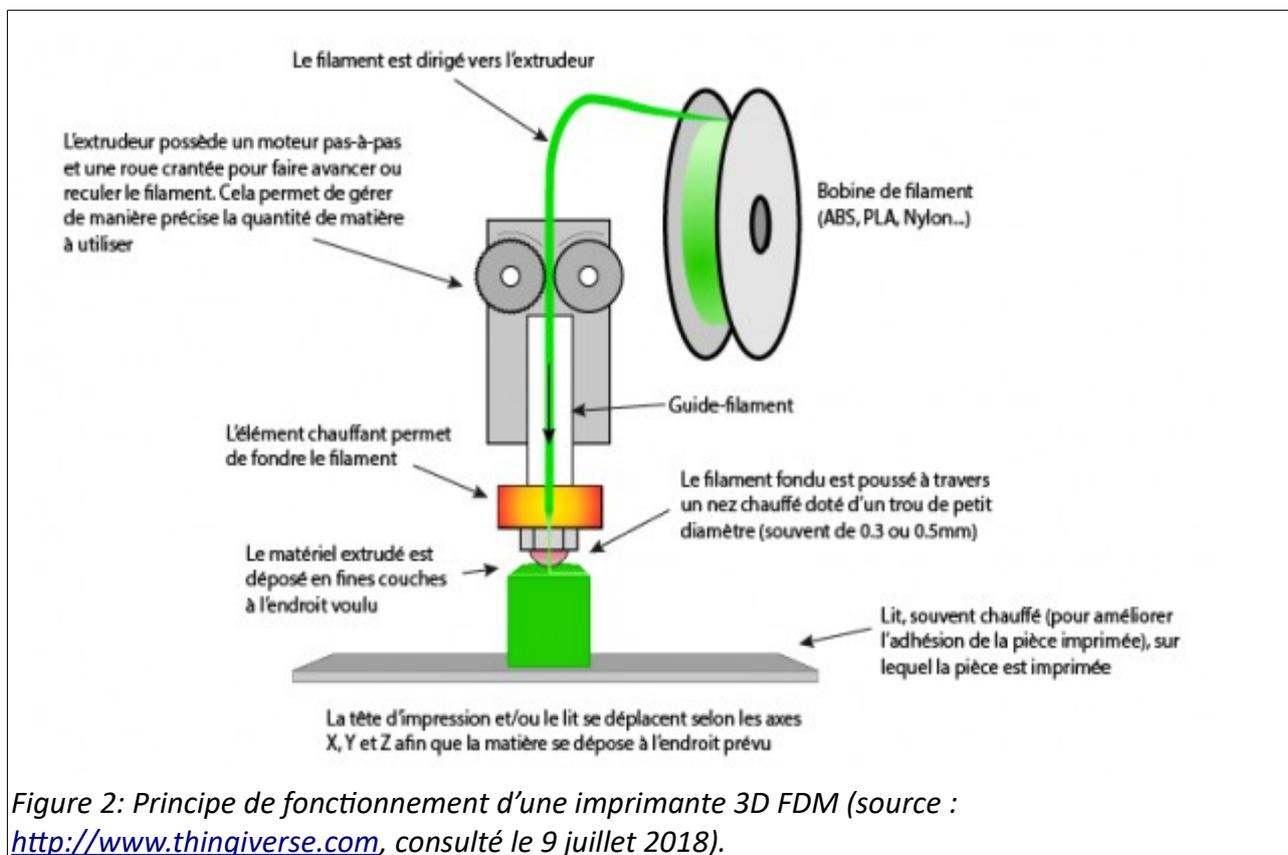


Figure 1: Les composants d'une imprimante 3D (Source : <http://www.edurobot.ch>, consulté le 9/7/2018)

fusionne avec la couche précédente, il redevient solide et il crée la forme programmée par l'ordinateur en se refroidissant sur la base souvent chauffée à des températures pouvant atteindre 90°-110°C selon le matériau. Les matériaux thermoplastiques, après sollicitation mécanique et traitement thermique, subissent des changements physiques et chimiques qui dépendent de leur nature, mais en général on observe toujours une dégradation provoquant l'émission de gaz (composés organiques volatils, COV) et de particules ultra fines (PUF), comme nous le verrons dans les sections suivantes.



2.2 TYPES DE FILAMENTS

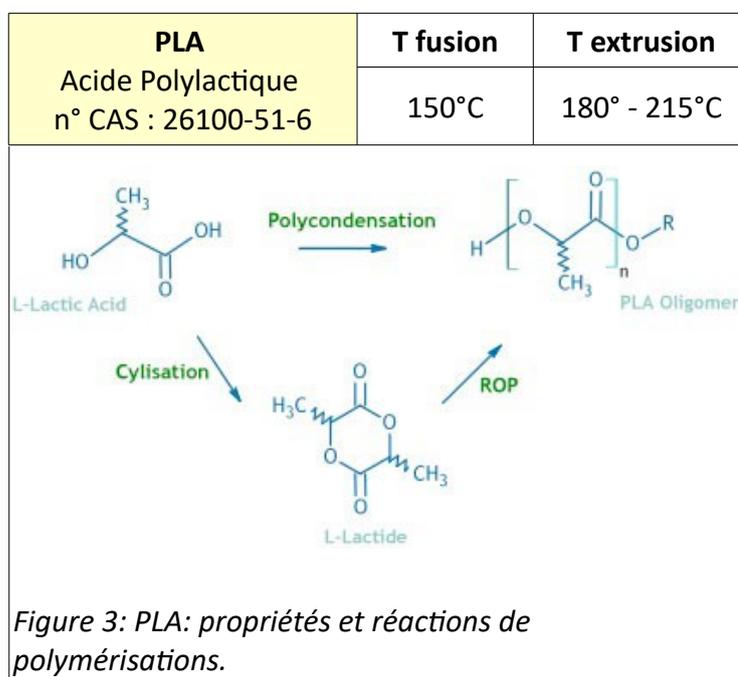
Les filaments thermoplastiques utilisés en impression 3D FDM sont tous des '*polymères*'.

Un '*polymère*' est défini comme « une substance constituée de molécules se caractérisant par la séquence d'un ou de plusieurs types d'unités monomères », et un '*monomère*' est « une substance qui est capable de former des liens covalents avec une séquence d'autres molécules semblables ou non dans les conditions de la réaction de formation du polymère pertinente pour le processus particulier »⁶.

Parmi les matériaux thermoplastiques, les plus fréquemment utilisés sont l'Acide Polylactique (PLA) et l'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS).

Le **PLA** est un homopolymère biodégradable obtenu par transformation de l'acide lactique (polymérisation directe ou en passant par son dimère cyclique, le lactide ou 3,6-diméthyl-1,4-dioxane-2,5-dione, voir Figure 3) produit par fermentation de ressources alimentaires tels que le maïs, la canne à sucre ou la betterave.

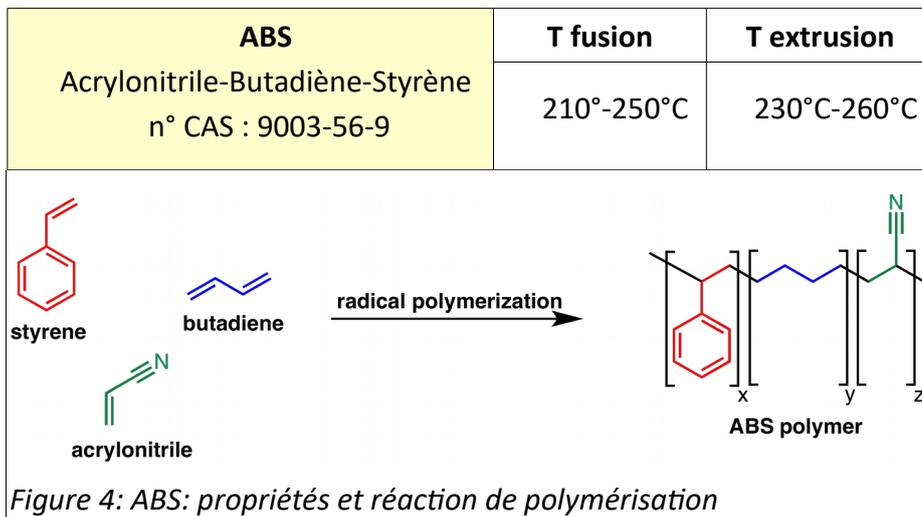
⁶ Définitions au sens du Règlement (CE) n° 1907/2006 du 18/12/06, Chapitre I, Article 3, modifié par le Règlement n° 1354/2007 du 15 novembre 2007, article 1er et Rectificatif au JOUE n° L 36 du 5 février 2009.



Le PLA est en plein essor vu qu'il s'agit d'un bioplastique compostable dans des conditions contrôlées de température, d'humidité et en présence de microorganismes. Il s'agit d'un matériau rigide, faiblement flexible et sensible à l'humidité. Le PLA ne présente pas de dangers physiques, toxiques ou écotoxiques au sens réglementaire. Les dangers de son monomère (l'acide lactique) et son dimère (le lactide) notifiés régulièrement à l'Agence Européenne des Produits Chimiques (ECHA) concernent l'irritation cutanée, les lésions oculaires graves et parfois l'irritation des voies respiratoires. Toutefois, ces classifications ne sont pas harmonisées au niveau européen (elles ne figurent pas dans l'annexe VI du règlement (CE) n° 1272/2008).

Il convient de considérer que le PLA est en général chargé en additifs dans les filaments destinés à l'impression 3D, notamment des pigments organiques ou inorganiques ou des particules (bois, métal, carbone, etc). La composition de ces mélanges reste souvent confidentielle surtout concernant les additifs et les charges, ce qui complique l'évaluation de la dangerosité des émissions pendant les procédés d'impression 3D.

L'**ABS** est un polymère amorphe fabriqué par émulsion ou polymérisation d'acrylonitrile et de styrène en présence de polybutadiène (Figure 4) ; il est biocompatible, mais il n'est pas biodégradable. Son emploi peut être justifié par ses propriétés rhéologiques, notamment sa dureté, sa légèreté et sa résistance aux chocs. Il résiste bien à l'humidité.



Le monomère styrène donne à l'ABS une bonne capacité de transformation, l'acrylonitrile assure la raideur ainsi que la résistance thermique et chimique, tandis que le butadiène rend le produit plus dur et plus élastique. Le fait de modifier les proportions des composants de l'ABS et d'ajouter des adjuvants spécifiques permet d'obtenir d'autres propriétés. Enfin, l'ABS rétrécit au contact de l'air. Afin d'éviter le décollement des pièces, la plateforme d'impression est souvent chauffée.

Selon le type d'imprimante 3D les matières premières peuvent changer. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, d'autres matériaux présents sur le marché : PVA (polyvinylalchool), PC (polycarbonate), HDPE (high-density polyéthylène), HIPS (high-impact polystyrène), NYLON, Polyamides, Polysulfones, PP (polypropylène).

Les filaments pour les imprimantes FDM sont commercialisés sous forme de bobines généralement d'un kilogramme et disponibles en deux diamètres standard : 1,75 mm et 2,85 mm.

2.3 LES ÉMISSIONS DES IMPRIMANTES FDM

Il y a quelques années, le monde scientifique a commencé à s'interroger sur les risques éventuels liés aux imprimantes 3D. Avec le développement de nouvelles méthodes et technologies de mesure, les informations recueillies à ce jour sont de plus en plus précises, mais elles sont bien loin d'être complètes. Cependant, nous nous appuyons sur ces données pour essayer, si possible, d'élaborer des stratégies de prévention afin de réduire au maximum les risques évoqués.

Comme décrit dans la section 2.1.1, pendant le procédé FDM, les matériaux thermoplastiques utilisés subissent des sollicitations mécaniques et thermiques. Étant constitués de polymères mélangés à d'autres substances pas toujours identifiées (les additifs), ils font l'objet d'une dégradation et sont susceptibles d'émettre principalement deux types de polluants :

1. les Particules UltraFines (PUF), de diamètre aérodynamique⁷ < 100 nm.
2. les Composés Organiques Volatils (COV), de nature et quantité variables selon le matériau et les charges des filaments.

2.3.1 LES PARTICULES ULTRAFINES (PUF)

Dans le cas des imprimantes 3D, il s'agit de particules non intentionnellement produites dont les dimensions sont de l'ordre nanométrique présentant un diamètre aérodynamique inférieur à 100 nm. Leur caractérisation est difficile à cause de la variabilité des conditions qui sont à la base de leur production. Bien que les connaissances sur le sujet soient encore lacunaires, les études existantes ont mis en évidence que la plupart des PUF sont émises dans les premiers stades de l'impression où la température d'extrusion joue un rôle critique. Le nombre de particules émises augmente rapidement juste après le début de l'impression et l'émission persiste pendant 5-15 minutes pour enfin diminuer à un niveau qui reste quand-même plus haut que le bruit de fond (Kwon et al., 2017). Ce phénomène n'est pas totalement compris. Probablement, dans la buse, le filament est surchauffé de façon non-homogène avant de commencer l'impression et, de ce fait, il se dégrade et dégage la plupart des PUF.

Taux différents d'émission de particules ont été observés selon le type de thermoplastique et leur température d'extrusion. En général, les matériaux ayant besoin d'une plus grande température d'extrusion sont de plus forts émetteurs de particules. Sur la base de ces éléments, on peut établir un premier classement des matériaux selon une échelle d'émission (# = particules) :

- Forts émetteurs : > 10¹¹#/min (HIPS, matériau utilisé moins fréquemment)
- Moyens émetteurs : de 10⁹#/min à 10¹¹#/min (ABS)
- Faibles émetteurs : < 10⁹#/min (PLA)
- Émissions des imprimantes 3D à projection de liant : de 10⁴#/min à 10⁶#/min

En ce qui nous concerne, l'ABS s'avère être un matériau plus émetteur que le PLA en termes de taux d'émission (Kwon et al., 2017; Stephens et al., 2013) et de concentration (nombre de particules/cm³).

A titre de comparaison, nous citons les résultats retrouvés pour les imprimantes 3D à projection de liant qui ont montré des taux d'émissions allant de 10⁴#/min jusqu'à 10⁶#/min (Afshar-Mohajer et al., 2015), sensiblement plus faibles que dans le cas de l'impression 3D par dépôt de matière fondue.

⁷ Le diamètre aérodynamique d'une particule est le diamètre d'une sphère de masse volumique 1g/cm³ dont la vitesse de sédimentation dans un fluide (air calme) est identique à celle de la particule dans les mêmes conditions de pression, température et humidité relative. Le diamètre aérodynamique dépend notablement de la forme de la particule et de sa densité.

EFFETS SUR LA SANTÉ

L'exposition aux PUF non intentionnellement générées peut avoir des implications importantes pour la santé humaine, mais les connaissances actuelles ne nous permettent pas de conclure sur leurs effets toxicologiques. L'inhalation d'air pollué par des particules (PM10, PM2.5 et PUF) a été associé à une hausse de la morbidité respiratoire (asthme) et cardiovasculaire chez l'homme (Lee et al. 2014, Stojic et al. 2016), d'après des essais en conditions contrôlées d'exposition.

Depuis les débuts des années 2000, des chercheurs américains (Oberdörster et son équipe) se sont intéressés à l'interaction des nanoparticules avec les organismes vivants. Les effets et la probable toxicité des PUF au niveau moléculaire dépendent principalement de leurs caractéristiques physico-chimiques : la taille, le degré d'agglomération, la forme et les propriétés de surface. Ces dernières peuvent être déterminantes pour la pénétration dans les cellules, le passage à travers les barrières biologiques et la distribution dans l'organisme. Les mouvements des particules, indépendamment de leur nature chimique, influencent leur pénétration au niveau du système respiratoire à travers cinq mécanismes de dépôt différents :

- a) la sédimentation, liée à la gravité agissant sur les particules ;
- b) l'impaction inertielle, liée à la masse des particules ;
- c) l'interception des particules par une surface ;
- d) la diffusion, liée aux mouvements browniens ;
- e) l'attraction électrostatique, pour les particules chargées électriquement.

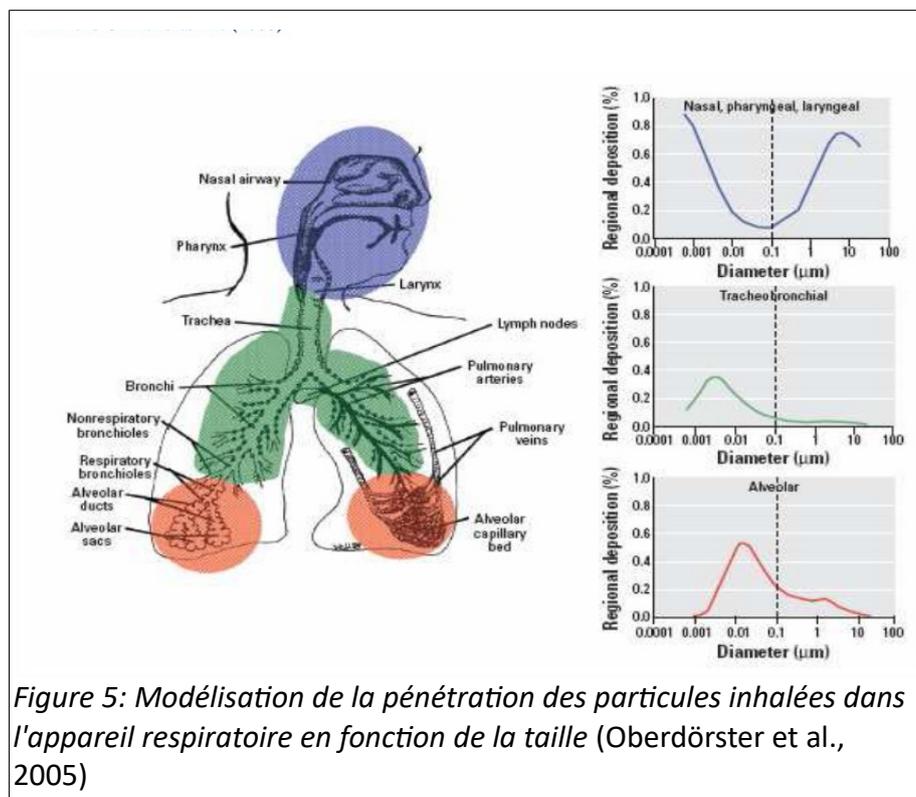
Parmi ces mécanismes, la prééminence de l'un sur l'autre dépend de la taille des particules. Pour les PUF générées par l'impression 3D, l'inhalation est considérée comme la principale voie d'exposition. Dès leur inhalation, les PUF sont rapidement déposées tout au long de l'appareil respiratoire à des niveaux différents (Oberdörster et al., 2005, voir Figure 5), selon les proportions suivantes :

- 5-11% dans la région extra-thoracique ;
- 8-17% dans l'arbre trachéo-bronchique ;
- 12-34% dans la région alvéolaire.

L'accumulation des PUF dans la région nasale et trachéobronchiale, toutes deux remplies de terminaisons nerveuses, joue aussi un rôle déterminant pour le passage des particules dans le système nerveux central : le nerf olfactif est en effet une voie très efficace pour le transfert des PUF dans le cerveau ce qui pourrait se traduire par des effets adverses imprévisibles (Oberdörster et al., 2004).

