



# Impatto ambientale delle stampanti 3D

Cozzaglio Sofia, Facincani Rebecca, Lorenzetti Sofia, Cazzolli Carlotta,  
Oss Fabio, Pelanda Alice, Straffellini Alice, Zani Angelica,  
Flessati Emanuele, Girardi Elisabetta, Hasaboll Islam Mondal,  
Zanin Davide e Salvi Pietro

## Abstract

Following the suggestion of the citizen Matteo Cattadori we decided to examine the environmental impact of 3D printers. We did this through a significant experiment, at FBK's lab in Povo. We worked with the physicist Roberto Canteri. The experiment consisted in detecting volatile particles, produced by a work session of a 3D printer, using a Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry. We studied the different emissions of two materials, PLA and PETG. The analysis of the graphs showed the substances that are mostly emitted and the results report the corresponding level of toxicity.

## 1 Introduzione

La stereolitografia[7], oggi comunemente chiamata stampa 3D, nasce nel 1986, ad opera di Chuch Hull. Una stampante 3D permette la realizzazione di un qualsiasi oggetto fisico con estrema precisione, utilizzando un filamento, plastico o di altri materiali, che viene depositato strato su strato fino ad ottenere un prodotto tridimensionale. Questo strumento si è evoluto dai primi prototipi con caratteristiche meccaniche differenti e l'uso di materiali diversi. I bassi costi della macchina, l'alta versatilità e la facilità d'uso ne hanno consentito la diffusione sempre più ampia in diversi ambiti: industriale, medico, alimentare e didattico. Con questa ricerca abbiamo cercato di capire quali pericoli comportino le stampanti 3D per l'ambiente e per gli operatori, nello specifico la presenza di eventuali composti volatili inquinanti durante il processo di stampa. In questo articolo presenteremo e analizzeremo i risultati ottenuti nell'attività sperimentale svolta presso i laboratori di FBK a Trento. Varie ricerche[1]

già effettuate a riguardo hanno dimostrato che le stampanti 3D comportano l'emissione di particelle ultrafini(UFP, con diametro inferiore a  $100\text{ nm}$ ) e di alcuni composti organici volatili pericolosi (VOC).

## 2 Materiali e metodi

### 2.1 Stampante 3D

A causa di alcune difficoltà nel campionamento, l'esperimento ha analizzato le emissioni di una penna 3D che funziona con lo stesso principio di una stampante tradizionale. Le stampanti 3D si compongono di diverse parti: l'ugello che fonde e deposita il polimero sul letto lavorando ad una temperatura costante mantenuta dalle relative ventole di raffreddamento e tre bracci mobili che muovono l'ugello per conferire al materiale la forma desiderata.

Dovendo analizzare le emissioni di sostanze volatili in prossimità dell'ugello, il movimento dei bracci e le ventole avrebbero interferito con il cam-

