

Exposition des travailleurs aux particules ultrafines et aux composés organiques volatils émis lors d'un processus d'impression 3D

État des lieux au Québec

(2^e édition)

Mohamed Zemzem
Ludwig Vinches
Stéphane Hallé

RAPPORTS
SCIENTIFIQUES

R-1122-fr

NOS RECHERCHES travaillent pour vous !

Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes;

Assurer la diffusion des connaissances et jouer un rôle de référence scientifique et d'expertise;

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement :

- au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CNESST (preventionautravail.com)
- au bulletin électronique [InfoIRSST](#)

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2022

ISBN 978-2-89797-214-1 (2^e édition, 2022)
ISBN 978-2-89797-152-6 (1^{re} édition, 2021)

© Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, 2022

IRSST - Direction des communications
et de la valorisation de la recherche
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca

Exposition des travailleurs aux particules ultrafines et aux composés organiques volatils émis lors d'un processus d'impression 3D

État des lieux au Québec

(2^e édition)

Mohamed Zemzem¹, Ludwig Vinches², Stéphane Hallé¹

¹ École de technologie supérieur

² Université de Montréal

RAPPORTS
SCIENTIFIQUES

R-1122-fr



Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document.

En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

Cette publication est disponible en version PDF sur le site Web de l'IRSST.

Cette édition comporte la correction suivante :

Page 41 : au 5^e paragraphe, la dernière phrase doit se lire comme suit :

Selon le Reptox, la valeur plafond de l'ozone est de 0,1 ppm (0,2 mg/m³) soit **7,6 fois plus élevée** que la concentration mesurée.



ÉVALUATION PAR DES PAIRS

Conformément aux politiques de l'IRSST, les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Marc-Antoine Busque qui a contribué, par son expertise, à la réalisation de ce projet.

SOMMAIRE

Deux revues de la littérature ont été entreprises dans le but de collecter un maximum d'informations sur la fabrication additive (ou impression 3D) et ses implications dans le milieu du travail. Elles visent plus spécifiquement à : 1) identifier l'ensemble des techniques utilisées en impression 3D ainsi que les matériaux qui leur sont associés, mais aussi les différents champs d'application et les activités professionnelles concernées; 2) mettre en évidence les taux d'émissions de particules ultrafines (PUF) et de composés organiques volatils (COV) lors d'un processus d'impression 3D et 3) dégager les principaux paramètres d'utilisation des imprimantes, pouvant influencer les émissions de PUF et de COV. Si les données de la première revue sont principalement issues de la littérature grise, ce sont 509 publications scientifiques sur les émissions de PUF et de COV qui ont été consultées pour la seconde revue. 29 d'entre-elles, publiées entre 2013 et jusqu'à 2019, ont été retenues pour établir un portrait des connaissances sur l'exposition des travailleurs aux particules ultrafines (PUF) et aux composés organiques volatils (COV) émis lors des processus d'impression 3D. Une attention particulière sera portée sur l'utilisation de cette technologie récente en milieu de travail au Canada et au Québec.

Que ce soit dans les transports, l'énergie, la défense et l'aérospatiale, ou la santé, la fabrication additive est présente dans la quasi-totalité des secteurs d'activité. Elle permet de concevoir, en un seul bloc et à moindre coût des pièces uniques bien plus rapidement que les technologies de fabrication traditionnelles. Si les grands secteurs d'activité sont identifiés, il est beaucoup plus difficile d'identifier les professions et surtout d'évaluer le nombre de travailleurs impactés par cette nouvelle technologie. En effet, il apparaît dans les études de marché du travail, un nombre croissant de travailleurs en fabrication additive, mais ces chiffres englobent aussi bien l'opérateur de l'imprimante que le concepteur des plans de l'objet à fabriquer qui lui n'a pas de contact direct avec l'appareil. De plus, certaines professions peuvent faire appel, de façon régulière ou ponctuelle à des sous-traitants.

Sept grandes technologies de fabrication additive ont été identifiées, certaines déjà très utilisées en milieu de travail, comme les technologies par extrusion de matière ou à lit de poudre, et d'autres moins répandues ou en cours de perfectionnement. Les prouesses actuelles et futures, permises par la fabrication additive, ne doivent pas cacher les inconvénients induits comme les émissions de nombreux contaminants particuliers et gazeux dont certains sont potentiellement néfastes pour la santé des travailleurs qui y sont exposés fréquemment. Ce risque est fortement accru par la multiplicité des matériaux imprimables. Effectivement, à chaque technologie sont associés un ou plusieurs types de matériaux comme les polymères thermoplastiques ou thermodurcissables, les métaux, les céramiques techniques, les matériaux biocompatibles, tous émetteurs de PUF et de COV de nature chimique différente.

Si ces émissions ont un lien étroit avec le type de matériau employé, les paramètres d'utilisation des imprimantes 3D jouent également un rôle majeur. Par exemple, la température et la vitesse d'extrusion sont à prendre en considération dans les variations de taux d'émission et de concentrations de PUF et de COV. Même un dysfonctionnement de l'imprimante peut se traduire par une augmentation très importante des particules émises. Si ces conclusions semblent se confirmer, plusieurs autres paramètres de fabrication n'ont pas été encore étudiés et surtout aucune étude n'a été menée de façon systématique rendant ainsi difficile la comparaison des résultats entre études. Enfin, la quasi-totalité des publications rapporte des travaux menés en

laboratoire, dans des environnements contrôlés, ce qui ne reflète pas l'exposition aux PUF et aux COV des utilisateurs d'imprimantes 3D en milieu de travail.

Les nombreuses lacunes relevées au cours de cette étude doivent conduire à la mise en place de programmes de recherche visant d'une part à évaluer l'exposition des travailleurs en milieu de travail et proposer des solutions pour réduire les émissions à la source en optimisant les paramètres de fabrication des imprimantes.

Avant d'obtenir les premiers résultats, il est nécessaire de protéger les travailleurs qui utilisent une ou plusieurs de ces technologies en appliquant le principe de précaution. Pour les travailleurs exposés quotidiennement à ces technologies, il est recommandé le port d'équipements de protection individuelle adéquats et de faire de la formation en amont afin de mieux préparer les travailleurs et d'attirer leur attention sur les règles de base à respecter. Ce principe de précaution est d'autant plus indispensable qu'à l'heure actuelle, contrairement aux COV, aucune valeur limite d'exposition aux PUF n'est disponible.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
SOMMAIRE	iii
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ACRONYMES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xi
1. INTRODUCTION	1
1.1 La fabrication additive en quelques chiffres	1
1.2 Une technologie prometteuse, mais pas sans danger	2
1.2.1 Les effets néfastes des particules ultrafines sur la santé humaine.....	2
1.2.2 Les effets néfastes des composés organiques sur la santé humaine	4
2. OBJECTIFS DE RECHERCHE	7
3. MÉTHODOLOGIE	9
3.1 Choix des bases de données	11
3.2 Interrogation des bases de données	11
3.3 Application de critères d'inclusion et d'exclusion.....	12
3.4 Filtrage des publications.....	13
4. RÉSULTATS	15
4.1 Différentes technologies pour différents matériaux	15
4.1.1 Les technologies en fabrication additive	15
4.1.2 Les matériaux	17
4.2 Des domaines d'application variés	22
4.2.1 Transports.....	22
4.2.2 Énergie	22
4.2.3 Industrie des biomatériaux et médecine	23
4.2.4 Défense	23
4.3 Activités professionnelles liées à la fabrication additive	23
4.3.1 Marché du travail dans le secteur de la fabrication additive	23
4.3.2 Portrait de la situation au Canada et au Québec	24
4.4 Émissions de particules ultrafines et de composés organiques volatils	27
4.4.1 Les particules ultrafines	28
4.4.2 Les composés organiques volatils	31

4.5	Paramètres d'utilisation des imprimantes 3D influençant les émissions de PUF et de COV.....	32
4.5.1	Les matériaux	32
4.5.2	Les paramètres de fabrication	34
5.	DISCUSSION, LIMITES ET RECOMMANDATIONS.....	39
5.1	Première revue de la littérature	39
5.2	Deuxième revue de la littérature.....	40
5.3	Recommandations	41
6.	CONCLUSION.....	43
	BIBLIOGRAPHIE	45
	ANNEXE A	53
	ANNEXE B	57
	ANNEXE C	63
	ANNEXE D	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Principaux COV émis lors d'un processus d'impression 3D ainsi que leurs effets aigus et chroniques sur la santé humaine, leur classification CIRC et leur VEMP en ppm et en mg/m ³	4
Tableau 2.	Mots clés utilisés lors de la recherche documentaire de la première revue de la littérature.....	10
Tableau 3.	Mots clés utilisés lors de la recherche documentaire de la seconde revue de la littérature.....	12
Tableau 4.	Exemples de métaux utilisés en FA et certaines de leurs propriétés	19
Tableau 5.	Principes de base, matériaux, avantages et inconvénients de sept catégories ASTM de fabrication additive. Les types de matériaux ont été classés par ordre de pertinence et d'utilisation courante - Traduit de (Tofail <i>et al.</i> , 2018)	20
Tableau 6.	Principales professions liées à la fabrication additive des métaux, dans tous les secteurs de l'industrie au Canada, de 2011 à 2016 - Adapté de : (CTIC, 2016).....	26
Tableau 7.	Synthèse des publications retenues sur les PUF émises par des imprimantes 3D de type FDM.....	53
Tableau 8.	Synthèse des publications retenues sur les COV émis par des imprimantes 3D de type FDM	57
Tableau 9.	Synthèse des publications retenues sur les PUF et les COV émis par des imprimantes 3D de technologies autres que la FDM.....	63
Tableau 10.	Concentration des COV spécifiques communs aux différentes couleurs d'ABS ou de PLA (en µg/m ³) - Tirée de (Stefaniak, Lebouf, Yi <i>et al.</i> , 2017b)	65

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Répartition du nombre d'articles publiés entre 2013 et 2019 traitant du type d'émissions selon la technologie d'impression 3D.	28
Figure 2.	Concentrations en PUF mesurées à différentes températures d'extrusion en fonction du matériau – Adaptée de (Deng <i>et al.</i> , 2016).....	35

LISTE DES ACRONYMES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS

3D :	Tridimensionnel
3DPV :	Structures photovoltaïques 3D
ABS :	Acrylonitrile butadiène styrène
ALARA :	Aussi bas que raisonnablement possible (<i>As Low As Reasonably Achievable</i>)
ASTM :	Société américaine pour les essais et les matériaux (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
CAGR :	Taux de croissance annuel composé (<i>Compound Annual Growth Rate</i>)
CTIC :	Conseil canadien des technologies de l'information et des communications
CIRC :	Centre international de recherche sur le cancer
CNESST :	Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail
COV :	Composés organiques volatils
COVT :	Composés organiques volatils totaux
DED :	Dépôt de matériau et fusion (<i>Directed Energy Deposition</i>)
DLP :	Traitement numérique de la lumière (<i>Digital Light Processing</i>)
DMLS :	Frittage laser direct des métaux
EBM :	Fusion par faisceau d'électrons (<i>Electron Beam Melting</i>)
EDSC :	Emploi et Développement social Canada
ELPI :	Impacteur électrique à basse pression
EPA :	Agence américaine de protection de l'environnement (<i>Environmental Protection Agency</i>)
ETG :	Écart-type géométrique