La région alvéolaire, étant la plus ciblée par les particules, est susceptible d'être l'objet de

phénomènes inflammatoires pouvant aboutir à des pathologies pulmonaires chroniques, puisque l'efficacité du système de clairance pulmonaire (phagocytose) est plus faible pour les PUF que pour les particules plus grandes (Renwick et al., 2001). Néanmoins, les alvéoles sont en contact direct avec le sang ; il en résulte un passage systémique



pour un pourcentage important de PUF qui, une fois dans le sang, ont la possibilité de franchir les barrières biologiques (gastro-intestinale ou hémato-encéphalique) et de rejoindre les organes (Oberdörster, 2000). L'accumulation des PUF dans les organes atteints (foie, rate, cœur, système nerveux central, os) pourrait provoquer des réponses inflammatoires, des maux de tête (Chang et al., 2015) ou des effets cardiovasculaires (A.B. Stefaniak et al. 2017) d'une façon imprévisible.

Une étude plus récente a confirmé des résultats obtenus il y a une dizaine d'année (Nurkiewicz et al., 2009, 2008) à propos des PUF de diamètre aérodynamique inférieur ou égal à $0.1\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{0.1}$). Les résultats montrent une association entre l'inhalation de nanoparticules et une dysfonction de la micro-circulation : lésions ischémiques, anomalies de la conduction micro-vasculaire. L'étude expérimentale de A.B. Stefaniak et al., 2017 part de l'hypothèse que l'inhalation des PUF provenant de l'impression 3D produit les mêmes réponses biologiques trouvées par l'équipe de Nurkiewicz. L'étude a été conduite sur un modèle animal (rat Sprague-Dawley) et les effets suivants ont été mis en évidence :

- La dilatation artériolaire endothélium-dépendante est significativement affectée.
- Effet hypertensif : pression artérielle perturbée (augmentée), principalement à cause de la vasoconstriction artériolaire qui contribue à élever les résistances périphériques.

A ce jour, il n'existe quasiment aucune étude chez l'homme prenant en considération les effets spécifiques des PUF et, vu le niveau de complexité de la nature des PUF et de leur interaction avec

les organismes, il est très compliqué, voire impossible, de transposer les résultats expérimentaux *in vitro* ou *in vivo* à l'homme.

En France, l'Institut National de Veille Sanitaire a mis en place un dispositif de surveillance (EpiNano) pour les travailleurs exposés aux nanoparticules manufacturées. Les données recueillies pourront, dans les années à venir, s'étendre aux PUF non intentionnellement générées et constituer la base pour des études épidémiologiques. A l'heure actuelle, les informations enregistrées concernent les entreprises engagées dans le secteur des nanomatériaux, les types de nanomatériaux manipulés, les travailleurs potentiellement exposés et l'évaluation de l'exposition.

Actuellement, beaucoup de travaux de recherche sont en cours car le besoin d'élargir les connaissances sur la toxicité des particules de taille nanométrique est considérable étant donné la rapidité de développement des activités dans le domaine.

À ce propos, il nous semble approprié de citer la première étude, publiée en 2018, d'une exposition humaine (26 volontaires) aux émissions particulières provenant de l'impression 3D avec de l'ABS et du PLA (Gümperlein et al., 2018). Les résultats n'ont pas révélé de changement aigu de l'état de santé des sujets. Si d'un côté, cette étude a le mérite d'avoir évalué pour la première fois des expositions dans des scénarios proches de la réalité, de l'autre, elle comporte aussi des limites : le temps d'impression (donc d'exposition) court et l'estimation centrée sur les effets aigus de l'exposition. En effet, l'étude d'expositions prolongées et répétées, impliquant un design plus élaboré, reste un défi pour le futur.

2.3.2 LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

Les composés organiques volatils se caractérisent par une volatilité importante dans des conditions normales de pression et de température. Comme il existe différents critères pour déterminer si un composé est volatil (température d'ébullition ou pression de vapeur saturante), la dénomination « COV » regroupe une multitude de substances hétérogènes avec des propriétés variées qui en général font partie des polluants atmosphériques : elles peuvent se dégager de sources naturelles ou des activités humaines (transports, industrie, secteur résidentiel, etc.). Dans ce cadre, les imprimantes 3D s'intègrent comme sources additionnelles de pollution de l'air intérieur des bâtiments à côté des matériaux de construction, du chauffage, de la cuisson des aliments, du tabagisme et des produits d'entretien.

Les polymères plastiques utilisés subissent en général une dégradation thermique lors de l'impression 3D, qui provoque le relargage dans l'air de plusieurs composés gazeux, notamment les monomères de base, les aldéhydes, les alcools, les cétones, les hydrocarbures (aliphatiques ou aromatiques), du monoxyde de carbone (CO), du cyanure d'hydrogène (HCN), etc.

A titre d'exemple, le Tableau 1 résume les principales émissions de COV (monomères ou composés de base) libérés par les matériaux thermoplastiques utilisés pour l'impression 3D (Azimi et al., 2016) .

Matériau	COV
ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène)	styrène (>80 %), aldéhydes*, méthacrylates, alcools, monoxyde de carbone, cyanure d'hydrogène
PLA (acide polylactique)	lactide (> 75 %), aldéhydes*
PC (polycarbonate)	caprolactam
HIPS (high-impact polystyrène)	styrène, éthylbenzène
NYLON	caprolactam (>90 %)

* : formaldéhyde, acétaldéhyde, isovaléraldéhyde

Remarque : styrène, lactide et caprolactam sont les monomères des polymères d'origine (ABS, PLA et NYLON, resp.)

Tableau 1: Résumé des principaux COV émis par les filaments les plus courants.

Comme dans le cas des PUF, les données existantes, analysées dans le chapitre 3, nous révèlent que les filaments d'ABS rejettent davantage de COV par rapport aux filaments en PLA.

EFFETS SUR LA SANTÉ

Du fait de leur volatilité, la voie principale d'exposition aux COV est l'inhalation. En général, ces substances, une fois inhalées sont absorbées au niveau des poumons avec des taux d'absorption variables. Ensuite, les COV sont distribués à l'ensemble de l'organisme via le sang et ciblent différents organes en fonction de leurs propriétés. Par exemple, les COV les plus lipophiles s'accumulent de préférence dans des tissus riches en graisses tels que le tissu adipeux et le cerveau. La transformation métabolique aboutit en général à la formation de molécules souvent hydrosolubles prêtes à l'élimination par voie rénale. Dans certains cas, les métabolites sont des dérivés toxiques, très réactifs pouvant se combiner de façon irréversible avec les protéines et les acides nucléiques cellulaires. Les métabolites des COV sont pour la plupart éliminés dans les urines, mais ils peuvent être également exhalés sous forme inchangée. Le formaldéhyde par exemple est oxydé en acide formique qui peut être éliminé dans les urines ou métabolisé en dioxyde de carbone et exhalé. Le formaldéhyde peut également se lier de manière covalente avec des substances nucléophiles des protéines et des acides nucléiques (formation d'adduits et de ponts ADN⁸-protéines) (INERIS, 2010).

8 ADN : Acide Désoxyribonucléique

Effets aigus

Les produits COV libérés lors de l'impression 3D peuvent affecter la santé de façon différente selon leur nature : certaines substances peuvent être à l'origine des effets aigus irritants des voies respiratoires supérieures (nez et gorge), des yeux ou de la peau. L'exposition au formaldéhyde peut causer une irritation des yeux et des voies respiratoires à partir de 1-2 ppm⁹ (INRS, 2013a).

Effets chroniques

Plusieurs facteurs comme la difficulté dans l'évaluation des expositions, le long temps de latence de nombreuses maladies, la présence de mélanges de COV rendent la détermination des effets chroniques particulièrement compliquée. Néanmoins, nous pouvons affirmer que l'exposition sur une longue période à faibles concentrations de COV peut provoquer des effets sur différentes fonctions de l'organisme (respiratoire, hépatique, rénale, cardiovasculaire, immunitaire), y compris les effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction, la fertilité et/ou le développement (effets CMR¹⁰).

En se référant aux substances citées dans le Tableau 1, nous considérons les effets des aldéhydes, des cétones et du styrène. Une exposition chronique à ces composés, irritants respiratoires, pourrait engendrer une altération de la fonction pulmonaire, avec une probabilité augmentée de déclenchement de crises d'asthme (Dales and Raizenne, 2004) En particulier, le formaldéhyde, en tant que polluant de l'air intérieur, a été reconnu responsable de phénomènes de sensibilisation respiratoire chez des sujets atteints d'asthme allergique (Casset et al., 2006).

Les substances comme les aldéhydes et le styrène peuvent aussi entraîner des effets neurologiques. Pour le formaldéhyde, des troubles neurologiques concernant une perte de dextérité, de mémoire et de coordination ont été décrits il y a longtemps (Kilburn et al., 1985). Plus récemment, le styrène a été reconnu également comme la cause possible d'altérations du système nerveux central et en particulier de troubles de la vision des couleurs, même à faible concentration (Lomax et al., 2004).

De plus, le styrène et des aldéhydes comme le formaldéhyde sont classés CMR par l'Union européenne. En particulier, le styrène est classé R2¹¹, reprotoxique suspecté (toxique pour le

9 ppm : partie par million

10 CMR : Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique

11 Les substances sont classées par l'Union européenne (classification harmonisée de l'Annexe VI du Règlement EC n° 1272/2008) en fonction de leur pouvoir CMR comme suit :

- **classe 1A** : substances CMR avérées, dont on dispose de suffisamment d'éléments pour établir l'existence d'une relation cause-effet entre l'exposition et l'apparition d'un cancer ;
- **classe 1B** : substances pour lesquelles existe suffisamment d'éléments pour justifier une forte présomption sur leur capacité de provoquer un effet CMR ;
- **classe 2** : substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets CMR possibles mais pour lesquelles les preuves sont insuffisantes.

développement de classe 2) et le formaldéhyde classé cancérigène présumé (de classe 1B, depuis le 01/01/2016), pour le cancer du nasopharynx.

Il semblerait, en outre, que les objets issus de la fabrication avec l'ABS continuent à libérer du styrène, même après le refroidissement, ce qui prolongerait la durée d'exposition des opérateurs lors des manipulations après la fin de l'impression 3D. Le stockage des objets est à prendre en compte dans une stratégie de réduction de risque.

Enfin, il convient d'attirer l'attention sur le fait que, à l'heure actuelle, il n'existe pas d'étude démontrant une éventuelle toxicité du lactide inhalé.

2.4 FACTEURS INFLUENÇANT LES ÉMISSIONS DE PUF ET DE COV

Les émissions sont influencées par des facteurs liés aux imprimantes elles-mêmes et aux propriétés des matériaux thermoplastiques constituant les filaments. Le matériau du filament employé joue un rôle déterminant dans les différents types de COV retrouvés dans l'air ambiant, tandis que le modèle et la technologie de l'imprimante sont fondamentaux en ce qui concerne la quantité totale des COV émis.



Figure 6: Trois modèles d'imprimante 3D FDM.

2.4.1 FACTEURS LIÉS À L'IMPRIMANTE

- Le modèle d'imprimante

Parmi les imprimantes commercialisées, nous pouvons trouver des modèles basiques sans capotage de protection et des modèles plus élaborés avec des carénages ou des capotages (Figure 7) ; certains producteurs proposent aussi des capotes équipées de filtres HEPA (« High Efficiency Particulate Air »). La présence ou pas d'un capotage peut constituer une première barrière physique parfois très efficace à la diffusion des émissions, comme nous le constaterons en analysant les études de la littérature.

- Le nombre de buses

Le progrès de la technologie a fait en sorte de pouvoir obtenir des objets multicolores en 3D : pour ce faire, les imprimantes sont dotées de plusieurs buses, chacune chargée avec un filament d'une couleur différente. Il y a lieu de penser que, lorsque plusieurs buses travaillent en même temps, les émissions se démultiplient.

- La température d'extrusion au niveau de la buse

Normalement, chaque fournisseur de filament conseille, pour chaque type de matériau, la température d'extrusion adaptée. Il convient de respecter ces recommandations pour ne pas augmenter la quantité d'émissions suite aux phénomènes de dégradation des plastiques.

- La température du plateau d'impression

Il existe des matériaux, comme l'ABS, qui pendant le refroidissement à l'air libre, subissent une contraction : la plateforme d'impression est alors chauffée pour permettre à l'objet de rester en place jusqu'à la fin de l'impression, ce qui pourrait engendrer une hausse des émissions même si la température du plateau reste toujours inférieure à celle de l'extrusion.

- L'état de l'imprimante

L'entretien régulier des machines au niveau du plateau et de l'extrudeur est essentiel afin d'éviter tout dysfonctionnement. Par exemple la mauvaise adhésion de l'objet à la plateforme (Aleksandr B. Stefaniak et al., 2017) et l'encrassement des buses (Azimi et al., 2016) suite à la présence de résidus en début d'impression sont responsables d'émissions plus fortes que dans des conditions de travail normal.

2.4.2 FACTEURS LIÉS AUX FILAMENTS

- Le type de matériau

Les matériaux thermoplastiques utilisés sont à l'origine d'émissions très variées en COV et PUF qui dépendent de leur nature.

- La présence d'autres matériaux

Souvent, la composition des filaments prévoit la présence de charges (alliages métalliques, bois, verre, céramiques, etc) qui modifient les propriétés et la texture de l'objet fini, mais qui peuvent être à l'origine d'émissions supplémentaires.

- Les additifs

Destinés à modifier certaines propriétés des objets finis (pigments colorants, encres, solvants, biocides, antioxydants, agents rhéologiques), les additifs constituent souvent des compositions confidentielles, restant donc insondables, de même que les risques qu'ils peuvent comporter.

Dans la littérature, on retrouve par exemple des études visant à déterminer l'influence de la couleur du filament d'un même matériau sur les émissions (Azimi et al., 2016; Aleksandr B. Stefaniak et al., 2017; Yi et al., 2016).

Il faut aussi prendre en considération la présence de produits supplémentaires éventuels sur le plateau afin de favoriser la fixation des premières couches de matériau, tels que des adhésifs. Ils peuvent être à l'origine d'émissions ultérieures surtout si le plateau est réchauffé. Remarquons que les émissions de composants chimiques n'ont pas encore été pleinement comprises, d'où la nécessité de nouvelles études afin de les caractériser plus précisément.

La présence de polluants tels que les PUF et les COV impacte fortement la qualité de l'air intérieur des espaces de travail, compte tenu du nombre croissant de dispositifs émetteurs désormais disponibles sur le marché, notamment les photocopieuses et les imprimantes laser. Dans ce contexte, les imprimantes 3D s'ajoutent comme source de pollution de l'air intérieur. Leurs utilisateurs souvent sous-estiment les risques liés à leur exposition, quel que soit le filament utilisé et les conditions d'impression.

3 MÉTHODOLOGIE

Plusieurs auteurs se sont interrogés sur la sécurité des procédés de fabrication additive. Différentes études ont été menées ces dernières années afin de comprendre ce qu'il se passe réellement pendant l'impression 3D, surtout par rapport à la nature des émissions pendant le procédé FDM. Comme vu dans le chapitre précédent, il faut prendre en compte les nombreux facteurs qui influencent ces émissions, afin d'obtenir des résultats exhaustifs permettant de déterminer les risques encourus.

Nous avons évalué les études les plus significatives et les données recueillies ont représenté le point de départ pour comprendre quels sont les risques potentiels liés à l'impression 3D FDM. Il existe à ce jour majoritairement des études conduites dans des laboratoires par des équipes de recherche. Les études de terrain en milieu professionnel, visant à caractériser les expositions réelles des opérateurs sont rares. Nous nous sommes donc inspirés aux résultats des auteurs et les avons transposés en milieu professionnel. Dans ce contexte, nous avons pu élaborer une méthode pour l'évaluation des risques et structurer une démarche de prévention pour les entreprises.

3.1 ANALYSE DES ÉTUDES DE LA LITTÉRATURE

Nous commençons par présenter une synthèse sur les mesures des émissions en conditions contrôlées (laboratoire). Dans le cadre de ce mémoire, nous prenons en compte les études faites en utilisant les filaments en ABS et PLA, les matières premières les plus utilisées jusqu'à présent pour fabriquer des objets.

STEPHENS ET AL., 2013

Une étude menée par Stephens et al., 2013, devenue une référence dans le domaine, a permis de déterminer les émissions de Particules Ultrafines (PUF) des imprimantes FDM dans un petit bureau de 45 m³ avec 5 machines opératives et deux types de filaments, ABS et PLA. Les mesures concernant le diamètre, la concentration et le taux d'émission des PUF ont été faites sur 4 périodes : avant l'impression pour avoir une idée du bruit de fond, une première période d'impression de 20' avec deux imprimantes utilisant du PLA (T buses = 200°C), une deuxième période d'impression de 20' avec deux imprimantes chargées avec du PLA et trois imprimantes chargées avec de l'ABS (T buses = 220°C), après l'impression afin d'évaluer la réduction de la concentration en particules.

Les résultats sont résumés dans la Figure 7 qui montre les variations du diamètre des PUF et de leur concentration dans les différentes phases de la campagne de prélèvements. Le diamètre des

particules en général est compris entre 11,5 nm et 116 nm. Pendant l'impression avec l'ABS, la concentration des particules est cinq fois plus élevée que pendant l'utilisation du PLA seul.

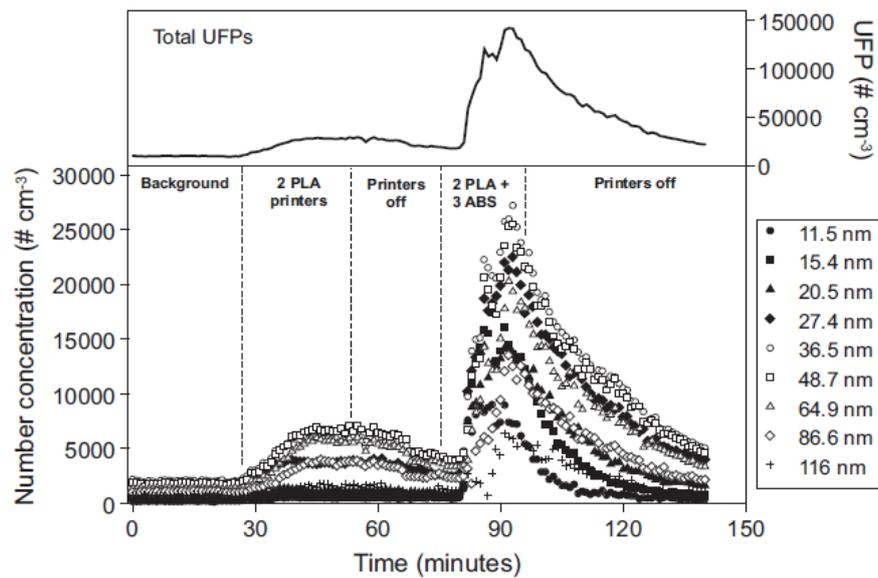


Figure 7: Diamètre et concentration des PUF mesurés dans le bureau.