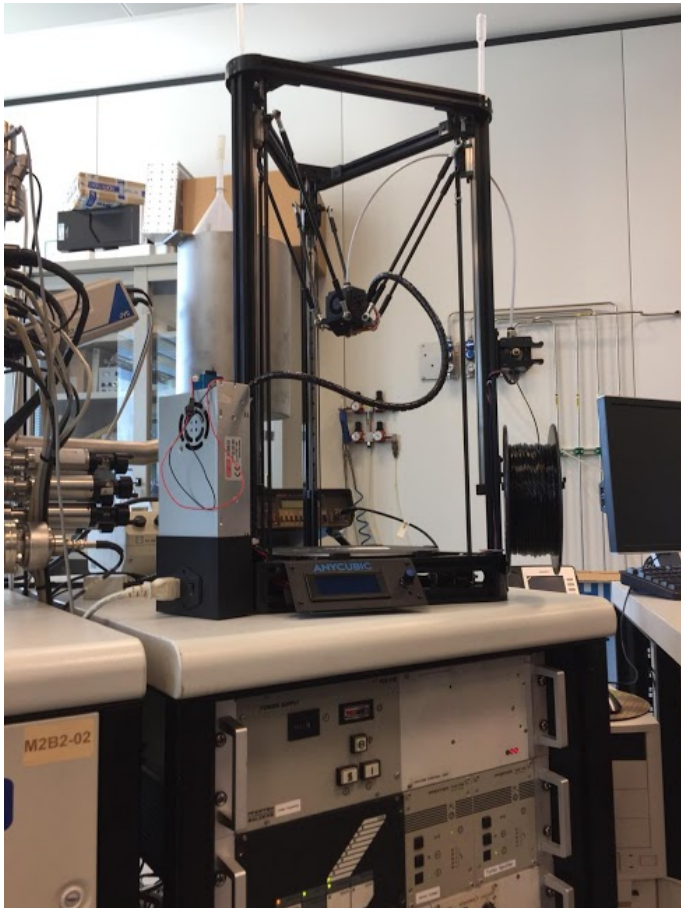


Figura 1: Stampante 3D

pionamento dell'aria. Avremmo pertanto dovuto racchiudere la stampante in un ambiente chiuso, in modo da evitare la diluizione delle sostanze volatili prodotte dal polimero con le molecole dell'aria. Invece è risultato più pratico l'uso di una penna per stampa 3D non mobile e dalle dimensioni ridotte. Per ridurre ancora la diluizione in aria delle sostanze emesse, è stato costruito un tronco di cono con un foglio di alluminio che è stato collocato sopra la punta della penna.

## 2.2 Filamenti per la stampa

Nell'esperimento abbiamo utilizzato due materiali diversi:

- PLA, acido polilattico con temperatura di fusione  $185^{\circ}\text{C}$  -  $200^{\circ}\text{C}$
- PETG, polietilene tereftalato o polietilenteftalato ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ ) con temperatura di fusione  $195^{\circ}\text{C}$  -  $220^{\circ}\text{C}$ .

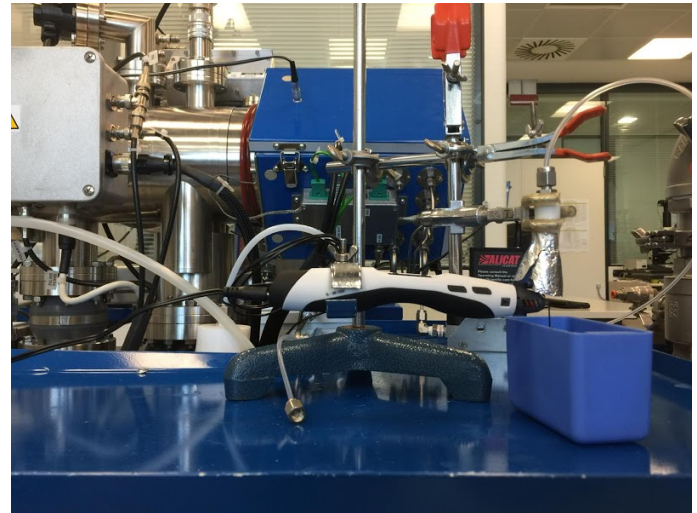


Figura 2: Penna 3D con cono di alluminio

### 2.2.1 PLA

Il PLA è un polimero derivato da piante come il mais, il grano o la barbabietola da zucchero, ricche di destrosio. Il destrosio, uno zucchero naturale, è convertito in acido lattico attraverso un processo di fermentazione, e successivamente in polimeri versatili, che possono essere utilizzati per produrre resine simili a plastica o fibre. Il PLA è biodegradabile e compostabile infatti in condizioni ottimali i prodotti in PLA si decompongono in 8-12 settimane. I vantaggi del filamento plastico di PLA per la stampa 3D sono molteplici: basso costo, rigidità e buona resistenza, precisione, lunga durata e buona resa di stampa.

### 2.2.2 PETG

Il PETG (polietilene tereftalato o polietilenteftalato con formula bruta  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ ) ha un basso tasso di restringimento, mantiene quindi fedelmente le misure raffreddandosi. Ha alta resistenza meccanica, eccellente flessibilità e ottima adesione tra strati, è quindi ideale per essere usato per oggetti sottoposti ad un grande stress meccanico. Oltre ad essere al 100% riciclabile, il PETG è idrofobico e quindi sostanzialmente non si deteriora.