FA :	Fabrication additive
FDM :	Dépôt de matière fondue (<i>Fused Deposition Modeling</i>)
FFF :	Dépôt de filament fondu (<i>Fused Filament Fabrication</i>)
FLM :	Modélisation de couche fondue
FMC :	Familles de mots clés
HIPS :	Polystyrène à haut impact (<i>High Impact Polystyrene</i>)
ISO :	Organisation internationale de normalisation (<i>International Organization for Standardization</i>)
LD :	Dépôt laser (<i>Laser Deposition</i>)
LD :	Limite de détection
LENS :	Mise en forme du réseau par laser (<i>Laser Engineered Net Shaping</i>)
LOM :	Impression 3D par encollage de papier (<i>Laminated Object Manufacturing</i>)
MC :	Mots clés
MG :	Moyenne géométrique
NASA :	Administration nationale de l'aéronautique et de l'espace (<i>National Aeronautics and Space Administration</i>)
PA :	Polyamide
PC :	Polycarbonate
PCABS :	ABS polycarbonate
PCL :	Polycaprolactone
PIB :	Produit intérieur brut
PLA :	Acide polylactique
PM :	Matière particulaire (<i>Particulate Matter</i>)

ppb :	Parties par milliard (<i>parts-per-billion</i>)
ppm :	Parties par million (<i>parts-per-million</i>)
PUF :	Particules ultrafines
PVA :	Alcool polyvinylique
REPTOX :	Répertoire toxicologique
SCIAN :	Système de classification des industries de l'Amérique du Nord
SLA :	Stéréolithographie
SLM :	Fusion sélective par laser (<i>Selective Laser melting</i>)
SLS :	Frittage sélectif par laser (<i>Selective Laser Sintering</i>)
SMPS :	Spectromètre de mobilité électrique (<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>)
StatCan :	Statistique Canada
UC :	Consolidation par ultrasons (<i>Ultrasonic Consolidation</i>)
UV :	Lumière ultraviolette
VEMP :	Valeur d'exposition moyenne pondérée

1. INTRODUCTION

La fabrication additive (FA) désigne un ensemble de technologies permettant l'obtention d'un objet tridimensionnel par ajouts de matière, disposés couche par couche (SME, 2019). La fabrication additive étant plus communément appelée « impression 3D », les termes « fabrication additive » et « impression 3D » seront employés sans distinction de sens dans la suite de ce rapport.

La FA offre une liberté sans précédent dans la conception de structures complexes¹ avec une précision et un contrôle qui ne peuvent être obtenus par les techniques de fabrication traditionnelles (Bandyopadhyay et Heer, 2018). Elle est polyvalente, flexible, hautement personnalisable et convient parfaitement à la plupart des secteurs professionnels (de Leon *et al.*, 2016). De plus, quasiment tous les types de matériaux (polymères, métaux, céramiques, nanomatériaux, produits pharmaceutiques et matériaux d'origine biologique) peuvent être utilisés en FA (Tofail *et al.*, 2018).

Depuis son invention il y a 40 ans, la FA a progressé à un rythme rapide, avec un impact significatif dans les secteurs industriel et commercial. Elle a connu trois époques distinctes qui ont marqué son histoire. La période allant des années 1980 jusqu'aux années 2000 a vu l'apparition des brevets majeurs en impression 3D ainsi que la naissance d'un marché pour les industriels (Wohlers Associates, 2016). La seconde période, allant des années 2000 aux années 2010, a été marquée par l'expiration de la plupart des brevets ce qui a conduit à une augmentation des projets de recherche dans le domaine. Cette période a connu une réduction considérable des coûts de fabrication des imprimantes 3D ainsi qu'une diversification des matériaux et une baisse de leur prix (3D Printing Industry, 2017). À partir des années 2010, le marché de la FA a pris un autre virage avec l'accessibilité de l'outil informatique et le développement des logiciels de conception.

1.1 La fabrication additive en quelques chiffres

En 2011, à l'échelle mondiale, les revenus estimés des produits issus de FA s'élevaient à 642,6 millions de dollars, dont 246,1 millions pour les États-Unis (38,3 % de la production mondiale) (Monzón, Ortega, Martínez et Ortega, 2015). Des prévisions estiment qu'environ 50 % des produits issus de la FA, qui sont présentement des prototypes ou en phase de développement, seront des produits commercialisés en 2020 (Ngo, Kashani, Imbalzano, Nguyen et Hui, 2018).

En 2019, on recensait plus de 100 000 brevets associés à l'impression 3D² (3D Printing Media Network, 2019). Les secteurs professionnels qui n'ont pas encore intégré la FA dans leurs activités font désormais partie d'une minorité en constante diminution. En effet, rien qu'entre 2016 et 2018, environ 529 000 imprimantes 3D, d'un prix inférieur à 5 000 dollars, ont été vendues dans le monde (McCue, 2018).

Des entreprises de FA ont été créées au Canada pour répondre à cette demande croissante, ce qui contribue à remodeler le secteur manufacturier canadien. Si pour l'instant, l'impression 3D n'a

¹ <https://www.zeal3dprinting.com.au/abs-resin-plastic/>

² <https://www.3dprintingmedia.network/wp-content/uploads/2019/07/3D-printing-patents.jpg>

pas le même impact économique que la fabrication à grande échelle, cette technologie contribue à maintenir et à créer des emplois et à conserver le capital intellectuel au Canada. En moyenne, les revenus de la FA ont augmenté de 26,9 % par an au cours des 30 dernières années (Wohlers Associates, 2019). En mai 2017, le gouvernement canadien a lancé l'initiative des super grappes pour stimuler l'innovation en recherche et développement. La fabrication avancée, comprenant l'impression 3D, est celle qui a reçu le plus de financement avec un investissement annoncé de 230 millions de dollars (Simpson, 2018).

1.2 Une technologie prometteuse, mais pas sans danger

Le développement rapide et l'accessibilité des imprimantes 3D ont soulevé des inquiétudes quant aux effets potentiellement néfastes sur la santé. En effet, les technologies employées (traitement thermique, laser, etc.) ainsi que les matériaux (polymères, métaux, céramiques, nanocomposites, etc.) libèrent, pendant les étapes de l'impression, des polluants toxiques comme les particules ultrafines (PUF) et les composés organiques volatils (COV), pour certains classés comme cancérigènes par le CIRC (Kwon *et al.*, 2017).

Le Centre d'expertise en recherche sur les maladies professionnelles de Toronto a montré qu'une exposition régulière aux émanations des imprimantes 3D engendrait des effets indésirables importants sur la santé respiratoire. Quarante-six travailleurs, utilisant des imprimantes 3D (à 40 heures par semaine) dans 17 lieux de travail, ont été interrogés pour recueillir des données sur leurs habitudes de travail et leur état de santé. Les résultats montrent que 57 % des travailleurs ont indiqué avoir ressenti des symptômes respiratoires plus d'une fois par semaine au cours de la dernière année et que 22 % ont été diagnostiqués asthmatiques. De plus, 20 % ont rapporté des maux de tête (Johnson, 2018). Stefaniak *et al.* (2017a) ont déterminé l'effet d'une exposition aux émissions produites lors d'une impression 3D sur différents paramètres physiologiques comme la pression artérielle, la fréquence cardiaque et les diamètres artériolaires au repos de rats exposés à des particules émises lors d'un processus de fabrication additive. Le résultat principal de cette étude est une augmentation significative de la pression artérielle moyenne des rats exposés (12 mmHg) en comparaison des rats non exposés aux particules (94 mmHg). Ce résultat est conforté par une mesure des diamètres artériolaires au repos qui montre une légère diminution pour les rats exposés. Cela induit une résistance vasculaire due à un phénomène de vasoconstriction qui augmente à son tour la pression artérielle. De plus, deux patients travaillant dans la même imprimerie 3D et impliqués dans le nettoyage des outils d'impression ont développé, pour le premier, des pustules et des vésicules, initialement au poignet, aux mains et aux avant-bras, avant de se propager au visage, au cou, aux oreilles, aux jambes et à l'abdomen. Le second a développé des lésions érythémateuses sur le dos des mains, se propageant aux avant-bras, aux aisselles et à l'abdomen seulement quatre semaines après avoir commencé le travail (Creytens, Gilissen, Huygens et Goossens, 2017). Bien qu'il soit nécessaire de recueillir d'autres données pour établir un lien définitif entre l'exposition aux émissions des imprimantes 3D et la santé respiratoire, ces données soulèvent certaines inquiétudes quant aux effets potentiellement néfastes sur la santé.

1.2.1 Les effets néfastes des particules ultrafines sur la santé humaine

Particules solides ou liquides ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 100 nm, les PUF (nommées aussi PM_{0.1} pour *Particulate Matter*) peuvent avoir une origine naturelle ou anthropique. Dans les mécanismes naturels produisant des PUF se retrouvent principalement

l'érosion des sols, les embruns marins, les éruptions volcaniques ou encore les feux de forêt (Joshi, Khan, Anand et Sapra, 2016). Leur origine anthropique est involontaire. C'est à l'issue de différents processus mécaniques ou physico-chimiques qu'elles sont produites. Les gaz d'échappement et les particules de diesel des véhicules de transport à moteur à combustion (voitures, avions, bateaux, etc.), les opérations de sablage, de soudage, de polissage, sont quelques exemples de sources de PUF (Wichmann, 2007). Mais depuis quelques années, s'ajoute une nouvelle technologie d'usinage, la fabrication additive. De récentes études ont montré que les imprimantes 3D commerciales émettent de grandes quantités de particules ultrafines dont la nature est reliée aux matériaux utilisés, mais aussi à la technologie employée (Mak, Tang, Li, Chiu et Lau, 2019; Väisänen, Hyttinen, Ylönen et Alonen, 2019). Ce sujet sera amplement détaillé dans la section « Résultats » de ce rapport. À ce stade, il est tout de même important de mentionner les principaux types de matériaux utilisés en FA afin d'anticiper les PUF qui pourraient être produites. Si ce sont majoritairement des polymères qui sont employés, l'impression 3D utilise aussi :

- des métaux (aluminium, acier, etc.);
- des céramiques techniques à base d'oxydes (aluminium et zirconium), de carbures, de borures, de nitrures, de silice, de tungstène, de platine ou encore de titane (Chen *et al.*, 2019; Jeong, Kwon et Kim, 2019; Jin, Yang, Cai, Jia et Zhou, 2020; Salehi *et al.*, 2019);
- des composites avancés et des nanocomposites dopés en nanoparticules tels que nanotubes de carbone, le noir de carbone ou encore les poudres de titane ou de cobalt-chrome (Farahani, Dubé et Therriault, 2016; Gnanasekaran *et al.*, 2017; Medellín *et al.*, 2019).

Bien que les études d'exposition aux PUF soient relativement récentes, elles tendent majoritairement à montrer un effet néfaste sur la santé comme une toxicité respiratoire (cas de pneumopathie, d'hypersensibilité et d'asthme), des réactions allergiques (dermatite) et des conséquences cardiovasculaires (Johannes, Rezayat, Wallace et Lynch, 2016).