La Figure 8 montre les taux d'émission des particules pour les deux matériaux, ABS et PLA. Les imprimantes utilisant l'ABS (travaillant avec des températures plus élevées) montrent des taux d'émission d'au moins 10 fois supérieurs aux imprimantes

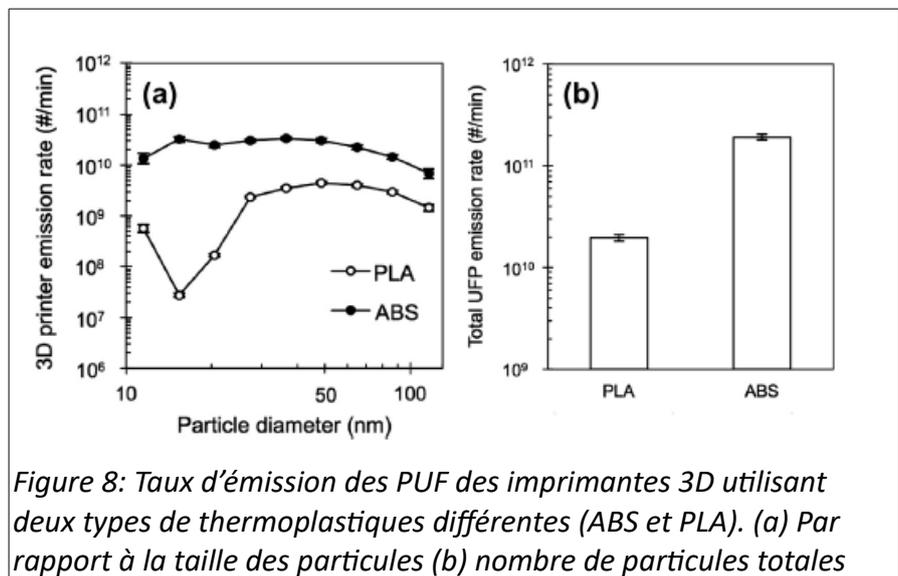


Figure 8: Taux d'émission des PUF des imprimantes 3D utilisant deux types de thermoplastiques différents (ABS et PLA). (a) Par rapport à la taille des particules (b) nombre de particules totales

utilisant le PLA (travaillant avec des températures plus basses). Les valeurs sont de l'ordre de 10^{11} particules/min pour l'ABS et de l'ordre de 10^{10} particules/min pour le PLA.

Pour donner une signification plus concrète à ces résultats, Stephens et al., 2013 ont remarqué que les valeurs des émissions lors d'une cuisson à la poêle électrique ($1,1-2,7 \times 10^{10}$ #/min) et d'une cuisson sur le grill ($1,2-2,9 \times 10^{11}$ #/min), issues d'une étude menée par Buonanno et al., 2009, sont comparables aux résultats des imprimantes 3D avec du PLA et de l'ABS respectivement. Les résultats trouvés par Stephens et al., 2013 constituent la base des connaissances sur les émissions

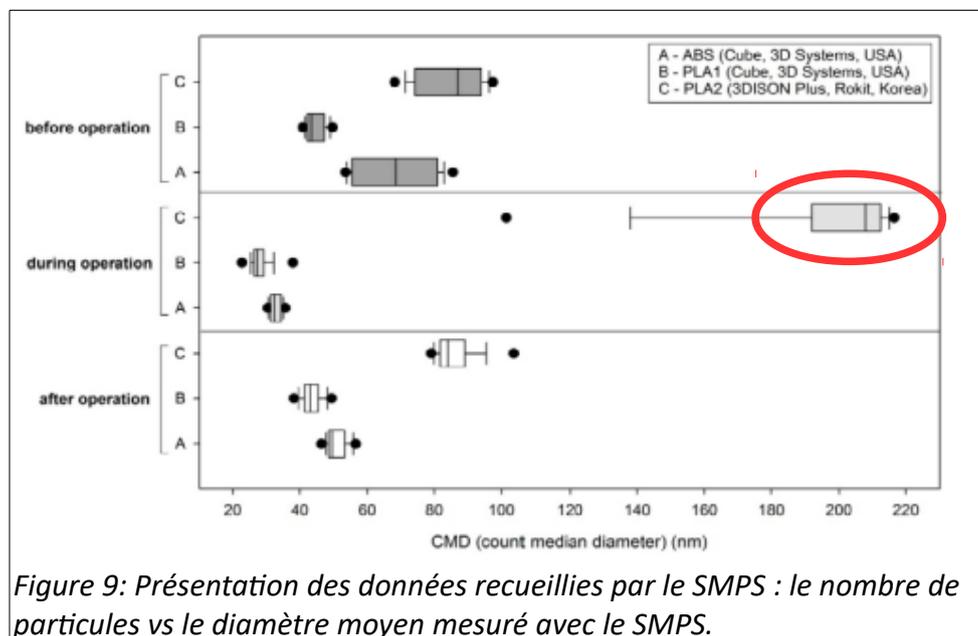
particulaires des filaments en ABS et PLA. À partir de ces données, dans les années suivantes jusqu'à nos jours, d'autres auteurs ont poursuivi leurs recherches afin de mieux comprendre le comportement des imprimantes 3D vis à vis des émissions et des facteurs les influençant.

KIM ET AL., 2015

Kim et al., 2015 ont mesuré les émissions de PUF et COV (mesure quali/quantitative) dans une enceinte d'essai 1m x 1m x 1m, dans des conditions très contrôlées de ventilation. Les prélèvements ont été menés avant, pendant et après l'impression ; deux imprimantes ont été placées au milieu de l'enceinte ; un filament en ABS et deux types de PLA ont été étudiés. La recherche de COV visait les aldéhydes, hydrocarbures et phtalates.

Les taux d'émission mesurés pour l'ABS sont comparables aux résultats de Stephens et al. 2013. Généralement, pour l'ABS le taux d'émission est 100 fois plus élevé que pour le PLA.

Pendant la phase d'impression, la concentration en particules est plus grande pour l'ABS que pour le PLA. Nous constatons aussi une différence entre les deux types de PLA. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'additifs différents qui provoque le changement des caractéristiques du produit au moment de la dégradation thermomécanique.



Cette étude fait partie des quelques démarches qui ont calculé la masse des particules. Les résultats montrent une concentration en masse plus élevée pour l'ABS que pour le PLA. En ce qui concerne la taille, les particules retrouvées ont des dimensions de nanoparticules sauf dans le cas du PLA₂ qui émet pendant l'impression des particules de diamètre supérieur à 100 nm (188 nm) comme montré en rouge en Figure 9.

Les mesures des composants gazeux totaux avec le PID ppbRAE ont mis en évidence la présence de COV seulement pendant l'impression avec l'ABS. Dans le cas des deux PLA, les valeurs étaient en dessous de la limite de détection, tandis que les prélèvements sur les filtres à l'aide des pompes pendant la phase d'impression ont détecté **la présence d'aldéhydes pour tous les matériaux (formaldéhyde, acétaldéhyde et isovalaldéhyde).**

L'une des limites de cette étude, reconnue par les auteurs, est de ne pas avoir examiné l'exposition des opérateurs. En plus, la chambre d'essai étant très petite, des phénomènes de déposition de particules sur les parois sont fort probables, ce qui pourrait engendrer une sous-estimation des émissions. Ces résultats seront donc à considérer avec prudence, même s'ils sont cohérents avec les études précédentes.

AZIMI ET AL., 2016

Les auteurs ont caractérisé les taux d'émissions des PUF et des COV. La recherche a été élargie à 9 typologies de filaments testées sur 5 imprimantes parmi les plus populaires disponibles sur le marché. Dans le but d'une comparaison avec les autres études, nous allons considérer uniquement les résultats obtenus avec les matériaux les plus fréquents, le PLA et l'ABS.

En ce qui concerne les PUF, les auteurs ont trouvé des valeurs de concentration et de taux d'émission similaires aux études précédentes. En général, l'ABS est un matériau plus émetteur que le PLA. La température des buses, mais surtout celle du plateau a été reconnue comme facteur influençant le taux d'émission des PUF : plus grande est la température, plus grand est le taux d'émission.

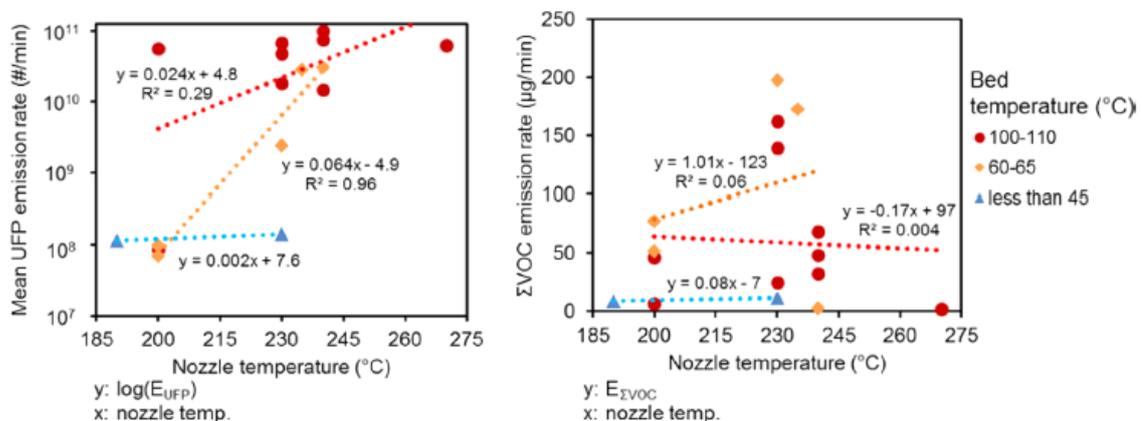


Figure 10: Impact de la température de la buse et du plateau sur les taux d'émission des PUF et COV.

Par contre la température du plateau ne semble pas influencer l'émission des COV. La Figure 10 visualise cette hypothèse : à gauche, on voit que l'équation de la droite de régression linéaire

représente bien la variation du taux d'émission en fonction de la température ; les deux coefficients de régression linéaire R^2 pour les deux droites (0,29 et 0,96) nous disent que le modèle choisi est approprié pour décrire nos données, cela étant valable surtout pour des températures comprises entre 60° et 65°C. A droite, en revanche, le modèle linéaire n'est pas représentatif de l'émission des COV par rapport à la variation de température. Les points sont fortement dispersés et les équations des droites ne sont pas fiables (les valeurs de R^2 se rapprochent de 0).

Cette étude a démontré que, si le type d'imprimante influence la masse totale de COV émis avec un même filament, le matériau du filament joue un rôle déterminant quant au type de COV. En effet, les analyses qualitatives des COV ont montré la présence des deux monomères des matériaux d'origine. En particulier, le styrène, reprotoxique suspecté (R2, selon l'annexe VI du règlement CLP), est le COV principal émis par tous les six filaments d'ABS testés. Le lactide, inoffensif selon les connaissances actuelles, est le COV primaire provenant des filaments en PLA. Le taux d'émission du lactide est plus faible de celui du styrène. La tendance de ces taux d'émission reflète celle déjà décrite par d'autres auteurs. **L'ABS est un matériau plus émetteur que le PLA en termes de concentration et de nombre de particules par minute.**

ZHOU ET AL., 2015

Zhou et al., 2015 ont conduit leurs mesures dans une salle blanche pour éviter le bruit de fond des polluants. Dans un volume de 60 m³, ils ont testé deux imprimantes 3D low-cost (bas de gamme), supposées être plus émettrices que d'autres de plus haut niveau, avec un seul type de filament (en ABS). La salle a été ventilée avant l'impression afin de nettoyer des contaminants, et après l'impression afin d'en observer l'effet sur la concentration des polluants. Les instruments ont été placés dans la salle à trois distances différentes de l'imprimante : 20 cm, 1,8 m et 4 m (Figure 11).

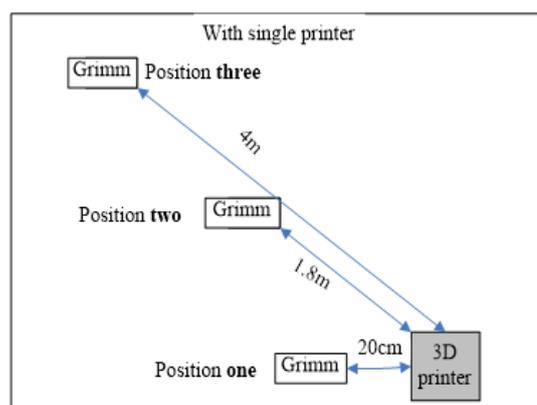


Figure 11: Position des appareils de mesure par rapport à l'imprimante.

L'appareil de mesure, Grimm 1109, est capable de détecter la fraction particulaire dans une plage de taille comprise entre 0,25 μm et 32 μm : il ne s'agit donc pas de particules ultrafines, mais de particules de taille supérieure (gamme $\text{PM}_{2,5}$ – PM_{10}).

Même si la taille des particules mesurée n'est pas de l'ordre nanométrique, cette étude est intéressante car les résultats obtenus donnent des pistes de réflexion sur la mobilité des particules dans la salle et la ventilation. Étant donné que les PUF émises par les imprimantes 3D forment des

agglomérats par des mécanismes qui ne peuvent pas être quantifiés exactement (on ne peut pas estimer les taux d'agglomération des particules plus petites de 20 nm et encore moins de celles avec diamètre inférieur à 10 nm), les auteurs ont jugé plus pertinent l'étude de particules de taille supérieure. Les résultats des trois appareils de mesure montrent en effet une tendance intéressante (Figure 12): **la concentration des particules est plus élevée dans les positions les plus éloignées de la source (4 m et 1,8 m).**

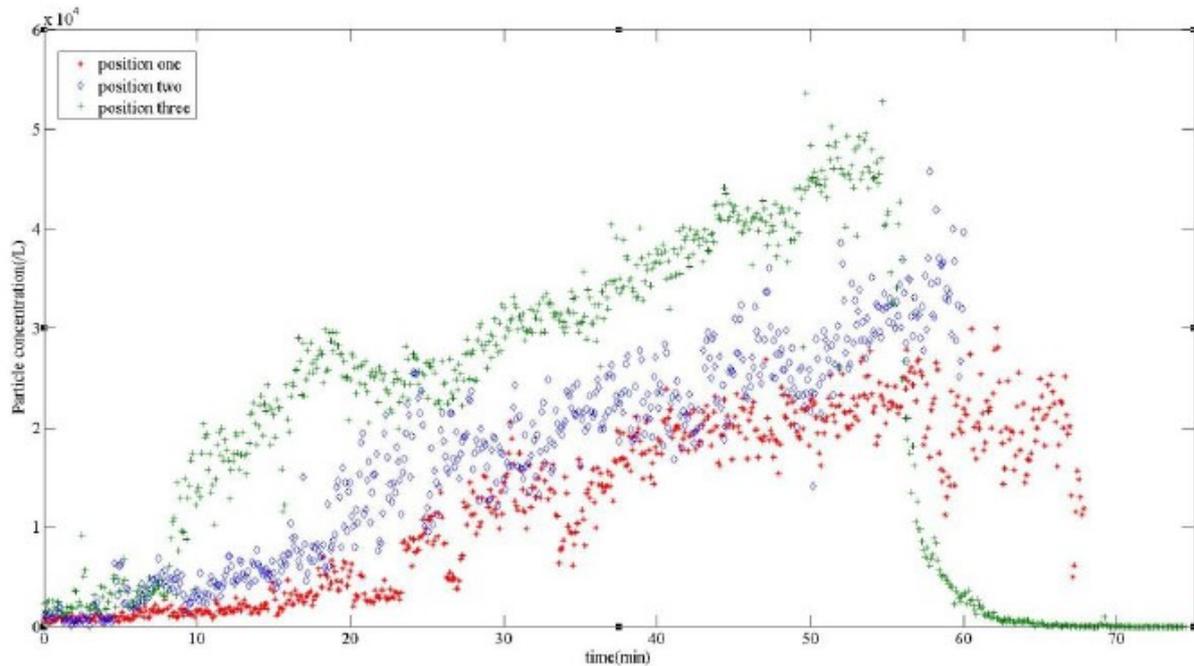


Figure 12: Comparaison de la concentration des particules à trois différents points de mesure de l'imprimante; en vert, les résultats pour la position la plus éloignée de la source.

Dans la Figure 13 nous constatons que **les particules de dimensions plus petites (0,265 μm) s'avèrent dotées d'une plus grande mobilité.** Après les premières 10 minutes de l'impression, positionné à une distance la plus importante - 4 mètres – de l'imprimante, l'appareil de mesure détecte une augmentation de la concentration des particules, dont les plus petites sont les plus nombreuses (en rouge dans la Figure 13).

En ce qui concerne la ventilation, **le fait de renouveler l'air après la fin de l'impression provoque une chute significative et rapide de la concentration de particules polluantes** (Figures 12 et 13, temps 50-60 min).

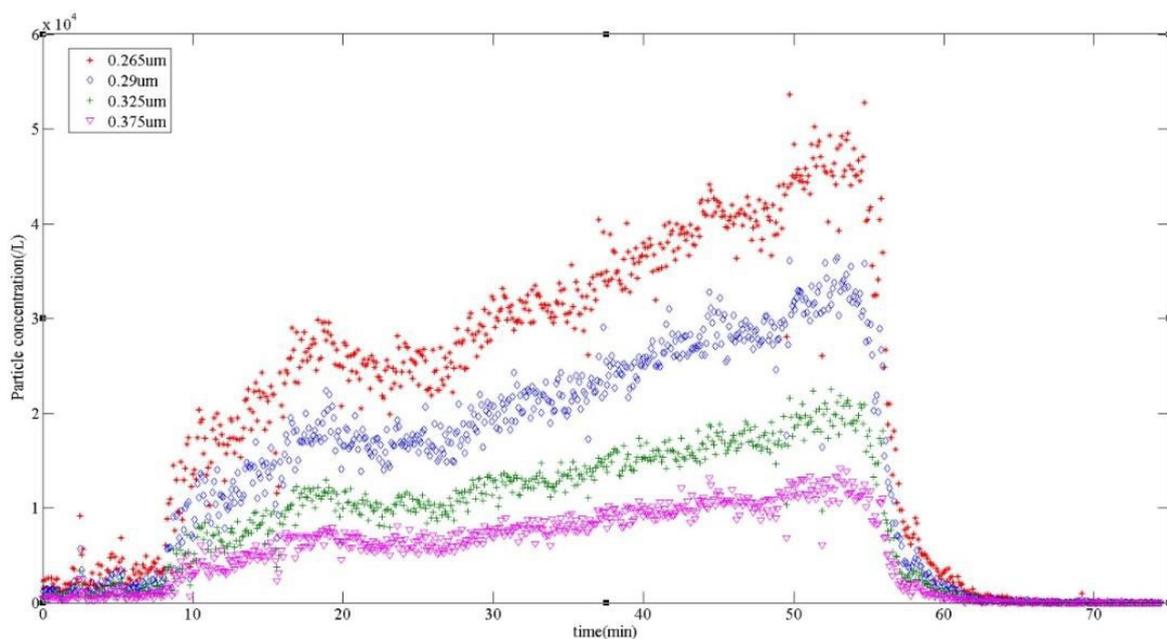


Figure 13: distribution des particules en fonction du temps à 4 mètres de la source.