## 2.3 Spettrometro di massa PTR-MS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry)



Figura 3: Spettrometro di massa

### 2.3.1 Metodo di funzionamento

Lo spettrometro di massa[6] riconosce i volatili, precedentemente ionizzati, in base al rapporto massa/carica. Nella fase iniziale, viene caricata elettricamente dell'acqua, aggiungendole un protone, trasformandola in  $H_3O^+$ . Per ionizzare i composti organici volatili (VOC), scarto del processo di stampa, essi vengono incamerati in un tubo vuoto dove collidono con l'acqua protonata ( $H_3O^+$ ) e se la loro capacità di ottenere un protone è maggiore rispetto a quella dell'acqua, catturano il protone. Solo le molecole che assumono il protone vengono rivelate. I VOC hanno la capacità di prelevare questo protone, al contrario di molte componenti dell'aria (quali ossigeno e idrogeno). Agli ioni è fornita la stessa energia cinetica  $E = \frac{1}{2}mv^2$  attraverso un impulso elettrico. Quindi quelli con massa maggiore hanno velocità minore e viceversa il più leggero è il più veloce e quindi impiega un tempo minore a raggiungere il rivelatore. Ad ogni tempo di arrivo corrisponde una massa.

### 2.3.2 Problematiche del metodo

Alcuni volatili durante l'esperimento sono destinati ad essere persi, in quanto le misurazioni

vengono scandite da impulsi che si susseguono in intervalli di tempo finiti, quindi le molecole che attraversano il tubo durante tale tempo non sono rilevate. La misurazione riparte poi con l'impulso successivo. Per avere delle misurazioni affidabili è dunque necessario effettuare misurazioni in periodi relativamente lunghi. Lungo il percorso degli ioni, avvengono collisioni che possono portare a risultati non desiderati. Infatti lo ione può dividersi formando frammenti neutri e frammenti carichi. Le specie neutre possono a loro volta collidere con l'acqua protonata e ionizzarsi a loro volta. Questo può avvenire più volte. Inoltre il frammento ionizzato o lo stesso analita ionizzato possono fungere a loro volta da agente che cede la carica. Si possono quindi rilevare anche composti non originari ma formati all'interno delle apparecchiature. Il processo principale e dominante è la ionizzazione per scambio protonico, le condizioni strumentali sono volte a massimizzare questo processo attraverso la differenza di pressione e attraverso opportuni campi elettrici tuttavia non si riescono ad eliminare totalmente le ionizzazioni concorrenziali.

### 2.3.3 Esperimento

Presso i laboratori della Fondazione Bruno Kessler a Povo abbiamo effettuato tre sessioni di misura con lo spettrometro di massa in quest'ordine:

- la prima misurando l'aria del laboratorio;
- la seconda con la penna 3D in fase di lavorazione con il filamento di PLA a 200°C;
- la terza con la penna 3D con il filamento in PETG alla temperatura di lavorazione di 200°C

Sono state effettuate 3 acquisizioni per ogni campione con un tempo di acquisizione pari a 180s. Di queste serie abbiamo analizzato solo l'ultima, essa infatti è da considerarsi più rappresentativa, le prime due servono allo strumento per raggiungere uno stato di flusso stazionario e rilevazione della specie.