En plus de ces études toxicologiques reliées directement à la FA, la dangerosité de certains additifs aux matériaux de base soulève de nombreuses questions. Par exemple, les nanotubes de carbone ajoutés pour améliorer les propriétés mécanique et thermique de la pièce fabriquée ne sont pas sans danger. Ils sont considérés comme cancérigènes et peuvent provoquer des tumeurs pulmonaires (Kobayashi, Izumi et Morimoto, 2017). Il a aussi été montré que le chrome hexavalent pouvait induire des dermatites, des réactions allergiques asthmatiques, des insuffisances hépatocellulaires et des insuffisances rénales (Baruthio, 1992). Leyssens *et al.* (2017) ont montré dans une revue de la littérature qu'une exposition excessive aux composés à base de cobalt pouvait conduire à des effets néfastes sur la santé comprenant principalement des déficits neurologiques (déficience auditive et visuelle), cardiovasculaires et endocriniens. D'autres études ont montré des effets délétères sur des cellules vivantes ou sur l'animal, des particules nanométriques tels que le dioxyde de silicium ou encore le dioxyde de titane (Baranowska-Wójcik, Szwejgier, Oleszczuk et Winiarska-Mieczan, 2020; Yun *et al.*, 2015)

À ce jour, il n'existe aucune valeur limite d'exposition officielle pour les PM_{0,1}.

1.2.2 Les effets néfastes des composés organiques sur la santé humaine

Les composés organiques volatils sont des composés chimiques regroupant des substances d'origine biogénique ou anthropogénique ayant pour base l'élément carbone associé à d'autres éléments tels que l'hydrogène, les halogènes (chlore, brome), l'oxygène, le soufre, etc. La directive européenne 2004/42/CV définit les COV comme tout composé organique dont le point d'ébullition initiale mesuré à pression normale est inférieur ou égal à 250 °C ("Droit de l'Union européenne", 2004) Les principales familles de COV sont les aldéhydes, les cétones, les alcools, les composés aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, styrène) et les phtalates. Ces substances ont la particularité d'avoir une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K. Ils s'évaporent donc facilement et leur volatilité leur permet de se propager plus ou moins loin de la source d'émission, ayant ainsi un impact direct sur la santé. À l'instar des PUF, les émissions de COV seront détaillées dans la section « Résultats » de ce rapport. Les principaux COV identifiés dans le cadre de ce rapport sont regroupés dans le t avec leurs principaux effets sur la santé, leur classification par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) et leurs valeurs d'exposition moyenne pondérée sur huit heures (VEMP). Ces données sont tirées du répertoire toxicologique (REPTOX) de la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail³ ou de Centers for Disease Control and Prevention (CDC, 2019) et des monographies des substances publiées par le CIRC. Les principaux effets aigus des COV sont des maux de tête, des étourdissements, des vertiges qui vont induire une baisse de l'attention et de la concentration et ainsi augmenter possiblement les accidents de travail.

Tableau 1. Principaux COV émis lors d'un processus d'impression 3D ainsi que leurs effets aigus et chroniques sur la santé humaine, leur classification CIRC et leur VEMP en ppm et en mg/m³

COV	Effets sur la santé	Classification CIRC*	VEMP
Styrène	<i>Effets aigus</i> : maux de tête, nausées, vomissements, somnolence, vertiges et faiblesse musculaire <i>Effets chroniques</i> : atteinte du système nerveux central et auditif	Groupe 2A	50 ppm 213 mg/m ³
Éthylbenzène	<i>Effets aigus</i> : somnolence, maux de tête, étourdissements et vertiges <i>Effets chroniques</i> : manque de données	Groupe 2B	100 ppm 434 mg/m ³
Acrylonitrile	<i>Effets aigus</i> : maux de tête, nausées, vomissements, sentiment d'appréhension, irritabilité	Groupe 2B	2 ppm 4,3 mg/m ³

³ <https://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/repertoire-toxicologique.aspx>

	<i>Effets chroniques</i> : atteinte du système nerveux central, troubles du sommeil		
Formaldéhyde	<p><i>Effets aigus</i> : irritation locale des muqueuses, y compris les yeux, le nez et les voies respiratoires supérieures</p> <p><i>Effets chroniques</i> : augmentation de l'incidence de maladies respiratoires chroniques obstructives, troubles neurologiques (diminution de la concentration et de la mémoire, troubles du sommeil, irritabilité), carcinome du nasopharynx</p>	Groupe 1	<p>2 ppm*</p> <p>3 mg/m³</p>
Cyclohexane	<p><i>Effet aigu</i> : maux de tête</p> <p><i>Effets chroniques</i> : symptômes au niveau des fonctions hépatiques</p>	Non évaluée	<p>300 ppm</p> <p>1033 mg/m³</p>
Toluène	<p><i>Effets aigus</i> : dépression du système nerveux central, maux de tête, étourdissements, fatigue, somnolence, nausées</p> <p><i>Effets chroniques</i> : effets neurotoxiques</p>	Groupe 3	<p>50 ppm</p> <p>188 mg/m³</p>
Méthacrylate de méthyle	<p><i>Effets aigus</i> : faiblesse, vertiges, nausées, maux de tête, somnolence</p> <p><i>Effets chroniques</i> : atteinte du système nerveux central, neurotoxicité, effets les systèmes cardiovasculaire, gastro-intestinal, respiratoire</p>	Groupe 3	<p>50 ppm</p> <p>205 mg/m³</p>

Groupe 1 : agent cancérigène, Groupe 2A : agent probablement cancérigène, Groupe 2B : agent cancérigène possible et Groupe 3 : agent inclassable quant à sa cancérigénicité.

Bien que non traité dans ce rapport, il a aussi été montré que certaines technologies d'impression 3D pouvaient émettre des composés inorganiques gazeux comme de l'ozone (O₃) (Stefaniak *et al.*, 2019a).

Que ce soit dans les filaments polymères ou tout autre matériau utilisé en impression 3D, de nombreux additifs sont ajoutés dans leur composition par les fabricants, qui omettent assez souvent de le mentionner pour des raisons de propriétés industrielles. Ces additifs sont des colorants, des retardateurs de flamme, des stabilisateurs UV, des antioxydants ou des plastifiants. Selon le type d'impression 3D, la décomposition de ces éléments sous l'effet de la

chaleur peut engendrer des émissions supplémentaires de PUF, de COV ou de composés inorganiques gazeux néfastes (Wojtyła, Klama, Śpiewak et Baran, 2020).

2. OBJECTIFS DE RECHERCHE

L'objectif principal de l'étude consiste à établir un portrait des connaissances sur l'exposition des travailleurs aux particules ultrafines (PUF) et aux composés organiques volatils (COV) émis lors des processus d'impression 3D. Une attention particulière sera portée sur l'utilisation de cette technologie récente en milieu de travail au Canada et au Québec.

Afin d'exploiter au mieux les informations collectées à partir de deux revues de la littérature, l'objectif principal a été divisé en trois objectifs secondaires :

Objectif secondaire 1 : identifier l'ensemble des techniques utilisées en impression 3D ainsi que les matériaux qui leur sont associés. Les différents champs d'application ainsi que les activités professionnelles faisant intervenir cette nouvelle technologie seront détaillés. Enfin, un portrait de la situation canadienne et québécoise sera présenté.

Objectif secondaire 2 : mettre en évidence les taux d'émission et de concentrations de PUF et de COV lors d'un processus d'impression 3D.

Objectif secondaire 3 : combiner les données issues des deux revues de la littérature afin d'en dégager les principaux paramètres d'utilisation des imprimantes, pouvant influencer les taux d'émissions et les concentrations de PUF et de COV. Les résultats de cet objectif secondaire pourraient permettre ultérieurement de réduire ces émissions à la source.

3. MÉTHODOLOGIE

Les objectifs secondaires 1 et 2 n'ayant pas la même finalité quant à leurs résultats et leurs conclusions, deux méthodologies distinctes ont donc été utilisées et sont détaillées dans cette section. Pour l'objectif secondaire 3, aucune méthodologie particulière n'a été employée. Il s'agit dans ce cas d'extraire des revues de la littérature effectuées dans cette recherche, les données pertinentes reliant les paramètres d'utilisation des imprimantes 3D avec les émissions de particules ultrafines et de composés organiques volatils.

Méthodologie associée à l'objectif secondaire 1 :

La première revue de la littérature a deux sous-objectifs : 1) établir un état des connaissances sur les technologies utilisées en impression 3D, les matériaux qui leur sont associés ainsi que leurs domaines d'applications, 2) investiguer les activités professionnelles faisant intervenir l'impression 3D et dresser un portrait de la situation au Canada et au Québec.

La méthodologie mise en place pour réaliser cette revue se décompose en plusieurs étapes correspondant à plusieurs techniques de recherche de l'information.

La première étape consiste à identifier l'ensemble des publications scientifiques pertinentes. Les bases de données *Google Scholar*, *Scopus* et *Web of Science* ont été interrogées.

La seconde étape priorise la recherche d'informations dans la littérature grise. *ProQuest Dissertations and Theses* et *EBSCO Open Dissertations* sont utilisées pour trouver des thèses de doctorat et des mémoires de maîtrise. Les organismes de normalisation sont aussi consultés afin de repérer des normes et des standards techniques associés à la fabrication additive. Les normes ISO et ASTM sont les plus sollicitées. Des brevets sont également examinés à travers des plateformes de recherche comme *Espacenet Patent search* et *Google Patents*. Ils sont particulièrement retenus pour la recherche d'informations sur les différentes technologies en impression 3D, leur historique et les matériaux qui leur sont associés. Pour les activités professionnelles liées à la FA, une attention particulière est portée à la documentation issue des enquêtes et des sondages effectués sur le marché de la fabrication additive. Des entreprises de conseil comme *Wohlers Associates, Inc.* et *Sculpteo* sont parmi les meilleurs cabinets d'analyses en matière d'impression 3D à l'échelle mondiale. Leurs rapports techniques sont retenus pour cette revue. Des enquêtes gouvernementales sont également consultées ainsi que des données issues des sondages de Statistique Canada (*StatCan*).

La dernière étape s'articule sur la collecte des données à travers le Web en interrogeant le moteur de recherche *Google*. Cette source est adoptée pour la recherche d'informations inexistantes ou introuvables dans les sources décrites préalablement. Il est à mentionner qu'un soin particulier est apporté à la vérification de l'exactitude des données collectées par cette technique et la fiabilité des sources.

Les mots clés utilisés pour effectuer cette revue de la littérature sont énumérés dans le tableau 2. L'interrogation des bases de données et des moteurs de recherche se fait par l'application de l'opérateur booléen ET entre la colonne commune des mots clés et la colonne spécifique à chacune des sections de la revue. L'opérateur booléen OU est appliqué entre tous les mots clés d'une même colonne.