ZONTEK ET AL., 2017

Zontek et al., 2017 ont étudié les conditions d'émission dans un bureau dont on ne connaît pas le volume, en simulant la présence d'une personne devant la table où deux imprimantes différentes sont posées. La première est chargée avec un filament en ABS, l'autre avec un filament en PLA. Les imprimantes sont dotées d'une enceinte complètement fermée mais pas étanche.

L'étude concerne les émissions de PUF et COV sur 3 points de mesures dans la pièce : dans l'enceinte, dans la zone d'exposition respiratoire devant l'imprimante et dans le milieu ambiant. Deux situations de ventilation ont été étudiées : une bonne ventilation avec 20 renouvellements d'air par heure et une mauvaise avec 1,8 renouvellements d'air par heure.

Les mesures de concentration de particules avec le filament en PLA ont mis en évidence les différences entre les trois positions des appareils : une présence massive de PUF a été retrouvée à l'intérieur de l'enceinte (250000-300000 $\#/cm^3$) tandis qu'à proximité de la table et dans la pièce, les quantités sont fortement réduites (2500-4000 $\#/cm^3$). Cet écart peut s'expliquer par la présence de l'enceinte fermée qui arrive à bloquer à peu près 95 % des particules. Cela devient particulièrement important pour un opérateur se trouvant près de l'imprimante et pour d'autres personnes éventuellement présentes (coactivité).

Cette étude est intéressante aussi pour avoir comparé deux situations de ventilation de la pièce pendant l'impression en faisant une cartographie de la concentration de particules à distances différentes de l'imprimante. La comparaison des deux cartographies nous montre qu'**avec une**

diamètre plus grand et avec un taux d'émission supérieur à l'ABS noir. Pour les filaments en PLA les diamètres mesurés sont comparables, tandis que les taux d'émission sont plus grands pour le rouge, le transparent et le noir que pour le bleu. Malgré ces résultats, les auteurs invitent à la prudence à cause de la grande variété des additifs ajoutés aux matériaux pour obtenir la couleur voulue. Les additifs, dont rarement la nature est connue, pour des questions de confidentialité de composition, pourraient engendrer eux-mêmes des émissions et fausser les mesures de caractérisation des particules.

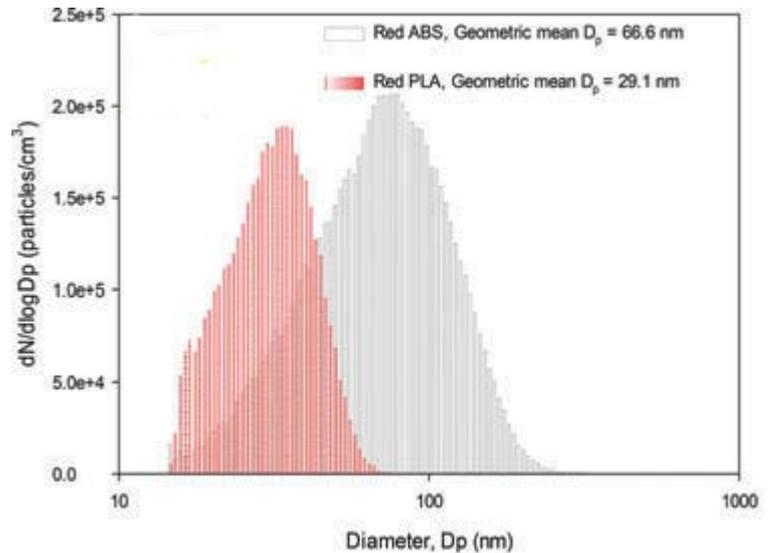


Figure 16: Influence du type de filament sur la distribution en taille des PUF émises.

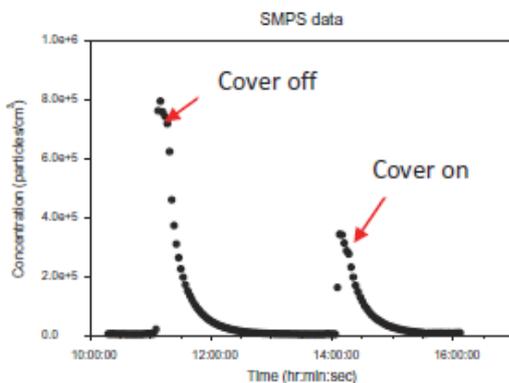


Figure 17: Effet du capotage de l'imprimante sur les émissions de PUF.

Ensuite, les auteurs ont observé l'effet du capotage (non étanche) des machines sur les émissions. Ils ont ainsi constaté une **réduction de la concentration de particules** (Figure 17) et une **augmentation de la moyenne géométrique du diamètre de mobilité électrique** (d'après le mesurage avec un SMPS) ce qui suggère que probablement des phénomènes d'agglomération des particules peuvent survenir en présence d'une enceinte fermée. Le capotage en effet réduit le volume d'air dans lequel les particules bougent, ce qui favorise probablement la collision et donc la formation d'agglomérats.

Enfin, suite à un bouchage du filament (PLA bleu) dans une buse, **les effets d'un dysfonctionnement de l'imprimante** ont pu être observés. **Le blocage du filament dans la buse réchauffée se traduit par des émissions en quantité plus élevée** : le pic de concentration de particules est environ 1000 fois plus grand qu'en conditions normales de travail, comme montré en Figure 18.

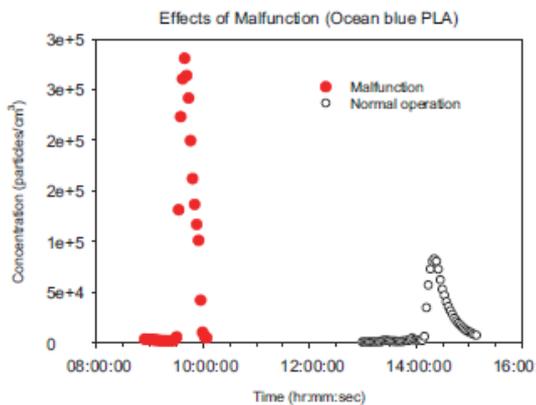


Figure 18: Comparaison des émissions de PUF pendant un dysfonctionnement et en conditions normales.

ALEKSANDR B. STEFANIAK ET AL., 2017

La base de cette étude est la détermination des facteurs influençant les émissions des COV. Elle a été conduite dans une chambre de 0,5 m³ avec des imprimantes chargées avec des filaments en ABS (4 couleurs) et en PLA (4 couleurs), dans les mêmes conditions utilisées par Yi et al., 2016. L'enquête sur l'influence du matériau et de la couleur sur les taux d'émission des COV totaux a confirmé les résultats retrouvés précédemment : **l'ABS émet beaucoup plus que le PLA. En revanche, la couleur semble avoir une influence mineure.**

L'identification qualitative des COV émis, réalisée avec une analyse GC-MS¹² après prélèvement des échantillons sur des tubes spécifiques, a permis de retrouver ainsi 13 COV différents pour l'ABS et 9 pour le PLA. Quatre des COV détectés étaient communs aux deux filaments : acétaldéhyde, éthanol, acétone et alcool isopropylique, avec des différences quantitatives entre les 4 couleurs analysées. Une autre donnée intéressante de cette étude est **la présence constante de styrène parmi les COV émis par l'ABS de couleurs différentes**, confirmant les résultats de Azimi et al., 2016. Les concentrations de styrène, bien que plus élevées que les autres COV, **restent bien au-dessous des valeurs limites d'exposition professionnelle, VLEP** (pic à 252,1 µg/m³ pour une VLEP de 100 mg/m³).

Pendant l'un des essais avec l'ABS, **un dysfonctionnement s'est produit par hasard, ce qui a mis en évidence une forte augmentation des taux d'émission des COV totaux**, comme déjà Yi et al., 2016 avaient trouvé.

Cette étude a permis d'observer aussi que **l'émission de composés volatils continue même**

12 GC-MS : Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Ce résultat nous permet d'anticiper un conseil de prévention pour l'opérateur qui se retrouve face à un problème pendant l'impression 3D. Nous allons développer ce point dans la section 4.3.1, mais déjà nous pouvons affirmer qu'il convient de ne pas ouvrir l'enceinte tout de suite après le blocage du filament, au moins jusqu'à ce que la température de la buse ne baisse.

après la fin de l'impression 3D : dans le cas de l'ABS, par exemple, de l'acétaldéhyde et du styrène continuent vraisemblablement à être libérés par les objets finis qui deviennent ainsi des sources potentielles d'exposition.

KWON ET AL., 2017

Il s'agit d'une étude visant à déterminer l'influence de la température sur les émissions de particules de l'ABS (2 marques différentes) et du PLA dans une chambre de 2,5 m³. L'imprimante a été placée au milieu de la chambre et les instruments de mesure à 2,3 m et 2,4 m de la source. Les essais ont été menés à deux températures : température recommandée par le producteur pour chaque type de filament et une température de 265°C, plus élevée que la première.

Les résultats sont conformes à ceux des travaux précédents : les concentrations (#/cm³) et les taux d'émission (#/min) des particules augmentent avec la température et l'ABS se confirme un matériau plus émetteur que le PLA.

Les auteurs ont essayé de contrôler la concentration des particules en diminuant leur diffusion dans la chambre par l'enfermement de la machine pendant l'impression avec l'ABS, avec ou sans ventilation associée. **Parmi les différentes stratégies de réduction des émissions, la plus efficace s'est révélée être la combinaison de capotage, ventilation et filtre HEPA** intégrés à l'enceinte avec une efficacité de réduction des particules de 99,95 %. Les filtres HEPA de type H13 ou supérieurs se sont révélés les plus performants pour la rétention des particules. Le Tableau 2 résume les combinaisons testées et le pourcentage de réduction des particules.

Stratégie de réduction	Filtre	Efficacité (%)
-	-	Référence
Enceinte / capotage	-	74,38
Extraction d'air	ACF (filtre à charbon actif)	-38,91
Enceinte avec ventilation	ACF	94,34
Enceinte avec extraction d'air + ventilation	ACF	90,71
Enceinte avec ventilation	Filtre antibactérien +filtre à électret	76,04
Enceinte avec ventilation	Filtre à membrane en polyéthylène	92,89
Enceinte avec ventilation	Nanomembrane	95,66
Enceinte avec ventilation	HEPA	99,95

Tableau 2: Combinaisons de systèmes de réduction de la concentration de particules dans l'air ambiant.

Le résultat négatif (-38,91) pour l'efficacité signifie que la stratégie n'apporte aucun avantage ; on remarque l'importance du type de filtre qui peut faire la différence en cas d'enceinte ventilée.

3.1.1 SYNTHÈSE DES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES ÉMISSIONS

Concernant les conditions de prélèvement, nous constatons les caractéristiques suivantes, communes aux différentes études :

IMPRIMANTES

Les imprimantes 3D utilisées dans les études sont facilement accessibles sur le marché et présentent toutes presque le même gabarit et les mêmes caractéristiques techniques. Par exemple, le diamètre des buses est généralement de 0.4 mm et les températures d'usage (buse et plateau) sont similaires parmi les études par rapport aux matières premières utilisées (ABS et PLA). Certains auteurs (Azimi et al., 2016; Stephens et al., 2013) ont utilisé des imprimantes low-cost très simples, complètement ouvertes qui sont les plus fréquentes à l'heure actuelle dans les bureaux, les Fab Labs, les écoles et chez les particuliers. D'autres (Yi et al., 2016) ont préférés des modèles plus élaborés, avec des capots ou des enceintes fermées pouvant ainsi comparer les émissions avec ou sans barrière devant la source. Notons que les capotages fournis par les producteurs ne sont en aucun cas étanches.

INSTRUMENTS DE MESURE

Les instruments utilisés pour mesurer les émissions particulaires se basent sur les mêmes principes dans les différents pays. Ils sont de conception très récente et constamment en évolution. Parmi les instruments utilisés dans les études analysées, nous citons le spectromètre à mobilité (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS) qui mesure la distribution de la taille des particules selon leur mobilité sous l'effet d'un champ électrique. Il est possible de sélectionner la taille des particules entre 2.5 et 1000 nm selon la différence de potentiel imposée par l'opérateur. Le SMPS est souvent couplé avec un compteur de particules à noyau de condensation (CPC) qui nous donne le nombre de particules par volume (cm^3). La mesure est précise, mais l'appareil est peu mobile et encore très cher.

En général, nous avons affaire à deux types d'évaluations : mesures directes en temps réel de concentration (nombre de particules par volume, $\#/\text{cm}^3$, selon des plages de taille) et de taux d'émission (nombre de particules par minute, $\#/\text{min}$), dont la technique est encore en développement, et les prélèvements qui nécessitent un post-traitement analytique pour obtenir le résultat (analyse en microscopie électronique) permettant de connaître la taille et la nature des particules.

Les techniques en temps réel ont plusieurs avantages, parmi lesquels la possibilité d'associer les émissions aux différentes tâches de travail, ce qui met en évidence les pics d'émission et donc, les

phases exposantes pour les opérateurs. Ces instruments nous permettent de détecter aussi des dysfonctionnements des systèmes de protection collective. Néanmoins, les techniques en temps réel ne donnent aucune indication sur la nature chimique des particules et ne sont pas sélectives : parmi les résultats, il n'y a pas de distinction entre les particules présentes comme bruit de fond et celles effectivement émises par la source. Presque tous les auteurs ont contourné ce problème en conduisant les mesures dans les locaux ou dans les chambres closes **avant** de débiter l'impression 3D. Les appareils de mesure sont encore d'un coût non négligeable et restent l'apanage d'une minorité de laboratoires spécialisés et de centres de recherche (Reynier, 2013).

En ce qui concerne les mesures de COV, les appareils le plus souvent utilisés sont des Détecteurs à Photoionisation (PID) type ppbRAE avec un capteur de troisième génération doté d'une lampe UV à 10,6 eV, capable de capter la plupart des substances organiques volatiles. Le profil d'émission dans le temps peut ainsi être apprécié et donner une idée des phases les plus émettrices du procédé. Pour une évaluation plus poussée, qualitative/quantitative, les prélèvements sont faits à l'aide de tubes absorbants liés à des pompes ; les tubes sont analysés ensuite, après désorption, avec une chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC-MS). Nous pouvons ainsi identifier la nature du composant volatil et sa quantité sur la totalité du procédé d'impression.

MATÉRIAUX ET TEMPÉRATURES

Les effets de la température et du matériau du filament ont fait l'objet de la plupart des études analysées dans ce mémoire. Les deux matériaux qui ont été davantage explorés par les auteurs sont l'ABS et le PLA que l'on retrouve en qualité, couleurs et marques différentes. Plusieurs chercheurs ont préféré faire une comparaison entre les deux matériaux, d'autres se sont penchés sur l'un ou sur l'autre dans le but de bien caractériser les émissions spécifiques. **Les températures d'usage pour l'ABS sont généralement supérieures à celles utilisées pour le PLA.**

STRATÉGIES DE PRÉLÈVEMENT

Les conditions de mesure dans les chambres closes et les bureaux sont toujours contrôlées : température, humidité, ventilation. Nous n'observons pas de présence humaine dans les bureaux au moment des mesures dans les études prises en compte.

Presque toutes les équipes ont mesuré avant (estimation du bruit de fond), durant et après (période de décroissance de la concentration en polluants) l'impression, selon des temps qui dépendent principalement de l'objet à imprimer. Les points de mesures varient selon la configuration de la chambre et de la position des imprimantes.

Le Tableau 3 résume les méthodes utilisées par les équipes de recherche.

Article	Conditions de mesure et paramètre recherché	Matériau / T buse, °C (T plateau, °C)	N° imprimantes et temps d'activité	Mesure du bruit de fond	Mesure après impression
Stephens et al. 2013	-Bureau (45 m ³) à porte fermée sans présence humaine -PUF	PLA : 200 (18) ABS : 220 (118)	5 en activité 2 PLA (20') 2 PLA + 3 ABS (20')	OUI (25')	OUI (40')
Kim et al. 2015	-Enceinte d'essai (1m ³); adduction d'air à travers filtre HEPA -PUF et COV	PLA ₁ : 210 PLA ₂ : 220 ABS : 250	2 au milieu de l'enceinte; A : ABS (2h30) et PLA ₁ (1h55) B : PLA ₂ (2h50)	OUI (1h)	OUI, même temps que l'impression
Azimi et al. 2016	-Enceinte d'essai (3,6m ³) avec brassage d'air et apport d'air neuf -PUF et COV	PLA : 190-230 (Tamb-100) ABS : 200-240 (110)	5 avec ou sans capotage (pas étanche); 6 ABS et 3 PLA de couleurs différentes Temps total d'impression : 2.5-4 h	OUI (45'/60')	OUI (3 h)
Zhou et al. 2015	-Salle blanche (60m ³); 3 points de mesure (20 cm-1,8m -4 m) -Particules fines (PM _{2,5} et PM ₁₀)	ABS : 220	2 low-cost ; ABS de couleurs différentes	NON	OUI
Zontek et al. 2017	-Bureaux : bonne et mauvaise ventilation -PUF et COV	PLA : 180-230 ABS : 213	2 avec/sans capotage (pas étanche) A: PLA (60') B: ABS (t>60')	NON	NON
Yi et al. 2016	-Enceinte d'essai (500 L) + petite chambre (32,7 m ³) ; T et Humidité contrôlées -PUF	PLA : 215 (Tamb) ABS : 230 (110)	Une imprimante ; 4 couleurs PLA 4 couleurs ABS	OUI (60')	OUI (60')
Stefaniak et al. 2017	-Enceinte d'essai (0,5 m ³) -COV	PLA : 215 (Tamb) ABS : 230 (110)	Une imprimante ; 4 couleurs PLA 4 couleurs ABS	OUI (60')	OUI (60')
Kwon et al. 2017	-Enceinte d'essai (2,5 m ³) ventilée -PUF	T recommandée par le producteur ; T élevée : 265	PLA, ABS ₁ , ABS ₂	OUI (30'/35')	OUI

Tableau 3: Résumé des méthodes utilisées dans les études citées

3.1.2 DISCUSSION DES RÉSULTATS CONCERNANT LES PUF

Les PUF ont fait l'objet de la plupart des recherches. Les résultats des auteurs sont présentés dans le Tableau 4 afin de mieux visualiser et comparer les valeurs trouvées par les différentes équipes.

Article	Émissions ABS			Émissions PLA		
	Taille particules ϕ (nm)	Pic de concentration PUF ($\#/cm^3$)	Taux d'émission PUF ($\#/min$)	Taille particules ϕ (nm)	Pic de concentration PUF ($\#/cm^3$)	Taux d'émission PUF ($\#/min$)
Stephens et al. 2013	11.5-116	3 ABS + 2 PLA $1,42 \times 10^5$	10^{10} - 10^{11}	20-116	2 PLA $2,78 \times 10^4$	10^8 - 10^{10}
Kim, et al. 2015	33	$1,7 \times 10^6$	10^{10} - 10^{11}	PLA ₁ =28 PLA ₂ =188	$5,2$ - $4,5 \times 10^4$	10^8 - 10^9
Azimi et al. 2016	-	-	10^{10}	-	-	10^8
Zhou et al. 2015	265-375	Non comparable	-	-	-	-
Zontek et al. 2017	10	6×10^6	-	-	$2,5 \times 10^3$	-
Yi et al. 2016	Rouge=66,6 Bleu=76,6	Rouge= $2,2 \times 10^5$	-	Rouge=29,1 Bleu=32,2	Rouge= $1,8 \times 10^5$ Bleu= 3×10^5	-
Kwon et al. 2017	<100	$1,1$ - $1,8 \times 10^4$	10^9 - 10^{11}	<100	10^3	10^8

Tableau 4: Résumé des résultats concernant les PUF

L'ABS s'avère être un matériau plus émetteur que le PLA : taux d'émission et nombre de particules par volume sont généralement plus élevés (de deux ordres de grandeur pour les taux) si on travaille avec les filaments en ABS. La dimension des particules ne dépend pas seulement du matériau, mais peut être une conséquence de phénomènes d'agglomération causés par d'autres facteurs, comme les forces inter-particulaires.