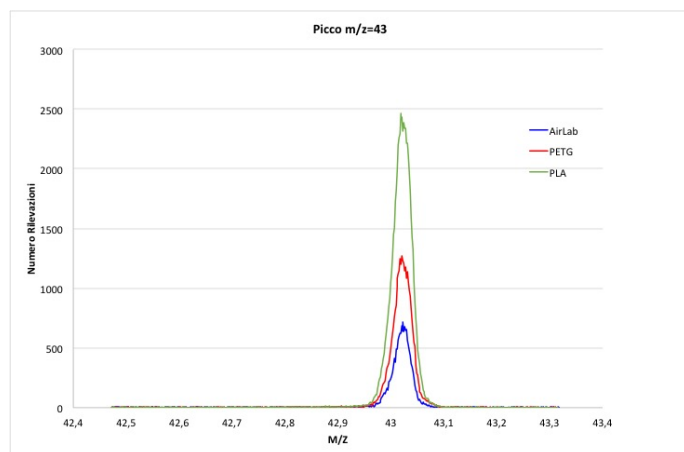
### 3 Risultati

Lo spettrometro di massa ci ha fornito, per ogni serie di misure (aria, PLA e PETG), il valore di due variabili: il rapporto  $m/z$  (massa/carica) e il corrispondente numero di rilevazioni per quella "specie". I valori del nostro esperimento sono in un intervallo che va da  $m/z = 34.5$  fino a  $m/z = 150$ . Sono stati rilevati numerosi picchi, rappresentati in un diagramma cartesiano. Tra essi si è scelto di presentare i risultati che abbiamo ritenuto essere più significativi per il numero di rilevazioni rispetto a quelle dell'aria. A seguire i dati ottenuti.

#### 3.1 Picco 43

- Assegnato a: Radicale acetile
- Formula bruta:  $C_2H_3O$

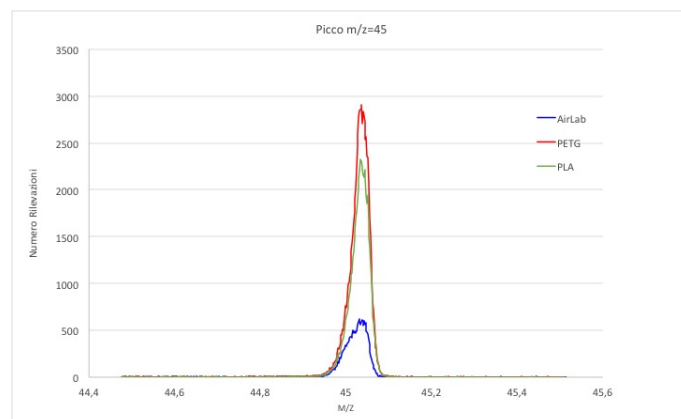
È un radicale organico derivato dall'acetaldeide. Esso si lega spesso con altre molecole, come il coenzima A. Il radicale legato al gruppo OH forma l'acido acetico, che però non risulta essere dannoso; è infatti caratteristico dell'aceto, in cui si ritrova in piccola percentuale. Nel nostro esperimento deriva probabilmente dall'acetaldeide.



#### 3.2 Picco 45

- Assegnato a: Acetaldeide
- Formula bruta:  $C_2H_4O$

L'aldeide acetica va trattata con precauzione, essendo estremamente tossica ed un liquido infiammabile. Non è classificata come corrosivo o irritante per la pelle, né come sensibilizzante delle vie respiratorie e nemmeno come pericolosa in caso di esposizione continuata. Tuttavia, può causare lesioni oculari gravi o irritazione oculare ed è anche sospettata di provocare il cancro. In seguito ad esposizione singola può irritare le vie respiratorie, infatti in caso di inalazione gli effetti potrebbero essere tosse o difficoltà respiratorie. In caso di contatto con la pelle c'è pericolo di assorbimento cutaneo. Altri effetti avversi, che si possono manifestare solo dopo molte ore, sono: cefalea, crampi, incoscienza, danni al fegato e ai reni. Non è classificato come pericoloso per l'ambiente acquatico ed è anche biodegradabile.