Tableau 2. Mots clés utilisés lors de la recherche documentaire de la première revue de la littérature

Commun	Section 1	Section 2
Liste des mots clés communs entre les deux sections	Techniques, matériaux et domaines d'application de la FA	Activités professionnelles liées à la FA
<ul style="list-style-type: none"> - Additive manufacturing / AM - Rapid manufacturing - 3D printing - 3D printer(s) - Rapid prototyping 	<ul style="list-style-type: none"> - Stereolithography / SLA - Digital Light Processing / DLP - Fused Deposition Modeling / FDM - Fused Filament Fabrication / FFF - Selective Laser Sintering / SLS - Selective Laser Melting / SLM - Electronic Beam Melting / EBM - Laminated Object Manufacturing / LOM - Material Extrusion - Powder bed fusion - Binder jetting - Computed axial lithography - Liquid additive manufacturing - Directed Energy Deposition (DED) - Metal - Plastic - Polymer - Ceramic - Acrylonitrile Butadiene Styrene / ABS - Polylactic acid / PLA - Nylon - Energy - Automotive - Medical - Cosmetic - Defense - Aeronautic - Food industry 	<ul style="list-style-type: none"> - Profession - Job - Work(force) - Labor(force) - Occupation - Talent - Expert - Skill - Engineer - Designer - Technician - Market - Employment - Enterprise(s) - Company(ies) - Canada - Quebec

Méthodologie associée à l'objectif secondaire 2 :

La seconde revue de la littérature est une analyse des publications les plus pertinentes sur les émissions de PUF et de COV lors d'un processus d'impression 3D. La collecte des données a été réalisée suivant un protocole composé de quatre étapes : 1) le choix des bases de données, 2) l'interrogation des bases de données, 3) l'application de critères d'inclusion et d'exclusion et 4) le filtrage des publications.

3.1 Choix des bases de données

Les moteurs de recherche habituels ont été consultés. *Google Scholar* a été choisi comme plateforme principale. Pour assurer une couverture maximale de la thématique, la recherche d'informations a été consolidée par l'ajout d'autres bases de données : *Scopus*, *Web of Science*, *Compendex*, *PubMed* et *ProQuest Dissertations and Theses*. Aucune restriction n'a été appliquée sur les critères de recherche en termes d'année de publication. Cependant, la publication du premier article sur ce sujet date de 2013. De ce fait, tous les articles retenus ont été publiés entre 2013 et jusqu'à 2019.

3.2 Interrogation des bases de données

Avant d'interroger les bases de données, une liste de mots clés a été constituée afin d'obtenir une présélection d'articles. Cette liste a été enrichie à l'aide d'un outil, *Power thesaurus*, qui permet de trouver des synonymes pertinents aux mots clés initiaux. De plus, des sites Web comme *Le grand dictionnaire terminologique* et *Linguee* ont été indispensables pour obtenir la terminologie précise des mots clés en français. Ces mots clés ont été divisés en deux familles, une relative à la fabrication additive (FMC A) et l'autre associée à l'émission de PUF et de COV (FMC B). Les mots clés sont triés selon la fréquence de leur occurrence dans la littérature, les plus apparents se plaçant en haut de la liste (MC(A_n) et MC(B_p)). Le tableau 3 représente l'ensemble des mots clés utilisés.

L'interrogation des bases de données repose sur la combinaison des mots clés en utilisant les opérateurs booléens ET et OU. Elle se formalise de la façon suivante :

(FMC A) ET (FMC B)

Avec : (FMC A) = MC(A₁) OU MC(A₂) OU ... OU MC(A_n)

et (FMC B) = MC(B₁) OU MC(B₂) OU ... OU MC(B_p)

Le même modèle interrogatoire a été appliqué 6 mois après le début du projet ce qui a permis l'ajout de 7 références. Finalement, un total de 509 publications a été collecté.

Tableau 3. Mots clés utilisés lors de la recherche documentaire de la seconde revue de la littérature

Fabrication additive		Émission	
FMC A (Anglais)	FMC A (Français)	FMC B (Anglais)	FMC B (Français)
Additive manufacturing / AM	Fabrication additive / FA	Emission (rate)	(taux) Émission
Rapid manufacturing	Impression 3D	Exposure	Exposition
3D printing	Impression 4D	Particulate matter	Particule(s)
4D printing	Imprimante(s) 3D	Particle(s)	Particule(s) fine(s)
3D printer(s)	Prototypage rapide	Fine particle	Particules(s) ultrafine(s)
Rapid prototyping	Impression plastique	Ultrafine particle(s) / UFP	/ PUF
Polymer printing	Impression métallique	Nanoparticle(s)	Nanoparticule(s)
Metal printing	Extrusion de matière	Nano-sized particle	Particule nanométrique
Material extrusion	Fabrication par dépôt de matière	Submicron particle(s)	Particule submicronique
Fusion deposition modeling / FDM	Dépôt de fil fondu	PM0.1	Composés organiques volatils / COV
Fused Filament Fabrication / FFF	Filament plastique	Volatile organic compounds / VOC	Vapeur(s) (toxique(s))
Acrylonitrile Butadiene Styrene / ABS	Décomposition thermique	(hazardous) vapor(s)	Gaz (toxique(s))
Polylactic acid / PLA	Température buse	(hazardous) gas(es)	Particule aéroportée
Plastic filament	Vitesse d'extrusion	Airborne particle	Contaminant(s)
Thermal decomposition	Vitesse d'alimentation	Chemical contaminant	Polluant(s)
Printing temperature	Couleur filament	Pollutant	Aérosol(s)
Nozzle temperature	Fusion sur lit de poudre	Aerosol	Qualité d'air
Feed rate	Projection de liant	Air quality	(problème) Santé
Filament color	Stéréolithographie	Health issue	Risque(s)
Stereolithography / SLA		Risk	(effet) respiratoire
Selective Laser Sintering / SLS		Respiratory effect	
Material jetting		Inhalation	
Binder jetting		Irritation	

3.3 Application de critères d'inclusion et d'exclusion

Ont été retenues toutes les publications révisées et publiées dans des revues scientifiques à comité de pairs, de langue anglaise ou française. Parmi ces publications, sont retenues celles qui présentent des analyses quantitatives d'émission de PUF et de COV au cours d'un processus d'impressions 3D.

Pour ne conserver que les études originales s'intéressant aux émissions de PUF et COV dans un contexte d'impression 3D, ont été exclues :

- les publications de la littérature grise et non révisées par un comité de pairs;
- les données issues du Web comme les sites commerciaux spécialisés, les données fournies par les fabricants et les articles des blogs;
- les publications qui abordent le sujet d'un point de vue médical et traitent les effets nocifs et les complications de santé liées aux émissions des imprimantes 3D;

- les publications qui portent sur le fonctionnement des imprimantes et sur les modélisations de leurs émissions;
- les revues de littérature.

3.4 Filtrage des publications

L'interrogation des bases de données a permis d'identifier 560 références. Dans un premier temps, un préfiltrage a consisté à utiliser le logiciel bibliographique *EndNote* pour identifier de possibles doublons. 41 doublons ont été trouvés. Ensuite, l'application des critères d'inclusion et d'exclusion présentés dans la section précédente a permis d'écarter 83 documents. Pour les 436 références restantes, une lecture du titre, du résumé et de la conclusion de chacune d'entre elles a permis d'exclure les travaux qui ne présentent pas des études quantitatives sur les émissions de particules par les opérations d'impression 3D. Un total de 407 références est rejeté dont 3 revues de la littérature. Seulement 29 articles sont retenus pour cette revue.

4. RÉSULTATS

4.1 Différentes technologies pour différents matériaux

Il existe plusieurs procédés de FA qui se distinguent par leurs méthodes de superposition des couches. Elles diffèrent en fonction du matériau utilisé ainsi que de la technologie de l'imprimante. La norme combinée ISO/ASTM 52900-2015 classe les procédés de fabrication additive en 7 catégories qui sont présentées succinctement ci-dessous (*American Society for Testing and Materials*, 2015).

4.1.1 Les technologies en fabrication additive

Photopolymérisation en cuve :

Il s'agit de l'un des premiers procédés, breveté pour la première fois par Chuck Hull en 1984 (Hull, 1986). La technique utilise la photopolymérisation sélective par focalisation d'une lumière ultraviolette (UV) sur une cuve de résine polymère photosensible⁴. Pour chaque couche, le faisceau laser trace une section transversale du motif partiel sur la surface de la résine liquide. L'exposition à la lumière laser ultraviolette durcit et solidifie le motif tracé sur la résine et l'associe à la couche précédente. Ce processus est répété jusqu'à l'obtention de la structure souhaitée (Chartrain, Williams et Whittington, 2018). Le durcissement s'effectue souvent par un procédé de réticulation chimique (Pham et Ji, 2000). Au début, les résines commercialisées étaient principalement à base d'acrylique, mais elles font place aujourd'hui à des résines époxy qui offrent de meilleures propriétés mécaniques et moins de problèmes causés par la contraction thermique susceptible de rendre les pièces déformées et inexactes en termes de dimensions.

Projection de matière :

L'impression par jet de matière est l'un des principaux procédés de FA pour des structures en céramiques complexes. Une suspension stable est déposée sous forme de gouttelettes via la buse d'injection sur une plate-forme de construction. Les gouttelettes forment alors un motif continu qui se solidifie jusqu'à une résistance suffisante pour retenir les couches suivantes (Murr, 2016). Les facteurs qui déterminent la qualité des pièces imprimées par projection de matière se résument principalement à la distribution granulométrique des matériaux projetés, à la viscosité des gouttelettes, à la vitesse d'extrusion et à la taille de la buse (Chen *et al.*, 2019). Cette technique est limitée par sa résolution grossière et par le manque d'adhérence entre les couches.

Projection de liant :

Cette technologie consiste à déposer localement un agent liant sur une fine couche de poudre disposée sur un plateau⁵. L'agent liant colle les particules de la poudre entre elles. À chaque cycle, le plateau s'abaisse et une nouvelle couche de poudre est étalée à l'aide d'un rouleau. En

⁴ https://s3.amazonaws.com/classconnection/775/flashcards/10250775/png/screen_shot_2016-01-18_at_101531-152543BD74A190B7256-thumb400.png

⁵ <https://www.3dnatives.com/impression-3d-liage-poudre-08062016/>

fin de processus, l'objet est extrait du plateau et la poudre en excès est débarrassée par brossage manuel ou avec des jets d'air comprimé (Gibson, Rosen et Stucker, 2014; Ziaee et Crane, 2019). Cette technique permet de créer une large gamme de pièces à géométries très variables (y compris des canaux internes) dans une grande variété de matériaux.

Extrusion de matière :

La plus connue des technologies d'extrusion de matière est le dépôt de matière fondue (*Fused Deposition Modeling – FDM*)⁶. Elle est principalement utilisée pour les polymères. Un filament continu de polymère thermoplastique est chauffé au niveau de la buse jusqu'à atteindre un état semi-liquide, puis il est extrudé sur une plateforme ou sur des couches préalablement imprimées. La thermoplasticité du filament est une propriété essentielle pour cette technique, car elle permet au filament de fusionner pendant l'impression et de se solidifier à température ambiante après l'impression.

