

Evoluzione dei gas durante la stampa 3D FDM ed impatto sulla salute

Dott. **Fabrizio Merlo**, fabrizio@3dsafety.org

Dott.Ing. **Stefano Mazzoni**, stefano@3dsafety.org

in collaborazione con **WASP Project by CSP Srl**, www.wasproject.it

Perchè affrontare questo tema?

Negli ultimi anni stiamo assistendo alla diffusione esponenziale di stampanti 3D, che in poco tempo hanno raggiunto popolarità poiché permettono la realizzazione di piccole serie prototipali a costi e tempi sempre più contenuti. Ad esempio sempre più spesso si trovano questi dispositivi in bella mostra nelle sale riunioni di piccoli e grandi studi professionali o tra i giovani (e meno giovani) maker che nella propria camera da letto o nel piccolo laboratorio ricavato magari al posto della cantina, realizzano i loro piccoli grandi sogni, anche attraverso l'ausilio dell'additive manufacturing.

Grazie ad un'intensa collaborazione con WASP (www.wasproject.it) si sono potuti approfondire i "danni collaterali" della stampa 3D in termini di salubrità del luogo di lavoro; infatti WASP è da sempre spinta da una notevole sensibilità all'ecologia dei suoi progetti e quando si sono proposti test di valutazione, l'azienda ha messo a disposizione i propri prodotti e conoscenze.

Le stampanti 3D in tecnologia FDM utilizzano materiali plastici sottoforma di filamento solido che, passando attraverso un estrusore in temperatura, stratifica il materiale per formare l'oggetto in stampa. Tra le tante impostazioni che l'operatore può selezionare vi è la temperatura di fusione, impostabile fino oltre i 260°C. Durante il processo di fusione le materie plastiche emettono sia **sostanze gassose**, comunemente indicate con il termine VOC (Volatile Organic Carbon), che **nanoparticelle** di svariate dimensione dell'ordine di alcune decine di nm.

L'oggetto dello studio ha riguardato la valutazione qualitativa (e non solo) della formazione di queste molecole e nanoparticolato che permane in ambiente, con riferimento alla principale letteratura esistente sull'argomento.

Già alcuni studi condotti a partire dalla metà degli anni '90 [1,2], hanno dimostrato come nel processo di fusione e lavorazione delle materie plastiche si generino nell'ambiente circostante sostanze gassose e particelle dannose per la salute umana; a titolo di esempio sono presenti ammoniaca, acido cianidrico, fenolo, benzene, ecc.

Attraverso test in laboratorio [3] è stata monitorata la variazione di concentrazione di VOC durante il processo di stampa di materie plastiche e gli studi hanno dimostrato, ad esempio, come l'ABS risulti più tossico del PLA, ma che il PLA in determinate condizioni non è esente da emissioni dannose alla salute, soprattutto se fuso a temperature oltre i 200°C [4-6]. Inoltre bobine del medesimo materiale, acquistato da vari produttori, emettono sostanze in quantità sensibilmente diverse anche se utilizzati nella stessa stampante con il medesimo modello in stampa e con le medesime condizioni di velocità e temperature di esercizio.

Un'altra criticità è connessa all'elevata concentrazione di particolato ultrafine (circa una quantità di parecchi miliardi di particelle ultrafini al minuto per singolo processo di stampa), cioè di particelle aventi dimensioni inferiori a 0.1 micron, più piccole quindi di un decimilionesimo di metro, in grado di essere assorbite direttamente dagli alveoli polmonari e dall'epidermide.

Uno esperimento in laboratorio [7] ha confrontato la quantità di nanoparticelle prodotte nel caso [A] di due stampanti in funzione con solo filamenti di PLA con il caso [B] composto dalle stesse due stampanti assieme a tre stampanti che impiegavano filamenti in ABS. Da tale comparazione è risultato che la concentrazione di particelle emesse nel secondo caso [B] varia da circa 3 a 30 volte la concentrazione di particelle emesse dalle stampanti funzionanti solo con filamenti di PLA. Il test ha voluto anche evidenziare come in seguito allo spegnimento delle stampanti il tempo di decadimento, ovvero il tempo necessario per il dimezzamento della concentrazione di particolato nell'ambiente, variasse in base alla dimensione delle nanoparticelle e che tale periodo oscillasse tra circa 10 e 30 minuti per ottenere un ambiente "sufficientemente" sano.