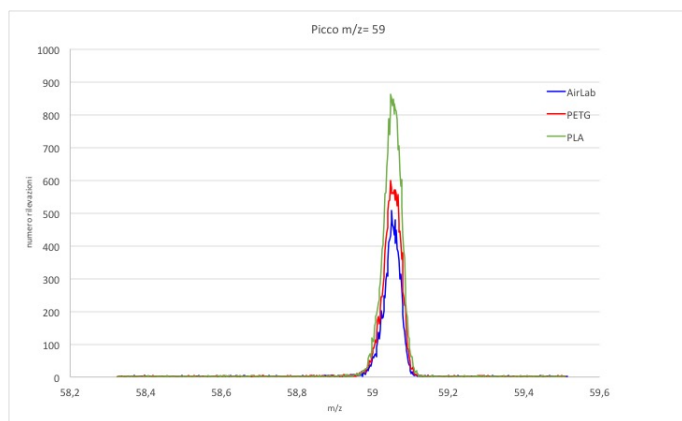


#### 3.3 Picco 59

- Assegnato a: Acetone
- Formula bruta:  $C_3H_6O$

L'acetone va conservato lontano dal calore in quanto è facilmente infiammabile, ma non è acutamente tossico e non attacca specifici organi bersaglio. Non è classificato come corrosivo o irritante per la pelle, ma in caso di esposizione ripetuta può provocare secchezza e screpolature. In caso di ingestione può provocare disturbi gastrointestinali e vomito. Non è considerato un sensibilizzante delle vie respiratorie e non è pericoloso in caso di inalazione, nonostante possa provocare affaticamento, stordimento, vertigini, cefalea, nausea o

narcosi. In caso di contatto con gli occhi, provoca gravi irritazioni oculari e opacità della cornea. Non è considerato come mutageno sulle cellule germinali, cancerogeno o tossico per la riproduzione. L'acetone è facilmente biodegradabile e non è pericoloso per l'ambiente acquatico.



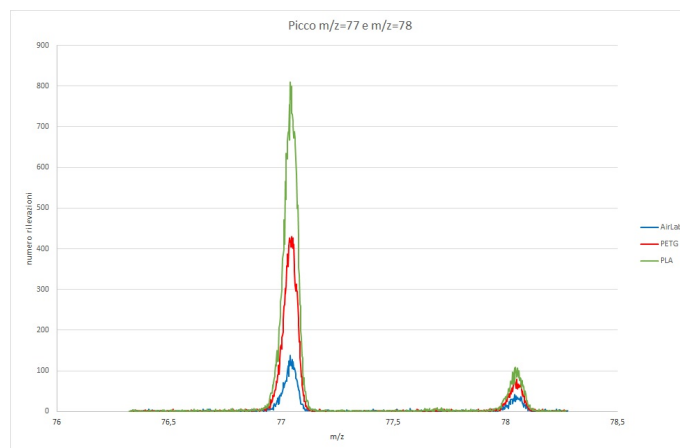
### 3.4 Picchi 77-78

- Assegnato a: combinazioni della molecola con l'isotopo  $^{13}C$

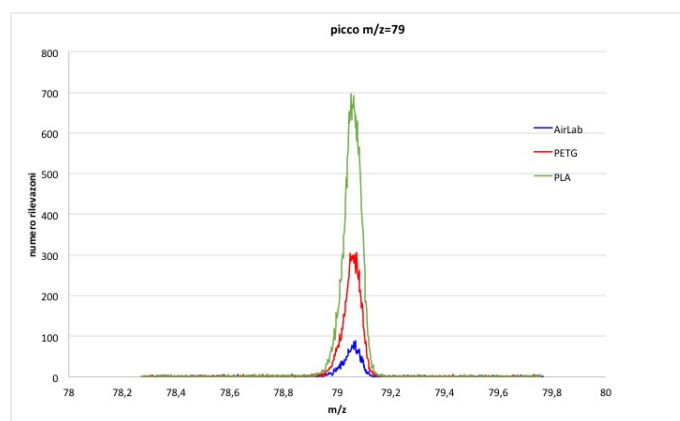
In questo caso si può ipotizzare che i due picchi corrispondano alle diverse combinazioni della molecola con l'isotopo  $^{13}C$ . Il picco a massa 78 possiamo assegnarlo all'isotopo della molecola presente a 77 ( $C_6H_5$ ). Infatti, il pattern isotopico della specie  $C_6H_5$  presenta un picco a massa 77 che è il 93,3% della naturale presenza, mentre il picco a 78 è il rimanente 6,3%, ottenuta con un  $^{13}C$ . Gli altri picchi contemplati nel pattern isotopico della molecola  $C_6H_5$ , si estendono fino a massa 81 ma hanno percentuali di presenza decisamente inferiori. L'intensità del picco a massa 78 dovrebbe essere vicino al 6-7% di quella del picco a massa 77. Nel caso in cui la sua intensità fosse superiore, allora alla massa 78 potrebbe contribuire sia la 77 con il suo isotopo, sia qualche altra molecola; tale ipotesi andrebbe approfondita e potrebbe essere oggetto di un'ulteriore ricerca.