La FDM est l'une des technologies les plus répandues de fabrication additive due à sa rapidité d'impression, son faible coût et sa facilité d'utilisation. La moitié des imprimantes 3D introduites sur le marché sont de type FDM. Cependant, les pièces imprimées souffrent de faiblesses mécaniques, d'une qualité de surface médiocre et de la limitation du nombre de matériaux thermoplastiques à disposition (Chohan, Singh, Boparai, Penna et Fraternali, 2017).

Bien que la technologie d'extrusion de matière soit principalement utilisée pour les polymères, elle peut également être utilisée pour les métaux et les céramiques techniques.

Fusion sur lit de poudre :

La fusion sur lit de poudre est une technologie prometteuse en FA. Certaines zones d'un lit de poudre sont fusionnées par un faisceau laser ou d'électrons comme pour la méthode de projection de liant. À chaque couche, un rouleau ou une lame applique une nouvelle épaisseur de poudre (Sing, An, Yeong et Wiria, 2016). Si les faisceaux laser offrent de meilleurs finis de surface et de meilleures résolutions, l'utilisation de faisceaux d'électrons permet une impression plus rapide. Cette méthode est aussi bien adaptée pour les métaux que pour les plastiques. Cependant, un contact inévitable de l'opérateur avec la poudre s'effectue à plusieurs étapes comme le remplissage des matières premières dans l'imprimante, la finition de l'objet et le nettoyage des différents composants de l'imprimante (poudre résiduelle).

Stratification de couches :

Dans ce processus, les matériaux se présentent sous forme de feuilles qui sont collées entre elles par application d'un revêtement thermoadhésif, de pression et de chaleur (Vaupotic, Brezocnik et Balic, 2006). Ensuite, un laser au dioxyde de carbone découpe le matériau à la forme voulue. L'impression par stratification de couches utilise des matériaux à l'état solide et n'a donc généralement pas besoin d'une structure de support prédéfinie. Les avantages de ce procédé sont : le faible coût, l'absence de post-traitement et de structures de support, l'absence de changement de phase pendant le procédé et la possibilité de construire de grandes pièces. Étant donné que seul le découpage d'un profilé est nécessaire, cette technique d'impression est de 5 à 10 fois plus rapide que les autres procédés (Srivastava, Singh et Yashaswi, 2014). Le domaine

⁶ https://www.smart-industry.net/wp-content/uploads/2017/03/Felix_3D_Printer_-_Printing_Head.jpg

d'application principal de ces imprimantes est le prototypage et la création de maquettes architecturales. La technologie est également utilisée dans l'éducation et la conception, car elle permet de créer des produits à moindre coût.

Dépôt de matière sous flux d'énergie dirigé :

Le dépôt de matière sous flux d'énergie dirigé permet la fabrication d'objets tridimensionnels en utilisant une source d'énergie focalisée (arc plasma, faisceau laser ou faisceau d'électrons), pour fondre le matériau déposé par une buse sous forme de fil ou de poudre. Il combine à la fois les caractéristiques de la technique de fusion sur lit de poudre et de la technique d'extrusion des matériaux (Saboori, Gallo, Biamino, Fino et Lombardi, 2017). Ce procédé est généralement utilisé avec les métaux. Cependant, il est également possible de l'utiliser avec des polymères et des céramiques techniques. Il s'agit d'un processus d'impression relativement complexe et le plus souvent utilisé pour réparer ou ajouter des matériaux supplémentaires à des pièces existantes.

4.1.2 Les matériaux

Pour tout procédé de fabrication, y compris les technologies de FA, la matière première doit être mise dans un état physique compatible avec le procédé utilisé (poudre, feuille, fil, etc.). Le matériau doit aussi présenter des propriétés acceptables pour satisfaire au cahier des charges de la pièce imprimée. Cette pièce est généralement post-traitée pour améliorer sa microstructure, réduire sa porosité et sa rugosité, finir ses surfaces et respecter ses tolérances géométriques (Bourell *et al.*, 2017). Le marché des matériaux utilisés en FA a augmenté de 17 % en 2016 (Engineering.com, 2018).

Les polymères :

Les polymères (thermoplastiques et thermodurcissables) sont les matériaux les plus utilisés en impression 3D en raison de leur facilité d'adaptation aux différents procédés de fabrication (Ngo *et al.*, 2018).

Les thermoplastiques ont la capacité de se fluidifier et de s'écouler lorsqu'ils sont chauffés, et de retrouver leur fermeté initiale lorsqu'ils sont refroidis. Cette caractéristique en fait des candidats idéaux pour les techniques de FA à chaud (extrusion et fusion sur lit de poudre). Pour l'extrusion de matériaux, les thermoplastiques amorphes sont les plus appropriés, tandis que les polymères semi-cristallins sont généralement utilisés pour la fusion en lit de poudre (Bourell *et al.*, 2017). Plusieurs types de thermoplastiques sont disponibles sur le marché et utilisés couramment comme par exemple, l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), l'acide polylactique (PLA) ou le polyamide (PA) en raison de leur faible température de fusion (Wang, X., Jiang, Zhou, Gou et Hui, 2017). Les thermoplastiques de haute qualité tels que l'ABS ont une excellente résistance à la chaleur et de bonnes propriétés mécaniques qui en font le matériau le plus utilisé en FA. Ces matériaux sont généralement utilisés dans la construction automobile et en aéronautique. De plus, ces polymères se combinent facilement à d'autres polymères afin de créer des mélanges qui sont utilisés dans la fabrication de thermoplastiques techniques à haute performance (Loeschen, 2019). Parmi les thermoplastiques les plus utilisés en FA on trouve également le PLA. Ce matériau a l'avantage d'être biodégradable, contrairement à l'ABS. Il est fabriqué à partir de matières premières renouvelables telles que l'amidon de maïs. C'est l'un des matériaux les plus

faciles à imprimer, bien qu'il ait tendance à se contracter légèrement après l'impression. Contrairement à l'ABS, le PLA ne nécessite pas de plateforme chauffante pour imprimer. Aussi, ce matériau s'imprime à une température inférieure à celle de l'ABS, entre 190 °C et 230 °C ("3D Natives", 2018).

Les thermodurcissables typiques utilisés en FA sont des matériaux photopolymères, comme des résines, qui s'activent à la lumière. Ces thermodurcissables sont généralement composés de monomères, d'oligomères (polymères de très grande masse molaire), de photo-initiateurs et d'additifs incluant des inhibiteurs, des colorants, des agents antimousses, des antioxydants et des agents durcisseurs. Ces composants aident à contrôler le comportement et les propriétés du photopolymère (Gibson, Rosen et Stucker, 2014). Les polymères thermodurcissables, tels que les résines époxy et les polyuréthanes, attirent l'attention des chercheurs pour des applications en FA en raison de leur stabilité thermique et mécanique ainsi que de leur excellente résistance chimique (Robertson *et al.*, 2018). Selon l'enquête industrielle annuelle menée par *Wohlers Associates*, près de 50 % du marché de l'impression 3D dans les secteurs industriels est attribué aux prototypes générés à partir de photopolymères (Ligon, Liska, Stampfl, Gurr et Mülhaupt, 2017).

Les impressions à base de polymères purs sont la plupart du temps utilisées que pour des prototypes conceptuels en raison de leur faible résistance mécanique et de leur fonctionnalité limitée. Des recherches en cours visent à développer des composites polymères avancés avec de meilleures performances (Takezawa et Kobashi, 2017). En effet, des dizaines de nouveaux filaments apparaissent chaque année comme les polymères nanocomposites à base de nanotubes de carbone, les matériaux d'origine biologique et les matériaux renforcés de fibres. Sur le plan commercial, l'intensification des efforts d'industrialisation des technologies d'impression de polymères se traduira d'ici 2027 par des revenus qui avoisineront 16 milliards de dollars provenant de la vente d'imprimantes et de produits imprimés à base de polymères (SmarTech Analysis, 2018).

Les métaux :

En FA, les métaux sont utilisés sous forme de poudre, de plaque ou de fil. Les métaux les plus couramment utilisés ainsi que les propriétés associées aux produits imprimés sont énumérés dans le tableau 4.

Tableau 4. Exemples de métaux utilisés en FA et certaines de leurs propriétés

Métaux et alliages	Propriétés
Alliages d'aluminium	<ul style="list-style-type: none">– Bonnes propriétés mécaniques– Faible densité– Bonne conductivité électrique et thermique– Faible dureté
Acier inoxydable et acier à outils	<ul style="list-style-type: none">– Haute résistance à l'usure– Grande dureté– Bonne ductilité et soudabilité
Alliages de titane	<ul style="list-style-type: none">– Résistance à la corrosion– Excellent rapport résistance/poids– Faible dilatation thermique– Biocompatible
Superalliages de cobalt et de chrome	<ul style="list-style-type: none">– Excellente résistance à l'usure et à la corrosion– Excellentes propriétés à température élevée– Dureté très élevée– Biocompatible
Superalliages de nickel (Inconel)	<ul style="list-style-type: none">– Excellentes propriétés mécaniques– Haute résistance à la corrosion– Résistant aux températures jusqu'à 1 200°C– Utilisé dans des environnements extrêmes
Métaux précieux	<ul style="list-style-type: none">– Utilisé dans la fabrication de bijoux– Peu disponible à grande échelle

Autres matériaux :

Bien que les thermoplastiques soient encore les plus utilisés, d'autres matériaux font leur apparition en FA (métaux, céramiques, verre, composites, plastiques enrobés de graphène, papier, béton, aliments, fils et bio-encre utilisés pour créer des organes artificiels et des tissus mous, etc.). Des matériaux émergents comme les nanocomposites à base de nanotubes de carbone ont été adaptés pour une utilisation en impression 3D par dépôt de fil fondu (Valino *et al.*, 2019). En 2017, la NASA a annoncé la fabrication d'un déclencheur pour fusées fait de multiples mélanges et alliages métalliques. Cette structure bimétallique pourrait réduire d'un tiers les coûts des moteurs de fusée et de moitié le temps de fabrication (GE Additive, 2019).

Le tableau 5 résume les sept catégories de technologies de fabrication additive en présentant le principe de fonctionnement de base, les matériaux utilisés par chacune, ainsi que certains des avantages et des inconvénients.