A l'heure actuelle, aucune valeur limite réglementaire pour les concentrations de PUF dans l'air intérieur n'a pas été établie. Des valeurs limites d'exposition sur 8h existent pour les poussières : elles ont été fixées à 10 et 5 mg/m³ pour la fraction inhalable et alvéolaire respectivement, sur la base de la masse des particules constituant les poussières. En revanche, déterminer la masse des

particules de taille nanométrique reste difficile à cause des phénomènes imprévisibles d'agglomération.

3.1.3 DISCUSSION DES RÉSULTATS CONCERNANT LES COV

Certains auteurs ont essayé de comprendre et de classer les émissions de COV par rapport au type de matériau. Les études des émissions gazeuses lors de l'impression 3D ont montré que le matériau du filament est important pour déterminer le type de COV émis tandis que l'objet imprimé et le type d'imprimante influencent la quantité totale des COV et les taux d'émission.

Les principaux COV retrouvés dans les émissions des filaments en ABS et PLA selon les études analysées dans ce chapitre sont résumés dans le Tableau 5 :

Substance	PLA	ABS	Commentaires
Styrène [100-42-5]		x	Monomère, constituant principal de l'ABS (appr. 30-80 % des COV)
Lactide [95-96-5]	x		Monomère, constituant principal du PLA (50-75 % des COV)
Formaldéhyde [50-00-0]	x	x	Produits de dégradation ; niveaux accrus pendant l'impression
Acétaldéhyde [75-07-0]	x	x	Produits de dégradation; niveaux accrus pendant l'impression
Isovaléraldéhyde [590-86-3]	x	x	Produits de dégradation ; niveaux accrus pendant l'impression
Méthylméthacrylate (MMA) [80-62-6]	x		Monomère, émis du PLA avec du MMA comme co-polymère
Cyclohexanone [108-94-1]	x	x	Pour l'ABS : niveaux considérablement plus bas du styrène Pour le PLA : niveaux considérablement plus bas du méthylméthacrylate
2,2-butoxyéthoxyéthanol [112-34-5]	x		Approx. 25 % des COV provenant du PLA ; solvant/additif

Tableau 5: Liste récapitulative des substances volatiles retrouvées dans l'air lors de l'impression 3D

Il convient de préciser que le MMA a été retrouvé seulement par une équipe de chercheurs (Steinle, 2016), mais sa présence n'a pas été confirmée par les autres auteurs. Le sujet mériterait d'être approfondi par d'autres enquêtes supplémentaires du fait de la nature sensibilisante et irritante pour la peau et les voies respiratoires de la molécule (INRS, 2013b).

Ainsi, ces résultats pourraient alerter du fait de la dangerosité de certains composés retrouvés, notamment le styrène classé comme reprotoxique suspecté (toxique pour le développement de

classe 2), le formaldéhyde classé cancérigène possible (de classe 1B) et l'acide isocyanique dont l'exposition à plus d'un 1ppb¹³ (tabac) a été associée à l'athérosclérose, la cataracte et l'arthrite rhumatoïde (Roberts et al., 2011). Pourtant, les quantités retrouvées sont généralement très faibles et les niveaux d'une exposition éventuelle restent en dessous de toute dose sans effet nocif observé (NOAEL¹⁴), comme le montre la Figure 19 (Wright, 2014).

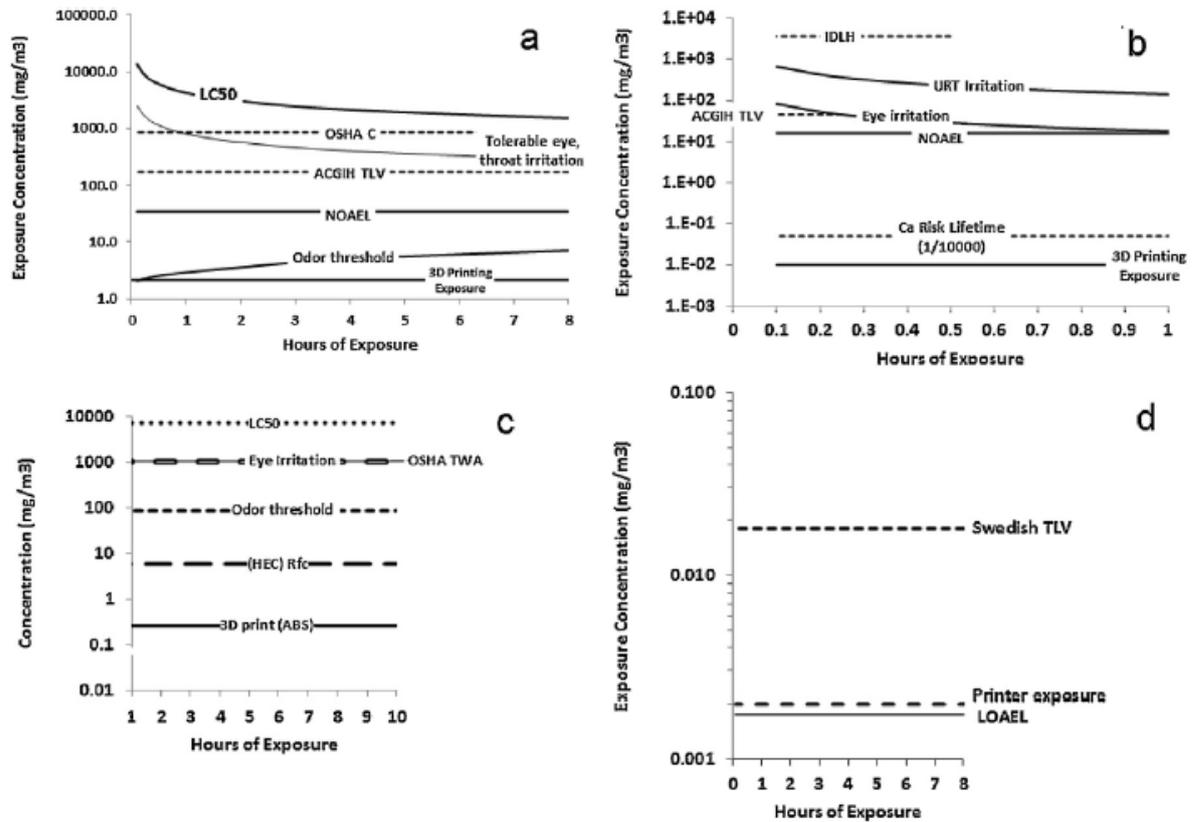


Figure 19: Estimation de l'exposition aux émissions dérivées de l'impression 3D ; a) Styrène ; b) acétaldéhyde ; c) cyclohexane (valeur estimée) ; d) acide isocyanique (valeur estimée) (Wright, 2014)

13 ppb : partie par milliard

14 NOAEL : No Observable Adverse Effect Level

3.2 OBSERVATIONS SUR LE TERRAIN

Les mesures sur le terrain nous permettent d'évaluer l'exposition en conditions réelles des opérateurs qui sont à côté des machines pendant les phases d'impression (réchauffement, impression et récupération de l'objet) et après la fin de la création de l'objet lorsque celui-ci est traité pour la finition ou pour améliorer ses caractéristiques.

Dans le cadre de l'évaluation des risques du secteur « Fabrication additive » au sein d'une entreprise locale, l'INRS a conduit en 2017 une étude de terrain (INRS, 2017) afin de caractériser le type de pollution chimique (particules dans l'air, composés organiques volatils) engendrée par l'impression 3D de matières plastiques. Les mesures ont été réalisées en situation de réelle exposition à proximité des imprimantes 3D. Dans l'atelier, les machines présentes sont de marques et références multiples et les matériaux utilisés (surtout ABS et PLA) proviennent de différents fournisseurs. De ce fait, les paramètres de mise en forme de l'objet à réaliser peuvent varier et avoir un impact sur les émissions pendant l'impression.

Pour les particules, les appareils utilisés ont permis d'obtenir des informations soit sur le diamètre moyen et le nombre de particules par cm^3 (Discmini 3 et 5 qui se basent sur les mesures de courants induits par les particules chargées électriquement), soit sur la distribution en taille de particules entre 10 nm et 10 μm (Nanoscan et OPS¹⁵ qui donnent des mesures en temps réel).

Pour les COV, la stratégie de prélèvement visait l'identification des différents composés éventuellement présents dans l'atmosphère, de façon à confirmer ou non la présence des produits de dégradation thermique retrouvés en laboratoire lors des essais sur les matières premières. Pour ce faire, deux types de mesures ont été mises en place : d'une part, des essais de criblage afin d'identifier le type de polluants, de l'autre, des prélèvements d'ambiance sur des tubes absorbants de façon à déterminer la concentration des polluants prélevés. De plus, des essais de dégradation de matières premières, à partir d'échantillons des différentes références de filaments, ont été menés en laboratoire dans le but de mieux identifier les composés libérés lors du réchauffement des matériaux plastiques à la température d'utilisation préconisée.

Les résultats des mesurages avec les instruments Discmini ont montré, dès les premières phases de l'impression, l'émission de particules de dimensions nanométriques (diamètre compris entre 25-35 nm) avec des concentrations de l'ordre de $2,5 \times 10^4 \text{#/cm}^3$ dans le cas de l'ABS. Une comparaison entre deux typologies de machines (l'une ouverte utilisant du PLA et l'autre munie d'une enceinte fermée utilisant de l'ABS) a été faite. Les mesures en temps réel de la distribution

15 OPS : Optical Particle Sizer

granulométrie des particules émises met en évidence que **l'ABS génère des particules plus petites que le PLA**. Nous observons en effet un pic à 15,4 nm pour l'imprimante travaillant avec l'ABS tandis que pour le PLA, la distribution est plus homogène et le pic est à 48,7 nm. Tous ces résultats sont en phase avec ceux retrouvés dans la littérature et présentés dans la section précédente : **les procédés d'impression 3D émettent un grand nombre de particules de taille nanométrique.**

En ce qui concerne les composés organiques volatils, les résultats des analyses de laboratoire sur les échantillons de filaments, traités à la même température des buses des imprimantes, ont révélé la libération d'une pléthore de composés caractéristiques de chaque matériau. Pour les différents types d'ABS après stress thermique, les composés suivants ont été détectés constamment : styrène, α -méthyl-styrène, acétaldéhyde, éthylbenzène.

Pour le PLA, les substances volatiles suivantes ont été retrouvées : acétaldéhyde et lactide. Dans un cas, le méthacrylate de méthyle a été décelé aussi, probablement à cause des charges du filament (non déclarées par le fabricant), comme il avait été évoqué par Steinle, 2016.

Les prélèvements atmosphériques pour le criblage des polluants ont été effectués à proximité des buses et dans certains cas, à l'intérieur de l'enceinte ; ils ont ainsi permis de détecter les substances suivantes :

- pour l'ABS : styrène, formaldéhyde, acétone, éthanol, éthylbenzène
- pour le PLA : acétone, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques divers

Les prélèvements d'ambiance pour déterminer la concentration des COV libérés ont été réalisés au centre de la zone de travail des opérateurs du secteur d'impression 3D. **Les concentrations mesurées pour les différents COV sont très faibles et parfois elle n'atteignent pas les limites de détection des appareils.** Pour les composés pour lesquels il existe des Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP), tels que le styrène ou le formaldéhyde, on reste bien en dessous de ces valeurs. Le Tableau 6 montre des exemples de concentrations retrouvées par rapport aux valeurs limites existantes (VLEP/VLCT¹⁶) :

16 VLEP, Valeur Limite d'Exposition Professionnelle représente la concentration en polluants dans l'atmosphère de travail à ne pas dépasser sur 8 h : elle vise à protéger les travailleurs sur la durée d'une journée de travail.
VLCT, Valeur Limite Court Terme représente la valeur à ne pas dépasser sur 15 minutes: elle vise à protéger les salariés des effets liés aux pics d'exposition.
Ces valeurs sont fixées par décret du Ministère du Travail.

Composé	N° CAS	Conc mesurée (mg/m ³)	VLEP/8h (mg/m ³)	VLCT/15' (mg/m ³)
Styrène	100-42-5	<0,134	100	200
Formaldéhyde	50-00-0	0,005	0,61	1,25
Acétaldéhyde	75-07-0	0,003	180	-
Éthylbenzène	100-41-4	<0,131	88,4	442
Méthacrylate de méthyle	80-62-6	<0,290	205	410

Tableau 6: Concentrations retrouvées pour les COV

Les résultats montrent dans l'ensemble une très faible pollution en COV au niveau des postes de travail : les concentrations retrouvées sont largement en dessous des valeurs limites établies.

Au milieu de la pluralité des réalités d'entreprise, il faut toujours considérer le contexte dans lequel le secteur d'impression 3D s'inscrit. Une plus grande attention devra être portée aux ateliers où le nombre d'imprimantes 3D est important. En effet, il y a lieu de supposer que les émissions s'additionnent lorsque plusieurs machines travaillent en même temps. Si les concentrations des particules émises sont importantes, les précautions à mettre en place ne changeront pas trop. En considérant les COV, avec plusieurs machines qui impriment leurs objets simultanément, les polluants pourraient atteindre les valeurs limites d'exposition, lorsqu'elles ont été établies. Il convient alors, au cas par cas, d'évaluer la nécessité d'effectuer des prélèvements toujours en partant d'une analyse des matériaux plastiques utilisés et des conditions de travail.

3.3 ÉTUDES DE LA LITTÉRATURE VS. CAS RÉELS

Toutes les informations collectées à partir des études analysées nous ont permis de comprendre quels sont les dangers liés à l'impression 3D, et dans quelles situations ils pourraient représenter des risques pour les opérateurs. Nous avons identifié les points incontournables que nous devons remarquer en entreprise au moment de l'évaluation des risques, mais aussi les aspects moins pertinents de notre démarche.

Depuis l'étude de l'INRS, nous avons constaté que la caractérisation des produits de dégradation des matériaux plastiques sur des échantillons en laboratoire est utile surtout d'un point de vue qualitatif, pour identifier quelles sont les substances volatiles impliquées dans les procédés d'impression. Toutefois, l'étude a montré aussi que les quantités de COV retrouvées sur le terrain, dans l'air ambiant des lieux de travail, sont très faibles. De ce fait, mesurer systématiquement les quantités de COV dans l'air ambiant en situation réelle ne nous semble pas pertinent, les quantités étant souvent au-dessous des limites de détection des instruments les plus couramment utilisés.

Des prélèvements atmosphériques pourraient avoir du sens lors d'une utilisation concomitante de plusieurs imprimantes 3D pour estimer les émissions totales de certains polluants. Dans ce dernier scénario, des mesures individuelles sur les opérateurs seraient précieuses pour vérifier que les expositions ne dépassent pas les valeurs de référence (VLEP, VLCT), lorsqu'elles existent.

En ce qui concerne les émissions particulaires, les mesures dans des conditions contrôlées de température et hygrométrie sont différentes selon qu'elles concernent une imprimante enfermée dans une enceinte ou dans une chambre close, ou qu'elles sont effectuées sur une ou plusieurs imprimantes se trouvant dans des espaces ouverts à côté d'autres activités ou dans des pièces fermées et mal ventilées. Dans les cas de la littérature, les conditions contrôlées sont très utiles pour identifier les polluants en termes qualitatifs (pour les COV) et quantitatifs (pour les PUF) ou pour établir un bruit de fond. Une éventuelle exposition humaine pourra être seulement estimée sur la base de calculs à partir de paramètres établis dès le début des tests : ventilation, débit d'air neuf, température, humidité, etc. Dans les situations d'entreprise (bureaux, salles de travail), par contre, nous sommes face à des incertitudes, pouvant jouer un rôle déterminant sur les résultats. Elles sont liées pour la plupart aux conditions de ventilation, inconnues ou mal gérées, mais aussi à la présence humaine ainsi qu'à l'ouverture de portes et fenêtres.

Pour ce qui est des études de terrain, nous sommes confrontés aussi au problème de la multi-pollution qui pourrait affecter toute une stratégie de prélèvements. La pollution particulaire est toujours présente, il suffit de penser à la pollution environnementale qui touche toutes les réalités. De plus, dans les entreprises on peut rencontrer facilement d'autres sources de composés volatils. Il faut être conscient de ces interférences lors du choix de la mise en place d'une campagne de prélèvements et, éventuellement, dans l'interprétation des résultats.

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les éléments analysés dans le chapitre 3 nous ont aidé pendant nos visites en entreprise. En effet, nous sommes allés sur le terrain avec des connaissances appropriées concernant les émissions et les facteurs les influençant. Nous avons repéré les points critiques dans chaque situation. Les résultats de notre enquête se résument à deux principes de base : l'évaluation du risque chimique lié aux imprimantes 3D et les préconisations de réduction de ce risque, dans un cadre de sauvegarde de la santé des salariés.

4.1 OBSERVATIONS EN ENTREPRISE

Les entreprises qui travaillent avec les imprimantes 3D peuvent présenter des aménagements très variés du secteur d'impression 3D. Des pièces séparées sont parfois aménagées ou bien les imprimantes 3D s'intègrent à côté des autres activités déjà présentes dans l'entreprise. Dans le cadre de cette analyse, trois entreprises ont été visitées afin d'élaborer des suggestions pour l'amélioration des espaces dédiés à la fabrication additive.

4.1.1 CAS N°1

DESCRIPTION

Entreprise qui produit ses imprimantes 3D à partir de pièces fabriquées *in situ* avec des imprimantes 3D FDM. Toutes les activités de l'entreprise se déroulent en *open-space* (cfr. Figure 20 pour le plan approximatif de l'entreprise). Nous avons pu constater, dans la zone centrale de l'atelier, la présence de 98 imprimantes FDM ouvertes affectées à la production des pièces (voir

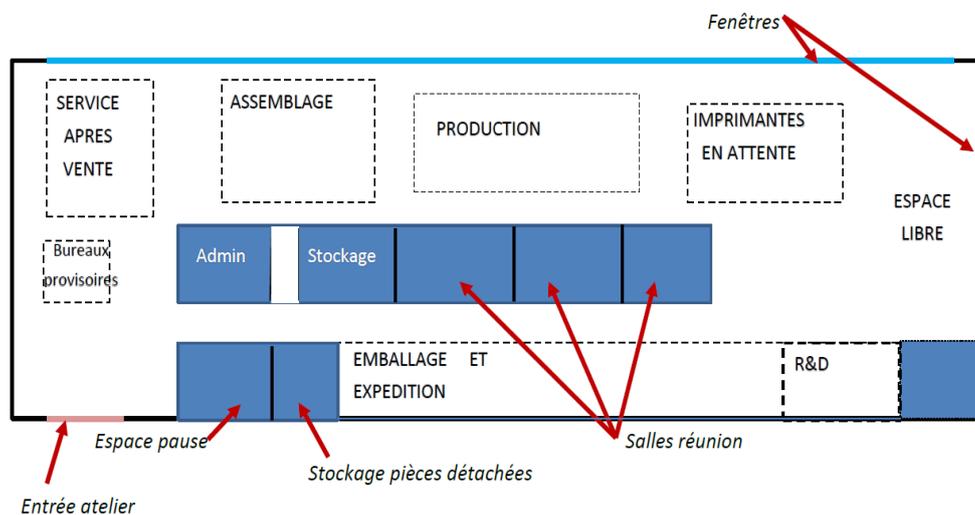


Figure 20: Plan approximatif de l'entreprise.