### 3.5 Picco 79

- Assegnato a: Benzene
- Formula bruta:  $C_6H_6$ , ( $C_6H_5$ )



Il benzene (e il fenile da esso ottenuto) va trattato con precauzione, essendo estremamente tossico. Provoca irritazione cutanea, sotto forma di arrossamenti localizzati e irritazione, gravi irritazioni oculari in caso di contatto e danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta. Può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie, provocando anche nausea e vomito. In caso di contatto con gli occhi, ne può derivare congiuntivite e irritazione degli occhi. In caso di inalazione, provoca tosse, senso di soffocamento e difficoltà respiratorie, deficit di percezione e coordinamento, allungamento del tempo di reazione o sonnolenza, avvelenamento del sistema nervoso centrale che può provocare convulsioni, respirazione difficoltosa e perdita di coscienza. Inoltre, provoca alterazioni genetiche e il cancro.



## 4 Conclusione

Con l'analisi effettuata siamo quindi in grado di affermare che nel processo di stampa si rileva l'emissione di alcune sostanze. Abbiamo classificato e riconosciuto le principali emissioni per numero di rilevazioni. Poiché i dati forniti da questa analisi non ci permettono di collegare il numero di rilevazioni con l'effettiva quantità in aria e la concentrazione di quella data sostanza, in futuro la ricerca si potrebbe estendere ad un'analisi quantitativa delle sostanze volatili.

## 5 Ringraziamenti

Ringraziamo Matteo Cattadori, per aver sollevato la questione permettendoci di approfondire l'argomento e la Fondazione Bruno Kessler (FBK), per aver messo a disposizione tutti gli strumenti necessari per la ricerca. Un ringraziamento anche a dott. Matteo Serra, che ci ha guidati dall'inizio alla fine del progetto, rendendosi sempre disponibile, e anche al dott. Roberto Canteri per aver accolto tutto il gruppo interessato alla ricerca, nel laboratorio di fisica presso FBK per lo svolgimento dell'esperimento.

## Riferimenti

- [1] European Agency for Safety and Health at Work:  
[https://olympus.uniurb.it/index.php?option=com\\_content&view=article&id=18605:osha3d-18&catid=98&Itemid=126](https://olympus.uniurb.it/index.php?option=com_content&view=article&id=18605:osha3d-18&catid=98&Itemid=126)
- [2] Scheda acido acetico:  
[https://www.carlroth.com/downloads/sdb/it/6/SDB\\_6755\\_IT\\_IT.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/it/6/SDB_6755_IT_IT.pdf)
- [3] Scheda acetaldeide:  
[https://www.carlroth.com/downloads/sdb/it/3/SDB\\_3004\\_CH\\_IT.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/it/3/SDB_3004_CH_IT.pdf)
- [4] Scheda anidride acetica:  
[https://www.carlroth.com/downloads/sdb/it/4/SDB\\_4483\\_CH\\_IT.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/it/4/SDB_4483_CH_IT.pdf)
- [5] Scheda acetone:  
[https://www.carlroth.com/downloads/sdb/it/5/SDB\\_5025\\_CH\\_IT.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/it/5/SDB_5025_CH_IT.pdf)
- [6] [https://elearning.uniroma1.it/pluginfile.php/496044/mod\\_resource/content/1/Spettrometria%20di%20massa.pdf](https://elearning.uniroma1.it/pluginfile.php/496044/mod_resource/content/1/Spettrometria%20di%20massa.pdf)
- [7] <https://it.wikipedia.org/wiki/Stereolitografia>