Tableau 5. Principes de base, matériaux, avantages et inconvénients de sept catégories ASTM de fabrication additive. Les types de matériaux ont été classés par ordre de pertinence et d'utilisation courante - Traduit de (Tofail et al., 2018)

Catégorie ASTM	Principe de base	Exemple de technologie	Avantages	Inconvénients	Matériaux
Projection de liant	Le liant liquide est déposé sur de fines couches de poudre. La pièce est construite couche par couche en collant les particules ensemble.	- Technologie jet d'encre 3D	- Sans support / substrat - Liberté de conception - Grand volume de construction - Grande vitesse d'impression - Coût relativement faible	- Pièces fragiles avec des propriétés mécaniques limitées - Peut nécessiter un post-traitement	- Polymères - Céramiques - Composites - Métaux - Hybrides
Dépôt de matière sous flux d'énergie dirigé	L'énergie thermique focalisée fait fondre les matériaux pendant le dépôt.	- Dépôt laser (LD) - Mise en forme du réseau par laser (LENS) - Faisceau d'électrons - Fusion à l'arc plasma	- Haut degré de contrôle de la structure du grain - Pièces de haute qualité - Excellent pour les applications de réparation	- Une faible vitesse d'impression est nécessaire pour une grande précision. - Limité aux hybrides à base de métaux	- Métaux - Hybrides
Extrusion de matière	Le matériau est poussé à travers une buse ou un orifice.	- Modèle de dépôt fondu (FDM) - Fabrication de filaments fondus (FFF) - Modélisation de couche fondu (FLM)	- Utilisation répandue - Peu coûteux - Évolutif - Peut construire des pièces entièrement fonctionnelles	- Anisotropie verticale - Le rayon de la buse limite et réduit la qualité finale. - Ne se prête pas aux détails fins	- Polymères - Composites
Projection de matière	Des gouttelettes de matériau sont déposées de la tête d'impression sur la surface à l'aide d'une méthode	- Technologie jet d'encre 3D - Impression directe à l'encre	- Haute précision du dépôt de gouttelettes - Peu de déchets - Plusieurs parties matérielles - Multicolore	- Du matériel d'appui est souvent nécessaire. - Limité principalement aux photopolymères et aux résines thermodurcissables	- Polymères - Céramiques - Composites - Hybrides - Biologiques

	thermique ou piézoélectrique.				
Fusion sur lit de poudre	L'énergie thermique fusionne une petite région du lit de poudre du matériau à imprimer.	<ul style="list-style-type: none"> - Fusion par faisceau d'électrons (EBM) - Frittage laser direct des métaux (DMLS) - Frittage / fusion sélectif au laser (SLS / SLM) 	<ul style="list-style-type: none"> - Relativement peu coûteux - Faible encombrement - Le lit de poudre agit comme une structure de support intégrée - Large gamme d'options de matériaux 	<ul style="list-style-type: none"> - Relativement lent - Manque d'intégrité structurelle - Limitations de taille - Haute puissance requise - La finition dépend de la taille de la poudre 	<ul style="list-style-type: none"> - Métaux - Céramiques - Polymères - Composites - Hybrides
Stratification de couches	Des tôles ou des feuilles de matériaux sont collées.	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication d'objets laminés (LOM) - Consolidation par ultrasons (UC) - Fabrication additive par ultrasons (UAM) 	<ul style="list-style-type: none"> - Haute vitesse - Faible coût - Facilité de manutention 	<ul style="list-style-type: none"> - La force et l'intégrité des pièces dépendent de l'adhésif utilisé - Les finitions peuvent nécessiter un post-traitement 	<ul style="list-style-type: none"> - Polymères - Métaux - Céramiques - Hybrides
Photopolymérisation en cuve	Photopolymérisation d'un polymère liquide dans une cuve.	<ul style="list-style-type: none"> - Lithographie Stéréo (SLA) - Traitement numérique de la lumière (DLP) 	<ul style="list-style-type: none"> - Grandes pièces - Excellente précision - Excellente finition de surface et détails 	<ul style="list-style-type: none"> - Limité aux photopolymères - Faible durée de vie - Mauvaises propriétés mécaniques des photopolymères - Précurseurs coûteux - Processus de construction lent 	<ul style="list-style-type: none"> - Polymères - Céramiques

4.2 Des domaines d'application variés

4.2.1 Transports

Aéronautique et aérospatiale :

La FA est une technologie idéale pour les composants aérospatiaux qui présentent des caractéristiques particulières : géométrie complexe, matériaux difficiles à usiner, production sur mesure, fabrication à la demande et exigence élevée en termes du rapport performance/poids (Wohlers Associates, 2017). À titre d'exemple, 70 % des pièces du rover martien de la NASA ont été fabriquées en impression 3D et principalement par extrusion de matière. Les matériaux utilisés : ABS, polycarbonate, alliages de nickel, etc., génèrent des produits à la fois légers, robustes et durables (Stratasys, 2021). D'autre part, *General Electric* a fabriqué les buses de carburant, par impression 3D (fusion directe au laser des métaux) pour sa nouvelle famille de moteurs LEAP (Winick, 2017).

Industrie automobile :

L'industrie automobile utilise aussi les technologies de FA comme un outil de conception et de développement des composants automobiles. La FA a prouvé sa capacité à raccourcir le temps nécessaire pour la mise en forme et réduire les coûts de production. En 2015, le rapport annuel *Wohlers* indiquait que l'industrie automobile représentait 16,1 % de l'ensemble des dépenses en FA (3D Hubs, 2019). La FA a également été utilisée pour fabriquer des pièces automobiles en faibles quantités, telles que des échappements de moteur, des arbres d'entraînement, des composants de boîte de vitesses et des systèmes de freinage pour des véhicules de luxe ou de sport automobile. En effet, les véhicules de sport automobile utilisent généralement des alliages légers, comme le titane, et présentent des structures très complexes et de faibles volumes de production (Guo et Leu, 2013). À titre d'exemple, Optomec a produit des composants⁷ pour la voiture Red Bull Racing en utilisant la technologie *Laser Engineered Net Shaping* (LENS), ce qui a permis de réduire de plus de 90 % le coût associé au matériau ainsi que le temps et les coûts de production (Optomec, 2019).

4.2.2 Énergie

Les énergies renouvelables et les énergies propres sont des avenues prometteuses pour réduire l'impact environnemental de l'activité humaine. La commercialisation des systèmes d'énergie propre exige une amélioration importante de leur rendement et de leur efficacité énergétique. Des structures complexes en 3D sont susceptibles d'améliorer les performances des batteries, des condensateurs, des piles à combustible et des cellules photovoltaïques (Rolison *et al.*, 2009), ainsi que d'améliorer l'ingénierie des réacteurs et les applications de catalyse (Coppens, 2012). Par exemple, Bourell *et al.* ont mis au point un procédé basé sur le frittage sélectif à laser (*Selective Laser Sintering* – SLS) pour fabriquer une plaque bipolaire composite en graphite.

⁷ <https://www.google.ca/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjQr5e1u-bqAhXhmOAKHcLZAT4QFjAAegQIARAB&url=https%3A%2F%2Fwww.sto.nato.int%2Fpublications%2FSTO%2520Meeting%2520Proceedings%2FRTO-MP-AVT-139%2FMP-AVT-139-13.pdf&usq=AOvVaw06TySc3W7h1fd1qQfUgGyU>

Cette plaque est l'une des composantes les plus importantes des piles à combustible à membrane électrolyte polymère (Alayavalli et Bourell, 2010). En combinant des absorbeurs et des réflecteurs pour fabriquer des structures photovoltaïques 3D (3DPV), il est possible d'obtenir des densités énergétiques de 2 à 20 fois supérieures à celles des panneaux photovoltaïques plats fixes (Bernardi, Ferralis, Wan, Villalon et Grossman, 2012).

4.2.3 Industrie des biomatériaux et médecine

Les données de Scopus montrent que l'utilisation de la FA en médecine est en croissance. Un total de 426 articles de recherche étaient publiés dans ce domaine de 2004 (3 articles) à 2016 (133 articles) (Javaid et Haleem, 2018). La FA offre une personnalisation des implants, des tissus mous, des prothèses et des structures vasculaires⁸ en respectant les exigences médicales (Cheung, Wong et Wong, 2002). Dans son ouvrage sur l'utilisation de la FA en médecine, Tuomi *et al.* (2014) ont classé les applications en cinq domaines principaux : les modèles médicaux, les implants chirurgicaux, les guides chirurgicaux, les aides-externes et les biofabrications.

4.2.4 Défense

Dans le domaine de la Défense, la maintenance de la chaîne logistique et d'approvisionnement est capitale pour soutenir la complexité des opérations militaires. La fabrication additive « à la demande » améliore la réactivité de la chaîne d'approvisionnement en réduisant les stocks, les risques d'obsolescence et les coûts globaux. Au Canada, le Programme de coopération technique a organisé un atelier en collaboration avec le Centre de recherche et de développement pour la Défense pour explorer les applications militaires de la FA ("Government of Canada", 2018). Selon une étude réalisée par *Defense IQ*, 75 % des leaders de l'industrie croient que l'impression 3D deviendra la norme dans l'industrie de la défense au cours des 10 prochaines années (AMFG, 2018).

Face à l'utilisation accrue des imprimantes 3D en milieu professionnel et à la diversité des procédés et des matériaux employés, les risques d'exposition des travailleurs aux PUF et aux COV sont inévitablement amplifiés. Le nombre insuffisant de travaux sur ce sujet se traduit par d'importantes lacunes sur le profil d'exposition des utilisateurs d'imprimantes 3D ainsi que sur les risques potentiels pour leur santé.

4.3 Activités professionnelles liées à la fabrication additive

En 2019, la fabrication additive représente un marché mondial qui s'élève à 20,5 milliards de dollars américains, ce qui en fait une activité professionnelle en pleine expansion (Statista, 2019).

4.3.1 Marché du travail dans le secteur de la fabrication additive

De nouveaux fabricants ainsi que de nouvelles technologies et applications sont introduits presque chaque semaine. Cette croissance rapide s'accompagne inévitablement d'une demande accrue d'une nouvelle catégorie de travailleurs et de la création d'un nouveau marché d'emplois pour satisfaire aux besoins de ce secteur. En outre, les entreprises existantes ne cessent de se

⁸ <https://newatlas.com/3d-printed-heart-surgery/30970/>

développer et de s'internationaliser, et ont besoin de professionnels dans les nouvelles régions où elles s'établissent. Selon une étude menée en 2018 par *Joblift*, le marché de l'impression 3D a créé des emplois avec une croissance de 25 % supérieure à celle des autres marchés (Kimya, 2018).

Alexander Daniels Global, une entreprise de recrutement en fabrication additive, a réalisé une analyse statistique sur le marché d'emploi dans le domaine de l'impression 3D aux États-Unis entre 2014 et 2019. L'étude a montré une hausse du nombre d'emplois créés dans ce secteur. En 2019, 116 363 personnes travaillaient dans des emplois liés à l'impression 3D, contre 68 200 en 2014, soit un taux de croissance moyen de 11,3 % par an (Raimonde, 2019).

La demande ne cesse de croître. En effet, 35 % de toutes les offres d'emploi en ingénierie publiées dans une période de 30 jours en 2018 donnent la priorité au prototypage rapide et à la fabrication additive comme étant la compétence la plus recherchée. À la fin de l'année 2019, la plateforme *Indeed.com* compte 2 760 postes ouverts qui nécessitent une expertise en impression 3D, dont neuf d'entre eux sont rémunérés à plus de 130 000 dollars par an, le nombre étant de 1 067 en 2017 et de 474 en 2014 (Columbus, 2014).

Il est à noter que la FA n'est pas une technologie unique, mais un ensemble intégré de technologies et de processus de fabrication. Ainsi, les leaders de l'industrie continuent à exiger une main-d'œuvre aux profils interdisciplinaires et ayant une large connaissance en technologies de fabrication. *Wanted Analytics* a constaté que les emplois les plus demandés nécessitant des connaissances en matière d'impression 3D et de fabrication additive sont les ingénieurs industriels et mécaniques, les développeurs de logiciels et d'applications, les concepteurs commerciaux et industriels ainsi que les responsables marketing (Engineering.com, 2014).