Figure 21).

A côté de cette zone, trouvent leur place les postes de collage et assemblage des pièces, espaces organisés avec des tables de travail (chacune dédiée à une tâche précise), ainsi que le service après-vente avec des bureaux et un nombre variable de machines en réparation qui sont mises en marche après réparation pour tester leur fonctionnement.

L'aménagement actuel prévoit aussi d'autres secteurs dédiés à différents types de travail :

- Zone d'expédition, où les imprimantes 3D sont en attente dans un premier emballage avant d'être mises en palettes pour la livraison aux clients.
- Secteur Recherche & Développement (R&D) en espace ouvert, avec une dizaine d'imprimantes 3D utilisées pour tester les propriétés physiques des filaments provenant de fabricants diverses.

Au milieu de la grande salle nous retrouvons des pièces séparées par des cloisons qui accueillent :

- Les bureaux administratifs.
- La zone de stockage des produits (bobines à vendre ou composants pour la production).
- Les salles de réunion.

L'atelier est pourvu d'un système de ventilation générale en conduit souple tout le long des locaux, mais il est mis en marche uniquement en été en raison de sa fonction de climatisation. Nous ne constatons pas la présence d'un système d'extraction de polluants ; la dilution des polluants dans l'air ambiant se fait avec l'apport d'air neuf à l'ouverture ponctuelle des nombreuses fenêtres.

La matière première des filaments utilisés est exclusivement le PLA, de couleur orange ou noire, dont la pureté varie de 90 % à 99 %. Les bobines proviennent de deux fournisseurs différents. Les FDS reçues n'apportent aucune information supplémentaire sur les charges et les additifs.

PRÉCONISATIONS POUR L'ENTREPRISE

Le fonctionnement simultané des 98 imprimantes étant rare, nous n'avons pas jugé utile d'effectuer des prélèvements. En effet, pendant une journée de travail représentatif, les



Figure 21: Secteur production : 98 imprimantes 3D FDM en open-space

concentrations des polluants seraient très faibles et non détectables individuellement par les appareils d'usage courant. Toutefois, nous sommes conscient que, pendant la production, des particules et des COV, se dégagent. L'exposition respiratoire et cutanée à ce mélange de polluants pourrait causer un risque d'irritation (voies respiratoires, yeux et peau) qui, sur le long terme, peut s'avérer dangereux pour les travailleurs. De ce fait, il est nécessaire d'empêcher l'accumulation des polluants en diminuant le plus possible leur concentration dans l'air ambiant de l'atelier où des odeurs âcres ont été déjà repérées par les salariés.

Les mesures de prévention que nous proposons visent à minimiser la diffusion des polluants dans le reste de l'atelier. Du fait de la présence de substances chimiques, les locaux de l'entreprise doivent être considérés « à pollution spécifique ¹⁷ ». Le risque potentiel d'exposition aux émissions de l'impression pourrait alors être réduit ou évité avec une ventilation appropriée des locaux ou d'autres stratégies comme le captage à la source et l'évacuation des polluants directement vers l'extérieur. Étant donné le nombre considérable et la disposition des imprimantes dans l'atelier, le capotage individuel des machines n'est pas envisageable. Par contre, il nous semblerait pertinent de mettre en place un cloisonnement de la zone de production (voir Figure 22), conjointement à l'installation d'une aération spécifique avec évacuation de l'air à l'extérieur après passage au travers des filtres HEPA (classe H13 ou supérieures selon la norme EN 1822-1, d'après l'étude de Kwon et al., 2017). Il serait intéressant d'envisager l'installation d'un système de réglage de la température et de l'hygrométrie dans la nouvelle zone cloisonnée pendant le fonctionnement des imprimantes, ce qui est important pour la stabilité des objets en production. Un apport d'air neuf devrait être prévu afin d'équilibrer l'extraction d'air pollué. Nous renvoyons à la section 4.3.1 de ce mémoire pour une description plus approfondie des systèmes de ventilation.

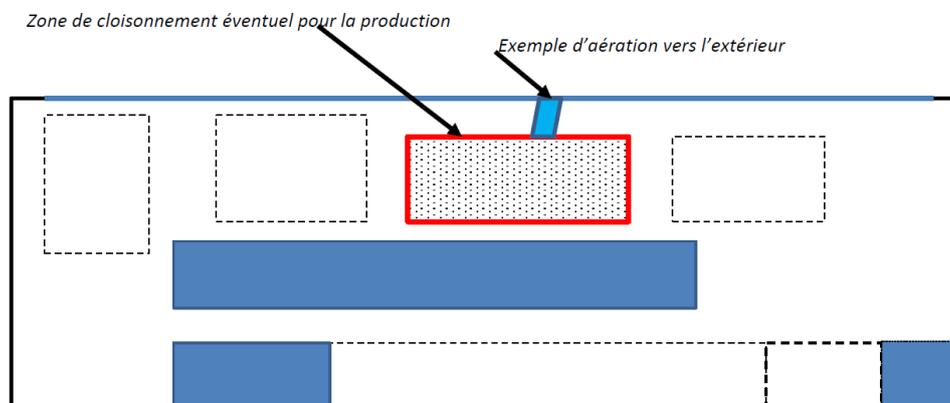


Figure 22: Proposition de cloisonnement avec système d'extraction d'air.

17 « Locaux à pollution spécifique » : les locaux qui abritent les imprimantes 3D sont considérés comme des locaux de travail à pollution spécifique du fait des émissions d'aérosols lors du procédé d'impression. Pour la définition établie dans l'article R.4222-3 du Code du Travail voir la section 4.3.1.

4.1.2 CAS N°2

DESCRIPTION

Laboratoire de bricolage (« *Brico-Lab* ») au sein d'une grande entreprise où les employés peuvent réaliser leurs projets en utilisant les différentes technologies mises à disposition, parmi lesquelles l'impression 3D. Une dizaine d'imprimantes FDM ouvertes et une imprimante basée sur la technologie de la stéréolithographie (SLA) y sont installées. Il s'agit du concept du Fab Lab.

L'atelier est organisé en *open-space*, sur une surface de dimensions moyennes. Les imprimantes FDM sont placées ensemble sur une étagère le long d'un mur, à côté d'autres activités (Figure 23). Dans cet atelier, l'ABS est devenu un matériau obsolète, vu qu'il est perçu comme dangereux et que son coût reste élevé relativement à d'autres matériaux. Les opérateurs travaillent désormais quasi exclusivement avec du PLA (souvent mélangé avec des charges qui en améliorent les propriétés) et d'autres matériaux de nouvelle génération capables de former des objets avec des caractéristiques rhéologiques très satisfaisantes. Par exemple : mélange de fibres de bois et PLA, filaments en caoutchouc ou en mélasse de bambou qui gagnent en flexibilité, filaments créés à partir des lianes. La recherche dans ce domaine est en plein essor et des nouveaux matériaux sont proposés régulièrement aux utilisateurs.



Figure 23: Disposition des imprimantes sur une étagère.

Dans l'atelier on ne constate pas d'installations d'aération générale. Le renouvellement d'air est assuré par l'ouverture de deux fenêtres présentes sur un côté de la salle. L'absence d'une ventilation mécanique devient particulièrement gênante sur les créneaux de grande affluence lorsque les utilisateurs travaillent en coactivité (maux de tête et irritation des yeux).

PRÉCONISATIONS POUR L'ENTREPRISE

Nous nous trouvons à nouveau en face d'un « *local à pollution spécifique* » pour lequel l'aération est essentielle afin de diluer les polluants de provenance différente. L'idéal serait d'installer un système de ventilation avec extraction d'air/apport d'air neuf permettant d'améliorer le ressenti des utilisateurs, principalement les travailleurs qui restent sur place au long de la journée de travail.

Nous constatons une évolution continue de l'utilisation des matières premières. À l'heure actuelle le PLA prédomine, mais toute une nouvelle gamme de filaments est en cours d'expérimentation et d'évaluation au sein de l'atelier. Nous conseillons à l'entreprise d'informer le médecin du travail de l'introduction de tout nouveau matériau pour une évaluation de son risque potentiel.

4.1.3 CAS N°3

DESCRIPTION

Il s'agit du secteur Recherche&Développement de l'entreprise (« Add Lab ») qui abrite une quarantaine d'imprimantes 3D de type FDM dans une pièce fermée d'environ 30 m² (volume 76 m³). Cette pièce a été équipée d'un système d'extraction d'air (2 points d'extraction au plafond qui rejettent l'air extrait à l'extérieur) et d'un système de climatisation qui permet de réguler la température et l'hygrométrie par brassage d'air de la pièce (2 bouches de soufflage au plafond). La pièce ne contient pas d'arrivées d'air neuf de compensation. Suite aux remontées des équipes (problèmes d'odeurs et céphalées), la plupart des imprimantes ont été déplacées provisoirement dans un local plus ouvert (au plafond), ce qui rend les conditions de travail plus confortables.

En prévision d'un déménagement de l'Add Lab dans de nouveaux locaux où les différentes typologies d'impression seront placées dans des salles dédiées, une réflexion concernant l'aménagement, et en particulier, les installations de ventilation est engagée par l'entreprise, afin de réduire au maximum la présence de polluants dans l'atmosphère de travail.

PRÉCONISATIONS POUR L'ENTREPRISE

En raison de la grande capacité de dispersion et de diffusion des nanoparticules dans l'atmosphère des lieux de travail, il convient de privilégier le captage au plus près de la source d'émission. En cas de nouvelle acquisition, il est donc préférable de choisir des machines équipées d'un capotage/carénage relié à un système d'extraction à la source fourni par le producteur.

Pour les imprimantes 3D déjà en place, le projet de l'entreprise est de séparer les typologies d'impression dans le nouvel aménagement, ce qui s'adapte très bien aux stratégies de réduction des risques. Étant donné que le nombre de machines et leur agencement est amené à évoluer, il vaudrait mieux s'orienter vers un système d'extraction d'air positionné au-dessus des plans de travail où les machines sont installées. L'air extrait serait rejeté à l'extérieur (le recyclage d'air est à proscrire) après avoir été préalablement filtré. Pour cela, il est recommandé d'utiliser des filtres à très haute efficacité (HEPA) de classe supérieure à H13 (selon la norme EN 1822-1). Les locaux devraient être pourvus d'une ou plusieurs arrivées d'air neuf de compensation localisées de telle

façon qu'elles ne contrarient pas le fonctionnement d'autres dispositifs comme les systèmes de climatisation. Afin de mettre en place un système équilibré, il conviendrait de calculer au préalable les débits d'extraction et d'apport d'air neuf. Pour ce faire, l'entreprise pourrait bénéficier de l'accompagnement des agents de prévention de la CARSAT¹⁸ (ingénieurs conseils) ou d'autres structures privées.

4.2 PROPOSITION D'UN PROTOCOLE D'ÉVALUATION DES RISQUES

Les entreprises ayant aménagé des espaces d'impression 3D doivent faire l'objet d'une évaluation des risques pour rédiger le Document Unique d'évaluation des risques professionnels (DUERP, créé par le Décret n°1016 du 5 novembre 2001) en tenant compte des locaux, des machines, des produits utilisés, de l'efficacité des moyens de protection existants et de leur utilisation selon les postes de travail.

Comme évoqué dans notre Introduction, les risques de la fabrication additive par procédé FDM ont été peu évalués jusqu'à présent. Les entreprises utilisant cette nouvelle technologie mettent souvent en place leurs propres systèmes de sécurité, basés sur les règles déjà existantes pour la fabrication traditionnelle.

Les principales organisations internationales de normalisation (ISO¹⁹ et ASTM²⁰ aux États Unis, CEN²¹ en Europe) et les comités techniques (TC) ont été sollicitées par les acteurs du marché pour élaborer des normes spécifiques visant à définir la terminologie, les interfaces techniques, les aspects juridiques des contrats avec les clients, etc. En parallèle, au niveau national, plusieurs organismes de normalisation (ONN) travaillent également sur le sujet.

En France, c'est le cas de l'AFNOR²² avec son comité UNM²³920 (Magistrelli, 2018a). Courant 2015, un groupe d'experts (nommé « Problématiques de sécurité ») a été institué pour soumettre des propositions de normes de sécurité à l'étude du comité ISO TC 261. Ce comité s'occupe de la fabrication additive et ses travaux sont encore en cours. Il n'est pas simple d'élaborer des règles de gestion de risques au même rythme de développement des procédés de fabrication additive. Des projets ont été mis en place par différentes institutions (Mattiuzzo, 2016). A titre d'exemple nous citons :

18 CARSAT : Caisse d'Assurance Retraite et de Santé Au Travail

19 ISO : International Organisation for Standardization

20 ASTM : American Society for Testing Material

21 CEN : Comité Européen de Normalisation

22 AFNOR : Association Française de NORmalisation

23 UNM : Union de Normalisation de la Mécanique

- I. « Les émissions de substances dangereuses par les imprimantes 3D », projet allemand de l'Institut pour la sécurité et la santé au travail. Le programme de mesurage vise à déterminer l'exposition par inhalation aux émissions induites par la fabrication additive.
- II. « Impression 3D/Fabrication additive », groupe de travail au sein de l'organisme d'assurance sociale allemande des accidents du travail et des maladies professionnelles. Le but est de fournir des informations utiles aux inspecteurs du travail dans le cadre de leur activité de conseil, prévention et surveillance.
- III. « Imprimantes 3D », projet belge de l'Institut fédéral de la sécurité et de la santé au travail. Dans ce cas, la sécurité des produits est prise en compte. Parmi les objectifs, on retrouve l'examen de questions d'ordre juridique : quelles informations le fabricant d'une imprimante est obligé de fournir par rapport aux risques qu'elle peut présenter ? Ou encore, comment se répartit la responsabilité pour la sécurité du procédé et du produit fini quand les matériaux et les logiciels proviennent de fournisseurs différents ?
- IV. « Nouveau guide pour le classement des risques et la défense de sécurité », groupe de travail de l'ASTM créé en 2017 pour faire comprendre aux utilisateurs de machines les risques associés aux différents systèmes de fabrication additive et les mesures qui devront être prises pour assurer la sécurité des opérations.

En l'absence de normes universellement adoptées, l'analyse des études pratiques, présentée dans les chapitres précédents, permet de comprendre quels sont les points critiques à mettre en avant lors de l'évaluation des risques du procédé d'impression 3D FDM. Le but est d'aider à protéger les utilisateurs contre les matériaux et les gestes potentiellement dangereux. Par conséquent, nous proposons le protocole suivant.

4.2.1 ACTIONS À MENER EN ENTREPRISE

(1) Inventaire des matériaux thermoplastiques utilisés

Les matériaux pour l'impression 3D proviennent de nombreux producteurs et peuvent présenter des propriétés physico-chimiques et rhéologiques différentes (dureté, flexibilité, couleur, etc.).

Il convient de procéder à un **examen des caractéristiques des matériaux constituant les filaments, surtout si de nouvelle introduction dans l'entreprise**. Ce qui n'est pas toujours évident, du fait que les producteurs n'ont pas l'obligation de fournir les FDS des articles finis tels que les filaments. Alors, il s'avère nécessaire d'aller chercher les informations dans la littérature (études de laboratoire). Cette évaluation permet d'estimer qualitativement les produits

d'émission des matériaux (particulaires et gazeuses).

(2) Inventaire d'autres produits liés au procédé d'impression 3D FDM

N'oublions pas que les risques liés à l'impression 3D FDM concernent aussi les opérations de pré (produits de maintenance des imprimantes, adhésifs) et post-production (ponçage, sablage, nettoyage, application de peintures, traitements de surface, etc.). Ces opérations incluent l'utilisation de produits chimiques divers, dont les solvants. Il est donc nécessaire de prendre en compte les risques générés pendant ces phases à travers l'étude en amont de la toxicité des produits. L'observation des conditions d'utilisation relèvera de la présence de systèmes de protection collective (aération, hottes, tables aspirantes) et le port éventuel des protections individuelles (gants, masques, etc.). Dans certains cas, une étude de poste pourrait se révéler particulièrement intéressante afin de comprendre la réelle exposition (fréquence et durée) sur la base des procédés adoptés et des quantités manipulées.

(3) Nombre, type et disposition des imprimantes 3D

Afin de mener une évaluation des risques plus précise, il faut prendre en compte les **caractéristiques des locaux** (*open-space* ou salles dédiées), **le type et le nombre d'imprimantes présentes et leur disposition dans les locaux**.

Penser à détecter les coactivités éventuellement présentes. Le risque d'exposition pour d'autres salariés de l'entreprise, dont les tâches ne sont pas associées à l'impression 3D, pourrait augmenter, si les imprimantes n'ont pas été placées dans des pièces dédiées.

En ce qui concerne les imprimantes présentes en entreprise, comme indiqué dans la section 2.4.1, il y a lieu de prendre en considération l'imprimante par rapport au modèle (ouverte, carénée ou capotée), le nombre de buses dont elle est dotée et les températures maximales de fonctionnement (buses et plateau). L'état de l'imprimante influant sur les émissions, il est utile de s'assurer de la **mise en place d'une maintenance régulière des machines**. Enfin, il est important de **vérifier la présence ou pas d'extraction des polluants à la source**. Dans certains cas, dès leur conception, les imprimantes sont dotées de dispositifs de captage à la source, ce qui réduit la diffusion des polluants dans l'air ambiant, comme décrit dans le chapitre 3.

(4) Observation des facteurs d'impact sur les opérateurs

- Nombre d'opérateurs.
- Fréquence d'utilisation des imprimantes.

La fréquence d'utilisation des imprimantes est un facteur déterminant à considérer: la mise en route journalière du procédé d'impression impacte sur le niveau de risque plus qu'un emploi ponctuel.

- Durée de l'impression de l'objet.

- Temps réel d'exposition des opérateurs.
- Identification des tâches exposantes.

Il faut prendre en compte aussi la possibilité que le matériau thermoplastique utilisé continue à libérer des polluants après l'impression (par exemple l'ABS).

(5) Évaluation des Équipements de Protection Collective (EPC):

En présence d'installations pour l'impression 3D, nous sommes face à des « locaux à pollution spécifique » (voir les sections 4.1.1 et 4.3.1) qui sont soumis à des contraintes d'aération et d'assainissement définies par le Code du Travail (*article de R.4222-1 à R.4222-17*).