Gli esperimenti condotti mediante l'uso di rilevatori VOC con tecnologia a foto-ionizzazione (PID) ha consentito un'indagine quantitativa diretta sulle emissioni risultanti da PLA di diversi produttori, Nylon, ABS, Polistirene e PET, ottenendo conferme di quanto summenzionato.

Quali sono gli effetti sulla salute?

Sia le molecole gassose che le nanoparticelle sono inalate dall'uomo attraverso l'apparato olfattivo. Il particolato ultrafine si deposita per lo più negli alveoli degli organi respiratori e mediante i nervi olfattivi presenti nella mucosa nasale, raggiunge il cervello. Si noti anche come la sola esposizione attraverso la cute ne consente un parziale assorbimento.

Studi recenti [8-11] hanno messo in evidenza come le nanoparticelle siano in grado di entrare in circolo nel sistema sanguigno umano in meno di un minuto. Una volta assorbite a livello respiratorio, cutaneo e gastro-intestinale, le particelle possono giungere nella circolazione sistemica e migrare successivamente in diversi organi e tessuti: in particolare gli organi maggiormente esposti risultano essere il fegato e la milza, che svolgono un lavoro di filtraggio delle sostanze tossiche nell'organismo umano, aggravandone la funzionalità stessa.

Le patologie più comuni causate dall'assorbimento delle sostanze gassose (VOC) e delle nanoparticelle sviluppate nel processo di stampa sono quelle polmonari (bronchiti, tracheiti, asma ecc.) così come possono essere eventi scatenanti di alcune forme di cancro. Vari studi [12-14] hanno dimostrato che tali malattie sono correlate allo **stress ossidativo causato dall'emissione delle sostanze tossiche che intacca le cellule umane accelerandone l'invecchiamento.**

Quali rimedi? Cosa fare?

In questi mesi si è deciso di sensibilizzare l'opinione pubblica ed i makers su tale tematica, anche attraverso la nascita di un progetto www.3dsafety.org che vedrà il coinvolgimento di attori istituzionali e privati e della comunità maker nel sensibilizzare correttamente chi vuole cimentarsi

con queste tecnologie in modo sicuro, oltre a proporre alcune soluzioni tecniche che vedranno l'introduzione a breve già sulle stampanti, made in Italy, WASP.

In ogni modo è già possibile dare alcuni consigli e suggerimenti pratici, a partire dal consigliare l'utilizzo delle stampanti in luoghi ventilati, meglio ancora se dotati di un impianto di ricambio d'aria primaria con un potere di almeno 3 volumi della stanza all'ora (es. una stanza di 100 m³ dovrebbe dotarsi almeno di una ventilante e di un relativo foro di aerazione che consenta almeno 300 m³/h di aria trattata).

In altro modo, se si utilizzano stampanti con camera chiusa, il team sta studiando alcuni impianti di filtraggio a carboni attivi, selezionati in funzione della tipologia di materiale di stampa; infatti PLA, Nylon ed ABS non emettono tutte lo stesso tipo di sostanze e si sono pertanto realizzati filtri in grado di poter adsorbire i VOC a seconda del tipo di materia plastica utilizzata.

Se quanto esposto è sicuramente utile sotto il profilo dell'adsorbimento delle molecole gassose, non è possibile utilizzare la medesima tecnologia per la neutralizzazione del particolato ultrafine, non trattabile dai carboni attivi stessi.

In questi ultimi mesi si sono ipotizzate e realizzati i primi prototipi di una sintesi di tecnologie che porteranno ad impattare positivamente sia sul fronte della neutralizzazione delle molecole sia per quanto concerne la riduzione del nanoparticolato, con costi estremamente limitati e grazie ai quali si spera in una rapida diffusione nella comunità maker e non solo.