Parmi tous les secteurs, l'industrie manufacturière compte le nombre le plus important de postes en impression 3D et en compétences de FA. Dans une étude entreprise par *Alexander Daniels Global* sur le futur de l'employabilité en impression 3D, 5 000 professionnels et employés ont aidé à tracer le profil des positions occupées par les opérateurs en FA dans le secteur manufacturier. Les résultats ont montré qu'environ 44 % des employés sont engagés dans des activités d'ingénierie de recherche impliquant une manipulation des imprimantes 3D ("3D Natives", 2018). Les compagnies opérant dans ce secteur s'intéressent de plus en plus à investir en fabrication additive. Selon un sondage effectué par *Sculpteo* sur plus de 1 000 compagnies, il apparaît que les deux tiers s'approprient à intégrer l'impression 3D dans les départements de conception et de R&D. Ce sondage montre également que 59 % de ces compagnies planifient d'engager des opérateurs en impression 3D et 61 % d'entre elles pensent à recruter des ingénieurs techniques (Sculpteo, 2018).

4.3.2 Portrait de la situation au Canada et au Québec

Partout en Amérique du Nord, les gouvernements et l'industrie manufacturière travaillent ensemble pour créer et maintenir des emplois dans le secteur de la fabrication additive. Au Canada, l'Agence fédérale de développement économique pour le sud de l'Ontario (FedDev) ainsi que la CME (*Canadian Manufacturers & Exporters*) ont financé et administré le programme SMART, un programme de 18,9 millions de dollars qui comprend un soutien aux entreprises qui s'efforcent de faire progresser cette technologie (Bouw, 2013). Selon Jay Myers, le directeur

général de *Next Generation Manufacturing Canada* (Ngen Canada), il est prévu que le secteur de la FA créera plus de 13 500 emplois et ajoutera plus de 13,5 milliards de dollars à l'économie canadienne au cours de la prochaine décennie (Simpson, 2018).

En 2014, Statistique Canada a mené une enquête sur l'adoption des technologies de pointe pour le Canada et pour certaines provinces. L'enquête se base sur le système de classification des industries de l'Amérique du Nord (SCIAN), la taille de l'entreprise ainsi que les types de technologies de pointe, parmi lesquelles la fabrication additive. Les statistiques ont montré que parmi tous les secteurs d'activité sondés, environ 1,6 % des entreprises utilisaient déjà la fabrication additive des plastiques, y compris le prototypage rapide et l'impression 3D. En particulier, 4,6 % des entreprises du secteur manufacturier employaient cette technologie. Cependant, il est intéressant de noter que 96,6 % de toutes les entreprises prévoyaient l'intégration de la FA des plastiques dans leurs activités dans les deux prochaines années. Cette fraction s'élève à 97,7 % pour le prototypage rapide et l'impression 3D des métaux et à 98,4 % pour le reste des matériaux (Statistique Canada, 2014).

Cette enquête a été suivie en 2016 par une étude effectuée par le Conseil des technologies de l'information et des communications (CTIC) en collaboration avec Emploi et Développement social Canada (EDSC). L'étude vise à explorer l'état de la FA à l'échelle mondiale et le niveau d'adoption par l'industrie au Canada ainsi que son effet sur la main-d'œuvre dans le secteur industriel. Dans son enquête, le CTIC a utilisé une approche mixte qui comprenait une revue de la littérature sur les travaux de recherches universitaires et industrielles combinée à des entretiens effectués avec des informateurs clés d'une vingtaine de représentants des industries impliquées en FA. Les données du sondage ont montré que la fabrication additive est utilisée dans diverses industries au Canada et principalement dans l'industrie manufacturière. Le niveau d'adoption au Canada est plus élevé dans les grandes entreprises que dans les petites et moyennes. Plus précisément, 5,1 % des grandes entreprises (250+ employés) ont déclaré avoir utilisé la FA plastique, contre 2,7 % parmi les moyennes entreprises (100-249 employés) et 1,4 % des petites entreprises (10-99 employés). Seulement 2 % des grandes entreprises ont déclaré avoir utilisé la FA métallique, contre 0,9 % et 0,7 % des moyennes et des petites entreprises, respectivement (CTIC, 2016). Ces statistiques témoignent de la croissance du nombre des travailleurs qui s'impliquent de plus en plus dans des professions dont les activités font appel à la technologie de l'impression 3D.

Afin d'analyser plus en détail l'implication des travailleurs canadiens dans des professions liées à la FA, le CTIC a mené un exercice de cartographie. Tout d'abord, il a tiré parti des entrevues et des recherches menées et a identifié les compétences spécifiques pertinentes pour le secteur de la FA, puis il a lié ces compétences aux professions. Ensuite, certaines professions identifiées ont été analysées à l'aide de la description des professions dans les catalogues d'Emploi et Développement social Canada (EDSC). Les professions ont ensuite été classées dans les quatre groupes suivants : professions de gestion, professions exigeant un diplôme universitaire, professions nécessitant un diplôme d'études collégiales ou une formation en apprentissage, et professions nécessitant des études secondaires ou une formation spécifique à la profession. En raison des compétences différentes requises dans les professions de la fabrication additive des plastiques et des métaux, deux études séparées ont été menées selon la nature du matériau imprimé (tableau 6). L'enquête montre qu'entre 2011 et 2016, 67 860 employés canadiens ont

occupé des professions dont l'activité fait intervenir la fabrication additive des métaux contre 57 443 en FA des plastiques.

Tableau 6. Principales professions liées à la fabrication additive des métaux, dans tous les secteurs de l'industrie au Canada, de 2011 à 2016 - Adapté de : (CTIC, 2016)

Professions liées à la FA des métaux	Emplois en 2016	CAGR ¹ 2011-2016	Proportion en 2016
Professions de gestion			
Directeurs en ingénierie	1 849	0,8 %	2,7 %
Directeurs de fabrication	7 305	0,0 %	10,8 %
Diplôme universitaire			
Autres professionnels en sciences physiques	248	4,1 %	0,4 %
Ingénieurs mécaniques	3 728	-4,6 %	5,5 %
Ingénieurs électriciens et électroniciens	3 403	-4,3 %	5,0 %
Ingénieurs industriels et de fabrication	1 511	-0,9 %	2,2 %
Ingénieurs métallurgistes et matériaux	253	1,0 %	0,4 %
Ingénieurs et concepteurs logiciels	5 178	6,8 %	7,6 %
Programmeurs informatiques et développeurs de médias interactifs	15 191	9,0 %	22,4 %
Enseignement collégial ou formation en apprentissage			
Technologues et techniciens en génie mécanique	2 093	0,6 %	3,1 %
Technologues et techniciens en génie industriel et en fabrication	2 913	8,3 %	4,3 %
Technologues et techniciens en génie électrique et électronique	3 155	-6,9 %	4,6 %
Concepteurs industriels	103	6,8 %	1,5 %
Graphistes et illustrateurs	8 441	8,9 %	12,4 %
Machinistes et contrôleurs d'usinage et d'outillage	3 563	-3,3 %	5,3 %
Fabricants d'outils et de matrices	952	-4,8 %	1,4 %
Études secondaires et/ou formation professionnelle			
Opérateurs de machines dans le traitement des minéraux et des métaux	1 053	5,5 %	1,6 %
Opérateurs / opératrices de machines à travailler les métaux et de forge	2 151	7,7 %	3,2 %
Opérateurs d'outils d'usinage	127	6,2 %	1,9 %
Travailleurs en métallurgie	2 575	21,3 %	3,8 %
Total	67 860	3,2 %	100,0 %

¹ Taux de croissance annuel composé (CAGR - *Compound Annual Growth Rate*)

Le secteur emploie près de 1,7 million de Canadiens et contribue à 10 % au PIB du Canada en 2018, soit 183 milliards de dollars (Cision, 2018). À titre indicatif, en 2018, le gouvernement canadien a investi au Québec 21,1 millions de dollars pour aider à développer la société de fabrication additive *TEKNA Plasma Systems Inc.* À Sherbrooke seulement, cet investissement a créé 170 emplois (Gouvernement du Canada, 2018).

Selon l'enquête menée par *StatCan*, 1,4 % parmi toutes les industries sondées adoptaient déjà la fabrication additive des plastiques dans leurs activités. Cette fraction s'élève à 3,4 % des entreprises dans le secteur manufacturier. Ces chiffres sont de 0,7 et 1,7 % pour l'impression 3D des métaux, respectivement (Statistique Canada, 2014). Le Québec est un chef de file de la fabrication de pointe. En effet, le sondage effectué par le CTIC a comparé le niveau d'adoption de la FA par les compagnies industrielles québécoises avec celui de certaines provinces canadiennes. L'Ontario et l'Alberta sont en tête avec un taux d'adoption de la FA de 3 % et 2,4 % respectivement. Les entreprises au Québec se situent à la troisième position en termes d'implantation de la technologie d'impression 3D dans leurs activités soit 2,1 % (CTIC, 2016). Le niveau d'adoption semble être relativement faible en 2014, mais il devrait également s'accélérer au cours des prochaines années selon les prévisions présentées par *StatCan*.

Depuis 2016, au meilleur de nos connaissances, aucune enquête, après celle du CTIC, n'a été entreprise au Canada et au Québec pour suivre l'évolution du secteur de la FA et sonder son implication dans les activités industrielles.

En guise de conclusion, on peut dire que la première revue de la littérature a permis d'identifier les différentes techniques d'impression 3D et de brosser un portrait des activités professionnelles qui les utilisent, en particulier au Québec et au Canada. Le développement rapide de cette technologie ne doit pas faire oublier qu'elle est fortement émettrice de particules ultrafines et de composés organiques, pouvant être néfaste à la santé des utilisateurs. Pour étayer cette affirmation, la seconde revue de la littérature mettra tout d'abord l'emphase sur les émissions de PUF et de COV lors de processus d'impression 3D réalisés majoritairement par extrusion de matière fondue. Ensuite, certains liens entre les paramètres d'utilisation des imprimantes et les concentrations en PUF et en COV mesurées, seront présentées.

4.4 Émissions de particules ultrafines et de composés organiques volatils

Les études retenues pour la deuxième revue de la littérature traitent des émissions de PUF et de COV (annexes A, B, C). Cependant, elles n'ont pas toutes pris en compte simultanément ces deux types d'émissions. Comme le montre la figure 1, près de la moitié des articles (14 sur 29) ont étudié uniquement les émissions de PUF alors que seulement quatre articles se sont consacrés exclusivement aux émissions de COV. Cette asymétrie du nombre d'études consacrées aux PUF par rapport à celles consacrées aux COV peut possiblement s'expliquer d'une part, par un choix arbitraire des auteurs, mais aussi par les appareils de mesures employés. En effet, les différents modèles de compteurs de particules (spectromètres de mobilité électrique, compteurs optiques de particules, compteurs de particules de condensation, etc.) ou les appareils de mesure des COV (chromatographes en phase gazeuse couplés à un spectromètre de masse, les analyseurs par photo-ionisation, etc.) sont souvent massifs, difficiles à déplacer et à mettre en parallèle dans une même campagne de mesures. Il faut ajouter que ces appareils de haute technologie sont très onéreux et que peu de laboratoires en possèdent. Onze articles sur 29 ont

mesuré simultanément les concentrations ou les taux d'émission des PUF et des COV. La figure 1 montre aussi que la majorité des études ont porté sur la technologie d'extrusion de matière de type FDM (19 articles sur 29).