Quel que soit le type de local qui abrite l'impression 3D, il convient d'évaluer le système de ventilation générale afin d'en estimer l'efficacité par rapport au volume des locaux. La présence d'une extraction d'air et/ou d'une climatisation devra être prise en compte, parce que, selon la littérature, elles peuvent influencer la concentration en particules et leur diffusion dans les atmosphères des lieux de travail.

La présence d'un système de captage à la source intégré aux machines, est un plus qui contribue davantage à la diminution des émissions et donc des risques pour les opérateurs.

(6) Évaluation des Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Certaines entreprises mettent à disposition de leurs salariés des EPI (gants, masques ou combinaisons) surtout s'il y a manipulation ponctuelle de produits jugés dangereux. Ceci concerne principalement les tâches de préparation à l'impression ou de finition de l'objet lors de l'emploi de substances chimiques, notamment colles et solvants. Il faudra évaluer si ces protections sont adaptées au risque engendré par le procédé considéré.

(7) Métrologie

Dans la démarche d'évaluation des risques liés strictement à l'impression 3D FDM, les mesurages ne doivent pas représenter une étape obligée. La nécessité de faire des prélèvements est à évaluer au cas par cas. En effet, les études précédentes montrent que pour les composés volatils les quantités retrouvées ne sont pas toujours significatives, au vu du nombre de biais qui se présentent lors des campagnes de prélèvements.

Des mesures de la présence de particules dans l'air ambiant des lieux de travail seraient intéressantes pour estimer l'efficacité des systèmes d'encoffrement des imprimantes et des systèmes de ventilation générale. Mais les instruments de mesures pour les particules de taille nanométriques ne sont pas encore répandus au-delà des laboratoires de recherche et leur emploi serait d'un coût non négligeable au regard des informations apportées.

4.3 CONSEILS DE PRÉVENTION

Jusqu'à présent, les groupes de travail en charge de la normalisation des procédés de la fabrication additive n'ont pas encore abouti à la rédaction d'indications pour la démarche de prévention sur les lieux de travail. Donc, une mise en place du principe de précaution s'impose. Pour ce faire, nous allons proposer des actions à mener en entreprise, selon une hiérarchisation basée sur les résultats des études parues jusqu'à présent dans la littérature et analysés dans ce travail de recherche (voir chapitre 3). Enfin, nous mettrons en évidence les points que nous estimons essentiels à destination des équipes de santé au travail pour assurer un suivi des entreprises le plus efficace possible.

4.3.1 PRÉCONISATIONS POUR LES ENTREPRISES

MATIÈRES PREMIÈRES

(a) Éliminer ou réduire en amont la quantité de matières premières les plus dangereuses ou connues pour leur capacité à libérer des composants dangereux pour la santé humaine.

Le choix de filaments émettant le moins possible de PUF et de COV est une préconisation difficile à mettre en œuvre du point de vue technique en raison du peu d'informations disponibles pour l'utilisateur final sur la composition des matériaux. Les FDS, quand elle sont fournies, manquent d'informations complètes. En outre, peu d'études sont encore disponibles sur la caractérisation des émissions de PUF et de COV en fonction des matériaux / imprimantes. Cependant, nous avons observé sur le terrain un changement de tendance dans l'utilisation de l'ABS face au PLA : il y a six mois, chez certaines entreprises la présence de l'ABS était prédominante ; aujourd'hui son utilisation a été dépassée par le PLA, grâce à l'amélioration des propriétés rhéologiques et au moindre coût de ce dernier.

Nous recommandons aux entreprises de communiquer aux services de santé au travail correspondants tout changement au niveau des matières premières utilisées pour la fabrication des objets. Des experts pourront ainsi mener une évaluation pour repérer les substances dont l'utilisation, dans les conditions d'impression 3D, pourrait se traduire en un risque pour la santé humaine.

Nous devons considérer que certains matériaux peuvent continuer à libérer des polluants après la phase d'impression : il est alors conseillé de stocker les pièces finies dans des locaux séparés des zones de travail.

(b) Respecter les conditions de mise en œuvre préconisées par les fabricants, notamment la température d'extrusion du filament conjointement à la température du plateau.

Généralement, les températures conseillées permettent aux matériaux utilisés de garder leur stabilité thermique. Ainsi il est important de suivre les indications du fournisseur pour éviter l'augmentation des émissions (particulaires et gazeuses), conséquence de la dégradation qui se développe lors du réchauffement des thermoplastiques aux hautes températures. Ceci devient particulièrement important au sein des secteurs Recherche&Développement des grandes entreprises, où le but est de tester de nouveaux matériaux dans les conditions les plus poussées, notamment en ce qui concerne la température. Dans ces cas de figure, les opérateurs devront prendre des mesures de précaution supplémentaires par rapport à un travail d'impression normal. Notamment, le port ponctuel d'un masque, avec filtre adapté aux émissions, pourrait s'avérer nécessaire.

IMPRIMANTES

(a) Organiser les espaces d'impression 3D.

Il est préférable de disposer les imprimantes dans un local dédié, sans autre activité à proximité pour éviter d'exposer d'autres opérateurs. Cela n'est pas envisageable dans les Fab Labs, décrits dans la section 1.1.1. Pour ces structures, il convient d'envisager d'autres stratégies au cas par cas.

Comme évoqué dans la section 3.3, en présence de plusieurs machines, il est conseillé de réduire au minimum le nombre d'imprimantes 3D fonctionnant simultanément, afin de limiter la concentration des polluants dégagés. Dans le cas des COV, le principe du cumul de toxicité pourrait s'appliquer, mais uniquement pour les substances pour lesquelles une VLEP a été établie. L'indice de cumul de toxicité (IC) tient compte de l'additivité des effets des différents COV libérés dans l'atmosphère selon la formule suivante :

$$\text{IC} = \sum_{i(0 \rightarrow n)} \frac{\text{Cm}_i}{\text{VLEP}_i}$$

Cm_i : concentration mesurée
VLEP_i : Valeur Limite d'Exposition
Professionnelle

Afin de vérifier que les concentrations de COV n'atteignent pas des valeurs préoccupantes pour la santé, nous préconisons la possibilité de mettre en œuvre une campagne de prélèvements en cas d'utilisation simultanée d'un nombre important d'imprimantes 3D (n>20) et selon le type de filament utilisé. La faisabilité de ce calcul sera soumise à l'existence d'une VLEP pour chaque substance qui pourrait être émise.

D'après nos connaissances actuelles, nous envisageons des mesurages uniquement dans le cas décrit ci-dessus.

(b) Préférer des modèles d'imprimantes disposant d'un caisson fourni par le fabricant.

En raison de la grande capacité de diffusion des nanoparticules dans l'atmosphère des lieux de travail et du risque d'inhalation de COV et PUF présent dès le début du procédé d'impression, jusqu'à la récupération de l'objet fini, la recommandation de base est l'endiguement de ce type d'imprimantes dans des enceintes ventilées. L'enceinte idéale, conçue en même temps que l'imprimante, sera dotée d'un système d'extraction de particules et de COV à la source avec une évacuation à l'extérieur associée au passage à travers des filtres spécifiques. Les filtres doivent être adaptés à la fois à la captation des particules et à celle des COV (filtre à charbon), surtout si les filaments utilisés sont en ABS. Pour les particules ultrafines différents types de filtres ont été testés (voir section 3.1, Kwon et al., 2017). Voici les plus performants :

- ✓ Les filtres à membrane en polyéthylène.
- ✓ Les nanomembranes.
- ✓ Les filtres HEPA de type H13 ou supérieurs, qui se sont révélés les plus efficaces avec le 99,95% de particules retenues (émission par un filament en ABS).

Le Tableau 7 précise les différentes classifications des filtres selon la norme NF EN 1822-1 (Janvier 2010) :

Classe filtres	Valeur intégrale	
	Efficacité d'épuration %	Pénétration %
E10	85	15
E11	95	5
E12	99,5	0,5
H13	99,95	0,05
H14	99,995	0,005
U15	99,9995	0,0005
U16	99,99995	0,00005
U17	99,999995	0,000005

Tableau 7: Classification des filtres

Les classes des filtres sont décrites comme suit :

- EPA 10 - EPA 12 : Filtres à air particuliers efficaces
- HEPA 13 - HEPA 14 : Filtres à air particuliers à haute efficacité
- ULPA 15 - ULPA 17 : Filtres à air à pénétration ultra faible

Tout système de filtration intégré aux caissons des imprimantes doit être régulièrement entretenu. Il faut respecter la durée d'utilisation et la procédure d'élimination du filtre de manière à éviter la dispersion des polluants dans l'environnement.

Les imprimantes 3D enfermées dans un caisson profitent aussi d'une température plus stable tout au long de l'impression (buse et plateau), ce qui est important pour améliorer la qualité de l'objet fini. Les meilleurs résultats, en termes d'endiguement et de stabilité, sont obtenus quand l'enceinte est installée par le fabricant dès la conception de la machine. Cependant, la plupart des imprimantes 3D présentes sur le marché sont ouvertes et sans équipement de ventilation ou de filtration.

Dans les cas où un capotage individuel des machines s'avère impossible à réaliser (par exemple en présence d'un nombre important d'imprimantes), il convient de privilégier le captage au plus près de la source d'émission à travers une aspiration localisée : une hotte rejetant l'air à l'extérieur après filtration avec filtre HEPA pourrait représenter une solution efficace.

(c) Mettre en place un planning d'entretien et maintenance de l'imprimante.

La maintenance de l'imprimante revêt une importance fondamentale. En effet, il est nécessaire d'entretenir régulièrement l'extrudeur et les buses. La propreté de ces dispositifs évite les phénomènes d'encrassement et donc, le blocage du filament dans l'extrudeur pendant l'impression, source d'augmentation considérable des émissions, selon les résultats analysés dans la section 3.1 (Yi et al., 2016 et Aleksandr B. Stefaniak et al., 2017) . En cas de problème, il convient de ne pas ouvrir l'enceinte tout de suite après le bourrage de l'extrudeur. Un dispositif de sécurité pourrait alors être intégré : il devra couper automatiquement le système de réchauffement de l'extrudeur et bloquer la porte d'accès à l'imprimante le temps nécessaire au refroidissement de la buse et du filament thermoplastique et à l'élimination des polluants, si présence d'un système d'aspiration.

LA VENTILATION DES LOCAUX

Comme mentionné dans le chapitre 4, dans un cadre professionnel, le site d'implantation des imprimantes 3D est défini par le Code du Travail (*article R4222-3*) comme « local à pollution spécifique ». A ce jour, il n'existe pas de réglementation applicable à la ventilation des lieux de travail soumis à la pollution nanoparticulaire. Dans le but de réduire l'exposition des utilisateurs aux émissions nous nous appuyerons sur la réglementation générale de l'aération et l'assainissement de l'air en milieu professionnel (*articles de R.4222-1 à R4222-17 du Code du Travail*), dont nous citons les trois articles qui nous intéressent directement :

- *Article R4222-3 du Code du Travail* - « les locaux à pollution spécifique sont des locaux dans lesquels des substances dangereuses ou gênantes sont émises sous forme de gaz, vapeurs, aérosols solides ou liquides autres que celles qui sont liées à la seule présence humaine

ainsi que des locaux pouvant contenir des sources de micro-organismes potentiellement pathogènes et les locaux sanitaires ».

- Article R4222-6 du Code du Travail - Lorsque l'aération est assurée par ventilation mécanique, le débit minimal d'air neuf à introduire par occupant est fixé dans le Tableau 8 :

Désignation des locaux	DEBIT MINIMAL d'air neuf par occupant (en mètres cubes par heures)
Bureaux, locaux sans travail physique	25
Locaux de restauration, locaux de vente, locaux de réunion	30
Ateliers et locaux avec travail physique léger	45
Autres ateliers et locaux	60

Tableau 8: Débit minimal d'air neuf selon les locaux.

Pour les ateliers ou les locaux de travail qui nous concernent, le débit minimal d'air neuf à introduire par occupant est donc de 60 m³/h.

- Art. R4222-11 du Code du Travail - « Pour chaque local à pollution spécifique, la ventilation est réalisée et son débit déterminé en fonction de la nature et de la quantité des polluants ainsi que, le cas échéant, de la quantité de chaleur à évacuer, sans que le débit minimal d'air neuf puisse être inférieur aux valeurs fixées à l'article R. 4222-6. Lorsque l'air provient de locaux à pollution non spécifique, il est tenu compte du nombre total d'occupants des locaux desservis pour déterminer le débit minimal d'entrée d'air neuf ».

Les obligations qui découlent de ces définitions concernent la ventilation et le contrôle des polluants résiduels qui n'ont pas pu être captés à leur source d'émission.

Afin d'améliorer la qualité de l'air, il est essentiel que les locaux qui abritent des imprimantes 3D soient équipés d'une installation de ventilation adaptée et pourvus d'un dispositif d'extraction d'air pollué positionné au plus près de la source d'émission. L'air extrait devra être évacué à l'extérieur à travers des filtres capables de capter les polluants (filtres HEPA+filtres à charbon). Il en résulte que les locaux devront être alimentés en air neuf de compensation par un système de ventilation générale mécanique dont les objectifs sont :

- ✓ Apporter de l'air neuf pour compenser l'air extrait et pour les opérateurs.
- ✓ Assurer une dilution des polluants résiduels par renouvellement d'air.

Les débits d'extraction et d'apport d'air neuf devront être bien étudiés en amont par des experts pour éviter les pertes en efficacité des installations, toujours en restant en conformité avec l'exigence réglementaire prévue par le Code du Travail :

- Article R.232-5-7 – « Les dispositifs d'entrée d'air compensant les volumes d'air extraits doivent être conçus et disposés de façon à ne pas réduire l'efficacité des systèmes de captage ».

L'efficacité de ces installations est liée à leur conception et à leur dimensionnement, en tenant compte notamment :

- de la disposition des installations les unes par rapport aux autres ;
- de la présence de portes et fenêtres susceptibles d'entraîner des variations dans l'équilibre entre l'apport et l'extraction d'air ;
- des systèmes de climatisation éventuellement associés.

La compensation permet une maîtrise des paramètres de température et de vitesse d'air introduit ce qui est fondamental pour les procédés d'impression 3D. En effet, la circulation d'air, n'est pas toujours compatible avec l'impression 3D qui nécessite parfois une grande stabilité thermique du couple buse-plateau. L'ABS, par exemple, est très sensible au phénomène de la rétractation du plastique au refroidissement (« *warping* ») qui provoque une déformation de l'objet et son décollement du plateau. Afin de stabiliser la température et l'hygrométrie des locaux, il serait judicieux d'associer la ventilation à un système de climatisation, pour autant qu'elles ne rentrent pas en conflit.

Enfin, il est nécessaire de rappeler qu'il appartient à l'employeur d'assurer une aération adéquate et de maintenir l'assainissement des lieux de travail (*Articles R4222-1 à R4222-17 du Code du Travail*). Le chef d'entreprise est responsable aussi de l'entretien de l'ensemble des installations pour la ventilation (*Code du Travail, article R.4222-20*).

Pour les locaux à pollution spécifique des contrôles annuels sont prévus, notamment :

- ✓ débit global d'air extrait ;
- ✓ pressions statiques et vitesses d'air ;
- ✓ examen de l'état de tous les éléments de l'installation.

RÈGLES GÉNÉRALES DE PRÉVENTION EN MILIEU PROFESSIONNEL

Étant donné que la ventilation reste le moyen principal pour diminuer l'exposition des salariés lors de l'impression 3D, les règles générales de prévention du risque chimique doivent être appliquées pour minimiser l'exposition à l'ensemble des agents chimiques repérés.

Les mesures ultérieures à mettre en place sont :

- Informer et former les opérateurs sur les risques liés à l'utilisation des matériaux thermoplastiques et des produits chimiques manipulés.

- Respecter les règles d'hygiène afin d'éviter toute contamination secondaire par voie orale :
 - ✓ ne pas manger, boire, fumer, mâcher de la gomme sur les lieux de travail.
 - ✓ se laver soigneusement les mains avant chaque pause.

4.3.2 PRÉCONISATIONS POUR LES ÉQUIPES DE SANTÉ AU TRAVAIL

Dans le milieu professionnel, plus en plus d'entreprises utilisent les imprimantes 3D. Peu importe la technologie utilisée, il est reconnu que l'impression 3D dégage des polluants. Il faut donc être vigilants par rapport aux risques pour les opérateurs et mettre en place des mesures de prévention adaptées, en abordant chaque situation toujours avec bon sens.

Le suivi d'une entreprise utilisatrice d'imprimantes 3D comporte surtout une mise à jour régulière des évolutions qui caractérisent le secteur. Cela sera mis en place en demandant à l'entreprise de notifier :

- ✓ les changements de matériaux (filaments, poudres, multi-matériaux, selon la technologie adoptée par l'entreprise) tous les ans. Dans le cas des imprimantes FDM, pour tout nouveau filament, une étude des propriétés physico-chimiques du matériau thermoplastique employé s'impose dans la mesure du possible, afin d'évaluer sa toxicité.
- ✓ l'introduction d'autres modèles d'imprimantes ou l'adoption de nouvelles technologies à côté de la FDM qui pourraient introduire d'ultérieures problématiques à celles déjà prises en compte.
- ✓ Le planning d'entretien du système de ventilation (extraction/compensation) dans les locaux où les imprimantes sont placées ; cela dans le but de garantir l'efficacité de son bon fonctionnement.

En ce qui concerne le suivi biologique des salariés, il n'est pas toujours pertinent et ne doit pas représenter une démarche systématique. On devra évaluer au cas par cas des paramètres comme le matériau des filaments, l'existence d'un indicateur biologique de référence fiable selon les émissions probables liées à ce matériau, la fréquence et la durée de l'exposition. L'opportunité de mettre en place une biométrie dépendra de l'ensemble de ces données et de la faisabilité et fiabilité des mesures éventuelles.

5 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le secteur de la fabrication additive progresse à un rythme étonnant. Des mises à jour de l'état de l'art régulières et fréquentes s'avèrent donc nécessaires.

Notamment, l'ABS est un matériau qui, pendant les six derniers mois, a vu baisser son utilisation dans certaines entreprises qui ont préféré le remplacer, du fait surtout de sa toxicité supposée et évoquée par certains auteurs (émission de styrène et aldéhydes, bien qu'en faibles quantités, (Azimi et al., 2016; Aleksandr B. Stefaniak et al., 2017; Zontek et al., 2017)). De plus, son coût reste plutôt élevé. D'autres matériaux présentant des caractéristiques rhéologiques similaires, mais perçus comme moins dangereux, ont fait leur apparition sur le marché. En effet, la recherche dans le domaine est centrée sur les tests de matériaux innovants émettant le moins possible de substances dangereuses. Des filaments de nouvelle conception utilisent par exemple de la matière première d'origine végétale ou recyclée : mélasse de bambou, caoutchouc, fibres de bois. Il convient de rester vigilant dès lors que ces matériaux peuvent être eux aussi émetteurs. Dès qu'un nouveau matériau est mis sur le marché, il sera nécessaire d'évaluer sa toxicité éventuelle : de nouveaux risques pourraient être dévoilés.