Durante la **Maker Faire 2015** a ROMA (www.makerfairerome.eu), nell'intervento di **SABATO 17 OTTOBRE, ore 15.00, room 4**, si approfondiranno i temi qui esposti al fine di iniziare a sensibilizzare ad un uso consapevole delle stampanti 3D e delle varie tipologie di filamenti.

Bibliografia

- 1) Contos, D.A., Holdren, M.W., Smith, D.L., Brooke, R.C., Rhodes, V.L., Rainey, M.L.. Sampling and analysis of volatile organic compounds evolved during thermal processing of acrylonitrile butadiene styrene composite resins. *Journal of the Air & Waste Management Association* 45, (1995) 686-694.
- 2) Unwin, J., Coldwell, M.R., Keen, C., McAlinden, J.J.. Airborne emissions of carcinogens and respiratory sensitizers during thermal processing of plastics; *Annals of Occupational Hygiene* 57, (2012) 399-406.
- 3) Schaper, M.M., Thompson, R.D., Detwiler-Okabayashi, K.A.. Respiratory responses of mice exposed to thermal decomposition products from polymers heated at and above workplace processing temperatures. *American Industrial Hygiene Association Journal* 55, (1994) 924-934.
- 4) Rutkowski, J.V., Levin, B.C.. Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS): pyrolysis and combustion products and their toxicity: a review of the literature. *Fire and Materials* 10, (1986) 93-105.
- 5) F.D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen; Thermal decomposition of biodegradable polyesters-II. Poly(lactic acid); *Polym. Degrad.Stab.* 53 (1996) 329–342.
- 6) X. Liu, S.Khor, E.Petinakis, L-Yu, G.Simon, K.Deanb, S.Bateman; Effects of hydrophilic fillers on the thermal degradation of poly(lactic acid), *Thermochimica Acta*, 509 (2010) 147–151.
- 7) B.Stephens, P.Azimi, Z.El Orch, T.Ramos; Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers, *Atmospheric Environment*, 79 (2013) 334-339
- 8) Nemmar A., Hoylaerts M.F., Hoet P.H., Dinsdale D., Smith T., Xu H., Vermeylen J., Nemery B.. Ultrafine particles affect experimental thrombosis in an in vivo hamster model. *Am J Respir Crit Care Med.* 166(7) (2002) 998-1004.
- 9) Akerman M.E., Chan W.C., Laakkonen R., Bhatia S.N, Ruoslahti E.. Nanocrystal targeting in vivo. *Proc Nati Acad Sci Usa.* 99 (2002) 12617-21.
- 10) Oberdörster E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environ Health Perspect* 112 (2004) 1058–1062.
- 11) Nel A, Xia T, Mädler L, Li N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science.* 311 (2006) 622-627.
- 12) Shvedova AA, Fabisiak JP, Kisin ER, Murray AR, Roberts JR, Tyurina YY, Antonini JM, Feng WH, Kommineni C, Reynolds J, Bar-chowsky A, Castranova V, Kagan VE; Sequential exposure to carbon nanotubes and bacteria enhances pulmonary inflammation and infectivity. *Am J Resp Cell Mol Biol.* 38 (2008) 579-90.
- 13) Shvedova AA, Kisin E, Murray AR, Johnson VJ, Gorelik O, Arepalli S, Hubbs AF, Mercer RR, Keohavong P, Sussman N, Jin J, Yin J, Stone S, Chen BT, Deye G, Maynard A, Castranova V, Baron PA, Kagan VE. Inhalation versus aspiration of single walled carbon nanotubes in C57BL/6 mice: inflammation, fibrosis, oxidative stress and mutagenesis. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol.* 295 (2008) L552-65
- 14) Muller J, Huaux F, Moreau N, Misson P, Heilier JF, Delos M, Arras M, Fonseca A, Nagy JB, Lison D. Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *Toxicol Appl Pharmacol.* 207 (2005) 221-31.