La technique d'impression FDM a fait l'objet de ce mémoire. Dans le domaine de la fabrication additive, la FDM s'est rapidement imposée dans les entreprises grâce à sa simplicité d'installation et d'utilisation. Mais, cela ne signifie pas qu'elle restera la solution gagnante pour toute exigence de prototypage et de fabrication d'objets. D'autres techniques plus efficaces et rapides sont en train de se développer. Entre autres, la technologie « Multi Jet Fusion™ » lancée par HP en 2016. Il s'agit d'un procédé multi-matériaux et multi-couleurs basé sur une technologie à jet d'encre thermique sur un lit de poudre pour obtenir des pièces en thermoplastique. L'imprimante, de type industriel, permet la fabrication de centaines de pièces en deux-trois heures de travail, ce qui la rend très performante en termes de productivité, en dépit de son coût élevé.

Pour le moment le procédé ne fonctionne qu'avec du polyamide, mais le fabricant a déjà annoncé que cette technologie évoluera pour traiter également des céramiques et des métaux.

Les multi-matériaux représentent une nouvelle frontière. Ils permettent la fabrication de produits qui intègrent des propriétés différentes de celles des matériaux pris individuellement en combinant des caractéristiques variées (Magistrelli, 2018b).

En général toutes ces technologies de fabrication additive n'ont pas encore fait l'objet d'investigations approfondies du point de vue du risque chimique et de la santé au travail.

Des bases de données commencent à être créées afin de regrouper les connaissances actuelles à partir des études publiées jusqu'à présent. L'outil « Evalutil », paru en 2016, est un exemple intéressant de classification de méthodes et de résultats. Cette base documentaire en libre accès a été élaborée par l'INSERM²⁴, le CHU²⁵ et l'université de Bordeaux et par la Santé Publique France de Saint-Maurice. Ces organismes ont recueilli les études qui décrivent les expositions professionnelles aux particules nanométriques générées non intentionnellement par certains procédés de travail. Parmi ces études, celles concernant les émissions des imprimantes 3D trouvent leur place, mais elles ne sont pas très nombreuses. Il s'avère donc nécessaire de mettre en place de plus en plus d'études d'évaluation de risques ainsi qu'élaborer des normes pour rendre les machines plus sûres dès leur conception.

Des groupes d'experts au sein des organismes de normalisation se sont investis dans les travaux dans le but d'une meilleure compréhension des nouveaux dangers et des risques pour la santé que les procédés de fabrication additive comportent. La deuxième phase de ces travaux portera sur la création de documents d'orientation sur les risques pour informer les travailleurs, les employeurs, les professionnels de la santé, les organismes de réglementation et les décideurs. L'objectif final reste la rédaction de directives de gestion des risques qui puissent être acceptées au niveau mondial. Actuellement, en l'absence de normes et directives, notre conclusion met l'accent sur le suivi régulier des entreprises concernées et sur l'évaluation de chaque situation de risque dans son contexte afin de choisir la démarche de prévention la plus adaptée.

24 INSERM : Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale

25 CHU : Centre Hospitalier Universitaire

BIBLIOGRAPHIE

- Afshar-Mohajer, N., Wu, C.-Y., Ladun, T., Rajon, D.A., Huang, Y., 2015. Characterization of particulate matters and total VOC emissions from a binder jetting 3D printer. *Building and Environment* 93, 293–301.
- Azimi, P., Zhao, D., Pouzet, C., Crain, N.E., Stephens, B., 2016. Emissions of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds from Commercially Available Desktop Three-Dimensional Printers with Multiple Filaments. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1260–1268. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04983>
- Buonanno, G., Morawska, L., Stabile, L., 2009. Particle emission factors during cooking activities. *Atmospheric Environment* 43, 3235–3242. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.03.044>
- Casset, A., Marchand, C., Purohit, A., Calve, S.L., Uring-Lambert, B., Donnay, C., Meyer, P., Blay, F.D., 2006. Inhaled formaldehyde exposure: effect on bronchial response to mite allergen in sensitized asthma patients. *Allergy* 61, 1344–1350. <https://doi.org/10.1111/j.1398-9995.2006.01174.x>
- Chang, C.-C., Chiu, H.-F., Yang, C.-Y., 2015. Fine particulate air pollution and outpatient department visits for headache in Taipei, Taiwan. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 78, 506–515.
- Dales, R., Raizenne, M., 2004. Residential Exposure to Volatile Organic Compounds and Asthma. *Journal of Asthma* 41, 259–270. <https://doi.org/10.1081/JAS-120026082>
- Guimon, M., 2013. La fabrication additive, un empilement de risques ? *Hygiène et sécurité du travail* 88–92.
- Gümperlein, I., Fischer, E., Dietrich-Gümperlein, G., Karrasch, S., Nowak, D., Jörres, R.A., Schierl, R., 2018. Acute health effects of desktop 3D printing (fused deposition modeling) using acrylonitrile butadiene styrene and polylactic acid materials: An experimental exposure study in human volunteers. *Indoor Air* 28, 611–623. <https://doi.org/10.1111/ina.12458>
- INERIS, 2010. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : FORMALDEHYDE.
- INRS, 2017. Compte rendu d'intervention en entreprise (document interne non public).
- INRS, 2013a. Fiche Toxicologique n° 7 : formaldéhyde.
- INRS, 2013b. Fiche Toxicologique n° 62 : méthacrylate de méthyle.
- ISO/ASTM, 2015. ISO/ASTM 52900:2015(fr), Fabrication additive — Principes généraux — Terminologie [WWW Document]. ISO/ASTM. URL <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52900:ed-1:v1:fr> (accessed 7.25.18).
- Kilburn, K.H., Seidman, B.C., Warshaw, R., 1985. Neurobehavioral and Respiratory Symptoms of Formaldehyde and Xylene Exposure in Histology Technicians. *Archives of Environmental Health: An International Journal* 40, 229–233. <https://doi.org/10.1080/00039896.1985.10545924>
- Kim, Y., Yoon, C., Ham, S., Park, J., Kim, S., Kwon, O., Tsai, P.-J., 2015. Emissions of Nanoparticles and Gaseous Material from 3D Printer Operation. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12044–12053. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02805>
- Kwon, O., Yoon, C., Ham, S., Park, J., Lee, J., Yoo, D., Kim, Y., 2017. Characterization and Control of Nanoparticle Emission during 3D Printing. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10357–10368. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01454>

- Lomax, R.B., Ridgway, P., Meldrum, M., 2004. Does Occupational Exposure to Organic Solvents Affect Colour Discrimination? *Toxicol Rev* 23, 91–121. <https://doi.org/10.2165/00139709-200423020-00004>
- Magistrelli, G., 2018a. Les problèmes d'hygiène, de sécurité et d'environnement en fabrication additive.
- Magistrelli, G., 2018b. Les nouveaux matériaux en fabrication additive.
- Mattiuzzo, C., 2016. Impression 3D : des opportunités et des risques. *Hygiène et sécurité du travail* 20–21.
- Nurkiewicz, T.R., Porter, D.W., Hubbs, A.F., Cumpston, J.L., Chen, B.T., Frazer, D.G., Castranova, V., 2008. Nanoparticle inhalation augments particle-dependent systemic microvascular dysfunction. *Particle and Fibre Toxicology* 5, 1. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-5-1>
- Nurkiewicz, T.R., Porter, D.W., Hubbs, A.F., Stone, S., Chen, B.T., Frazer, D.G., Boegehold, M.A., Castranova, V., 2009. Pulmonary Nanoparticle Exposure Disrupts Systemic Microvascular Nitric Oxide Signaling. *Toxicol Sci* 110, 191–203. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfp051>
- Oberdörster, G., 2000. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int Arch Occup Environ Health* 74, 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004200000185>
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ Health Perspect* 113, 823–839. <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., Cox, C., 2004. Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhalation Toxicology* 16, 437–445. <https://doi.org/10.1080/08958370490439597>
- Renwick, L., Donaldson, K., Clouter, A., 2001. Impairment of alveolar macrophage phagocytosis by ultrafine particles. *Toxicology and applied pharmacology* 172, 119–127.
- Reynier, M., 2013. Les nanomatériaux, bilan et perspectives en santé et sécurité au travail - Article de revue - INRS. *Hygiène et sécurité du travail* 21–36.
- Roberts, J.M., Veres, P.R., Cochran, A.K., Warneke, C., Burling, I.R., Yokelson, R.J., Lerner, B., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Fall, R., Gouw, J. de, 2011. Isocyanic acid in the atmosphere and its possible link to smoke-related health effects. *PNAS* 108, 8966–8971. <https://doi.org/10.1073/pnas.1103352108>
- Stefaniak, A.B., LeBouf, R.F., Duling, M.G., Yi, J., Abukabda, A.B., McBride, C.R., Nurkiewicz, T.R., 2017. Inhalation exposure to three-dimensional printer emissions stimulates acute hypertension and microvascular dysfunction. *Toxicology and Applied Pharmacology* 335, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2017.09.016>
- Stefaniak, Aleksandr B., LeBouf, R.F., Yi, J., Ham, J., Nurkiewicz, T., Schwegler-Berry, D.E., Chen, B.T., Wells, J.R., Duling, M.G., Lawrence, R.B., Jr, S.B.M., Johnson, A.R., Virji, M.A., 2017. Characterization of chemical contaminants generated by a desktop fused deposition modeling 3-dimensional Printer. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 14, 540–550. <https://doi.org/10.1080/15459624.2017.1302589>
- Steinle, P., 2016. Characterization of emissions from a desktop 3D printer and indoor air measurements in office settings. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 13, 121–132. <https://doi.org/10.1080/15459624.2015.1091957>
- Stephens, B., Azimi, P., El Orch, Z., Ramos, T., 2013. Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *Atmospheric Environment* 79, 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.050>
- Wright, S., 2014. Clearing the air about 3D printing emissions: volatile organic compound and nanoparticle emission during fused filament fabrication.

- Yi, J., LeBouf, R.F., Duling, M.G., Nurkiewicz, T., Chen, B.T., Schwegler-Berry, D., Virji, M.A., Stefaniak, A.B., 2016. Emission of particulate matter from a desktop three-dimensional (3D) printer. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 79, 453–465.
<https://doi.org/10.1080/15287394.2016.1166467>
- Zhou, Y., Kong, X., Chen, A., Cao, S., 2015. Investigation of Ultrafine Particle Emissions of Desktop 3D Printers in the Clean Room. *Procedia Engineering* 121, 506–512.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.1099>
- Zontek, T.L., Ogle, B.R., Jankovic, J.T., Hollenbeck, S.M., 2017. An exposure assessment of desktop 3D printing. *Journal of Chemical Health and Safety* 24, 15–25.
<https://doi.org/10.1016/j.jchas.2016.05.008>

TABLE DES MATIÈRES

1 Introduction.....	1
1.1 La fabrication additive: généralités.....	2
1.1.1 FAB LABS.....	3
1.1.2 Secteurs d'activité concernés.....	3
1.2 Quels dangers pour la fabrication additive ?.....	4
1.3 Objectifs de ce mémoire.....	5
2 État de l'art sur l'impression 3D.....	6
2.1 Types de fabrication additive.....	6
2.1.1 Description de la technologie FDM.....	8
2.2 Types de filaments.....	9
2.3 Les émissions des imprimantes FDM.....	11
2.3.1 Les particules ultrafines (PUF).....	12
2.3.2 Les composés organiques volatils (COV).....	15
2.4 Facteurs influençant les émissions de PUF et de COV.....	18
2.4.1 Facteurs liés à l'imprimante.....	18
2.4.2 Facteurs liés aux filaments.....	19
3 Méthodologie.....	21
3.1 Analyse des études de la littérature.....	21
3.1.1 Synthèse des méthodes de détermination des émissions.....	32
3.1.2 Discussion des résultats concernant les PUF.....	35
3.1.3 Discussion des résultats concernant les COV.....	36
3.2 Observations sur le terrain.....	38
3.3 Études de la littérature vs. Cas réels.....	40
4 Résultats et discussion.....	42
4.1 Observations en entreprise.....	42
4.1.1 Cas n°1.....	42
4.1.2 Cas n°2.....	45
4.1.3 Cas n°3.....	46
4.2 Proposition d'un protocole d'évaluation des risques.....	47
4.2.1 Actions à mener en entreprise.....	48
4.3 Conseils de prévention.....	51
4.3.1 Préconisations pour les entreprises.....	51
4.3.2 Préconisations pour les équipes de santé au travail.....	57
5 Conclusions et perspectives.....	58
GLOSSAIRE.....	65

INDEX DES FIGURES

Figure 1: Les composants d'une imprimante 3D (Source : http://www.edurobot.ch , consulté le 9/7/2018).....	8
Figure 2: Principe de fonctionnement d'une imprimante 3D FDM (source : http://www.thingiverse.com , consulté le 9 juillet 2018).....	9
Figure 3: PLA: propriétés et réactions de polymérisations.....	10
Figure 4: ABS: propriétés et réaction de polymérisation.....	11
Figure 5: Modélisation de la pénétration des particules inhalées dans l'appareil respiratoire en fonction de la taille (Oberdörster et al., 2005).....	14
Figure 6: Trois modèles d'imprimante 3D FDM.....	18
Figure 7: Diamètre et concentration des PUF mesurés dans le bureau.....	22
Figure 8: Taux d'émission des PUF des imprimantes 3D utilisant deux types de thermoplastiques différentes (ABS et PLA). (a) Par rapport à la taille des particules (b) nombre de particules totales	22
Figure 9: Présentation des données recueillies par le SMPS : le nombre de particules vs le diamètre moyen mesuré avec le SMPS.....	23
Figure 10: Impact de la température de la buse et du plateau sur les taux d'émission des PUF et COV.....	24
Figure 11: Position des appareils de mesure par rapport à l'imprimante.....	25
Figure 12: Comparaison de la concentration des particules à trois différents points de mesure de l'imprimante; en vert, les résultats pour la position la plus éloignée de la source.....	26
Figure 13: distribution des particules en fonction du temps à 4 mètres de la source.....	27
Figure 14: Conditions de bonne ventilation.....	28
Figure 15: Conditions de mauvaise ventilation.....	28
Figure 16: Influence du type de filament sur la distribution en taille des PUF émises.....	29
Figure 17: Effet du capotage de l'imprimante sur les émissions de PUF.....	29
Figure 18: Comparaison des émissions de PUF pendant un dysfonctionnement et en conditions normales.....	30
Figure 19: Estimation de l'exposition aux émissions dérivées de l'impression 3D ; a) Styrène ; b) acétaldéhyde ; c) cyclohexane (valeur estimée) ; d) acide isocyanique (valeur estimée) (Wright, 2014).....	37
Figure 20: Plan approximatif de l'entreprise.....	42
Figure 21: Secteur production : 98 imprimantes 3D FDM en open-space.....	43
Figure 22: Proposition de cloisonnement avec système d'extraction d'air.....	44
Figure 23: Disposition des imprimantes sur une étagère.....	45

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1: Résumé des principaux COV émis par les filaments les plus courants.....	16
Tableau 2: Combinaisons de systèmes de réduction de la concentration de particules dans l'air ambiant.....	31
Tableau 3: Résumé des méthodes utilisées dans les études citées.....	34
Tableau 4: Résumé des résultats concernant les PUF.....	35
Tableau 5: Liste récapitulative des substances volatiles retrouvées dans l'air lors de l'impression 3D.....	36
Tableau 6: Concentrations retrouvées pour les COV.....	40
Tableau 7: Classification des filtres.....	53
Tableau 8: Débit minimal d'air neuf selon les locaux.....	55

GLOSSAIRE

ABS : Acrylonitrile-Butadiène-Styrène
ACF : Activated Carbon Filter
ADN : Acide DésoxyriboNucléique
AFNOR : Association Française de NORmalisation
ASTM : American Society for Testing Material
CAO : Conception Assistée par Ordinateur
CARSAT : Caisse d'Assurance Retraite et de Santé Au Travail
CAS : Chemical Abstract Service
CE : Communauté Européenne
CEN : Comité Européen de Normalisaiton
CMR : Cancérogène Mutagène Reprotoxique
COV : Composés Organiques Volatils
CPC : Compteur de Particules à noyau de Condensation
DLP : Digital Light Processing
ECHA : European Chemicals Agency
FDM : Fused Deposition Modeling
GC-MS : Gas Chromatography-Mass Spectrometry
HDPE : High Density PolyEthylene
HEPA : High Efficiency Particulate Air
HIPS : High Impact PolyStyrene
INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRS : Institut Nationale de Recherche Scientifique
INSERM : Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
ISO : International Organisation for Standardization
MIT : Massachusetts Institute of Technology
MMA : MéthylMéthAcrylate
NF : Norme Française
NOAEL : No Observable Adverse Effect Level
OPS : Optical Particle Sizer
PC : PolyCarbonate
PLA : Acide PolyLactique
PM : Particulate Matter
PP : PolyPropylene
PUF : Particules UltraFines
PVA : PolyVinylAlchool
REACH : Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
SLA : Stéréolithographie Apparatus
SLS : Selective Laser Sintering
SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer
TC : Technical Committee
UNM : Union de Normalisation de la Mécanique
VLCT : Valeur Limite Court Terme
VLEP : Valeur Limite d'Exposition Professionnelle

Eleonora LIPARI FORNACIARI

Évaluation des risques chimiques liés aux imprimantes 3D en milieu professionnel.

La technologie Fused Deposition Modeling (FDM) étant la plus simple et économique à réaliser est désormais la plus répandue dans les entreprises. Elle permet de créer un objet en superposant plusieurs couches de matériau thermoplastique fondu selon les directives d'un logiciel spécialisé. Lors d'une impression 3D de type FDM des composés organiques volatils (COV) et des particules ultrafines (PUF) sont émis dans l'air ambiant. Dans les milieux de travail, les risques potentiels liés à la fabrication additive font l'objet d'une investigation par les organismes de normalisation. À l'heure actuelle, aucune proposition de normes de sécurité a été publiée. L'objectif de ce mémoire est de proposer un protocole d'aide à l'évaluation du risque chimique et des conseils de prévention pour toute entreprise utilisant la technologie FDM. Dans ce but, nous avons d'abord résumé les études scientifiques existantes sur le sujet, et les avons confrontées avec des observations de cas réels. Enfin, nous avons élaboré des conseils adressés aux équipes de santé au travail, pour un suivi efficace des entreprises.

Mots-clés : *Imprimantes 3D, FDM, émissions, évaluation des risques, prévention, santé au travail.*

Chemical risk assessment of 3D printers in work environment.

Fused Deposition Modeling (FDM) is today the most popular technology in the industrial sector thanks to its simplicity and its low cost. This technique permits to create an object by superposing several layers of fused thermoplastic material under the direction of a specialized software. During printing process, the FDM printer emits volatile organic compounds (VOC) and ultrafine particles (UFP) in the environment. In an industrial workplace, the potential risks of additive manufacturing are investigated by Standards Development Organizations. Currently, no safety standard has been published. The purpose of this work is to progress towards a chemical risk assessment protocol and to propose prevention tactics for professional operators using FDM technologies. With this aim, we resumed the scientific background on this subject, and we compared with observations from real cases. Finally, we give some advice for occupational health teams for an effective monitoring of workplaces.

Keywords : *3D printers, FDM, emissions, risk assessment, prevention, occupational health.*