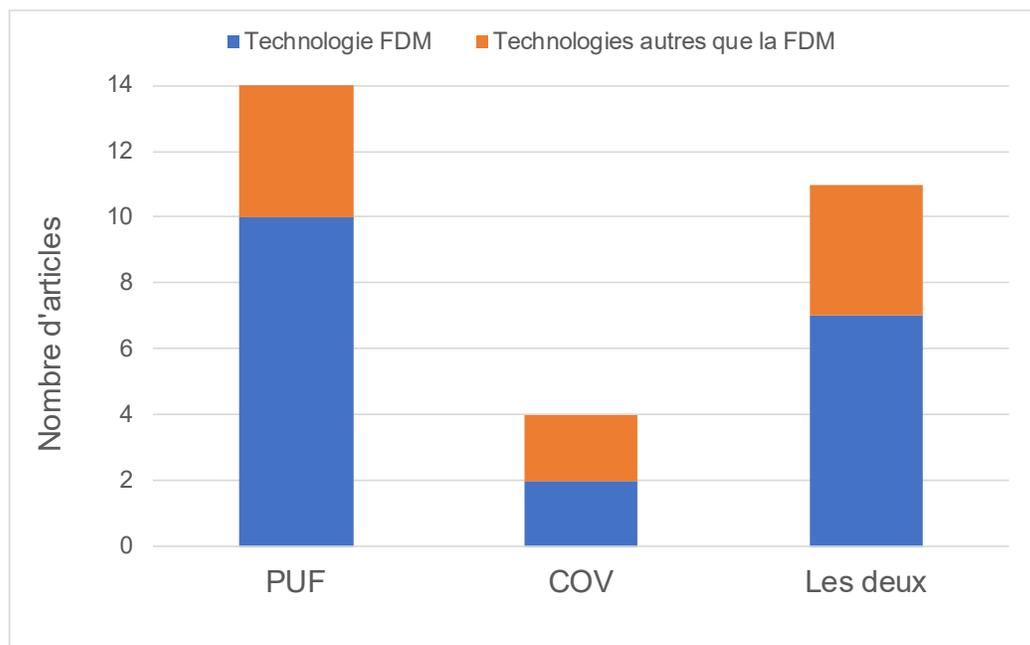


Figure 1. Répartition du nombre d'articles publiés entre 2013 et 2019 traitant du type d'émissions selon la technologie d'impression 3D.

4.4.1 Les particules ultrafines

Bien que toutes les technologies d'impression 3D n'aient pas été testées, il est raisonnable de penser qu'elles émettent des PUF en quantité plus ou moins importante selon le type d'imprimante 3D, les matériaux utilisés et les manipulations des opérateurs. Comme mentionné ci-dessus, une large majorité des études se sont limitées à l'impression 3D de type FDM et quasi exclusivement dans une configuration commerciale et non industrielle.

Cas des imprimantes 3D de type FDM :

En 2013, Stephens *et al.* (2013) ont publié les premières mesures d'émissions de PUF pour un modèle d'imprimante 3D commerciale. Ils ont mesuré des taux d'émissions variant de 2×10^{10} particules/min avec le PLA à 2×10^{11} particules/min pour l'ABS. La formation des PUF émises peut provenir de la condensation des vapeurs de filaments chauffés sur des particules préexistantes ou des additifs qui renforcent les filaments (Dunn *et al.*, 2020; Zhang, Wong, Davis, Black et Weber, 2017).

En 2015, Kim *et al.* (2015) ont mesuré les émissions de PUF en utilisant des filaments d'ABS et de PLA. Il constate que les taux d'émission sont inférieurs à ceux mesurés par Stephens. Les taux varient entre $4,3 \times 10^8$ et $1,6 \times 10^{10}$ particules/min soit jusqu'à deux ordres de grandeur. La même année, Zhou *et al.* (2015) réalisent des mesures dans une chambre blanche pour

minimiser les concentrations de fond ($\leq 1,0 \times 10^3$ particules/L) en utilisant simultanément plusieurs imprimantes. Il conclut que la concentration des particules la plus élevée correspond à des particules de petite taille. En effet, pour un intervalle de taille moyenne de particules entre 250 et 280 nm, les concentrations varient de $2,5 \times 10^4$ et $4,0 \times 10^4$ particules/L pour une ou deux imprimantes fonctionnant simultanément.

À partir de 2016, les travaux ne vont pas uniquement porter sur la mesure des taux d'émission ou des concentrations de PUF, mais ils vont aussi essayer de déterminer les paramètres pouvant influencer des émissions (voir section 4.5.2). Azimi *et al.* (2016) ont testé 9 matériaux dont différents types de PLA et d'ABS ainsi que 5 imprimantes de type FDM, dans une chambre avec de l'air filtré. Les auteurs ont constaté que selon les combinaisons choisies, les taux d'émission de particules variaient de trois ordres de grandeur allant de 10^7 à 10^{10} particules/min et des concentrations pouvant atteindre $8,6 \times 10^5$ particules/cm³, en particulier dans le cas de l'ABS.

Wang *et al.* (2014) et Steinle (2016) vont conclure respectivement que dans une pièce bien ventilée, les concentrations en particules fines à proximité directe de l'imprimante 3D restent non négligeables et que dans un environnement intérieur, les concentrations de particules restent élevées même 20 heures après la fin de l'impression. Bien que ces observations portent sur des particules fines et non des PUF, il est juste de penser que des particules de taille nanométrique, peu soumises aux mécanismes de sédimentation, restent encore plus longtemps sous forme aéropartée (Colbeck et Lazaridis, 2014). Cette extrapolation va être le point de départ d'une réflexion sur les moyens de réduction à la source et les processus spécifiques de ventilation à mettre en place lors de l'utilisation d'imprimante 3D.

D'autres études ont mesuré les émissions de PUF lors d'un processus d'impression 3D de type FDM. L'annexe A en fait une synthèse. Certaines de ces études vont être détaillées dans la section 4.5 puisqu'elles traitent aussi des paramètres influençant les émissions de PUF.

Cas des imprimantes 3D de type autre que FDM :

À ce jour, il existe beaucoup moins d'études, mais plus récentes, qui ont évalué les concentrations et les taux d'émission de PUF lors d'une impression 3D autre que de type FDM. Afshar-Mohajer *et al.* (2015) ont étudié l'impression 3D par projection de liant. Cette technique par son mouvement continu des poudres sèches et l'injection de liquide liant résineux crée une source potentielle de PUF. Les auteurs ont montré que les émissions de PUF par ce procédé étaient environ 100 fois plus faibles que celles des imprimantes 3D de type FDM. Ils ont aussi déterminé que le nombre de particules émises de taille supérieure à 200 nm, était significativement plus élevé.

Stefaniak *et al.* mentionnent que la photopolymérisation en cuve pourrait exposer les utilisateurs à d'éventuelles émissions nocives sur la santé, mais qu'il existait encore trop peu de connaissances sur les émissions relatives à cette technique pour conclure (Stefaniak, Bowers, *et al.*, 2019b). En 2019, Stefaniak *et al.* ont mené deux études séparées, l'une avec des imprimantes 3D commerciales et l'autre avec des imprimantes industrielles (Stefaniak, Bowers, *et al.*, 2019b; Stefaniak, Johnson, *et al.*, 2019a). Dans le premier travail, les auteurs ont utilisé cinq imprimantes qui fonctionnent par polymérisation d'une résine. Le taux d'émission de particules se situent entre $(0,8 \pm 0,1) \times 10^{10}$ et $(4,0 \pm 1,2) \times 10^{10}$ particules/g pour des diamètres de mobilité électrique

compris entre 5,6 et 560 nm. Leur conclusion souligne que ces émissions sont jugées considérables et que des précautions doivent être prises par les opérateurs. Dans la seconde publication, les auteurs ont mesuré les taux d'émission de PUF lors d'impressions de thermoplastiques par extrusion et par jet de matière. Les résultats ont montré que les taux d'émission par extrusion sont environ de deux ordres de grandeur plus élevés que celles par jet de matière ($2,2 \times 10^{11}$ contre $1,5 - 5,5 \times 10^9$ particules/min) et les diamètres de mobilité électrique des particules sont inférieurs à 300 nm quel que soit le procédé.

La même année, Väisänen *et al.* (2019) ont comparé les émissions de cinq technologies utilisant des thermoplastiques : FDM, jet et multijets de matière, fusion en lit de poudre et photopolymérisation en cuve. Les résultats montrent que les concentrations de PUF les plus élevées sont observées avec l'extrusion et la fusion en lit de poudre. Les auteurs ont fait l'hypothèse que la dégradation thermique du matériau imprimé est le processus qui engendre le plus d'émissions.

L'impression 3D des métaux est également une source émettrice de particules ultrafines. Graff *et al.* (2017) ont réalisé des mesures de PUF durant une opération de frittage par laser sur des poudres métalliques sèches de chrome, cobalt et nickel. Les résultats montrent que les pics de concentration en PUF peuvent atteindre les $4,8 \times 10^5$ particules/cm³ et les diamètres des particules compris entre 50 et 150 nm. Ces concentrations sont significativement supérieures aux valeurs mesurées avant l'impression 3D qui sont de l'ordre de $1,2 \times 10^3$ particules/cm³.

Ces résultats sur les émissions de PUF métalliques ont été confirmés la même année par les travaux de Mellin *et al.* (2016). Les auteurs ont utilisé une imprimante par fusion sélective au laser. Ils ont mesuré des particules sphériques de diamètre compris entre 1 et 2 µm. Ils ont aussi imprimé des céramiques qui ont induit des émissions de particules de diamètre nettement inférieur (environ 20 nm).

du Preez (2019) a aussi mené une étude sur les PUF métalliques émises par une imprimante de type fusion en lit de poudre, qui dans ce cas est du titane. Le diamètre des particules est inférieur à 1 µm et la concentration a atteint 278,62 µg/m³. Le même auteur a étudié l'impression par dépôt direct d'énergie avec un mélange de poudres métalliques. Il a conclu que les opérateurs sont exposés à sept poudres métalliques de nature chimique différente, dont du nickel qui est considéré cancérigène (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2005). Les concentrations maximales sont de l'ordre de $5,75 \times 10^{10}$ particules/m³. Ce qui est deux fois plus élevé que la concentration moyenne mesurée avant la mise en marche de l'imprimante.

L'annexe C fait une synthèse des publications relatives aux émissions de PUF et des COV pour des technologies autres que la FDM.

4.4.2 Les composés organiques volatils

Aux particules ultrafines émises, s'ajoutent aussi les composés organiques volatils qui seront mesurés selon les études de façon globale, les composés organiques volatils totaux (COVT), ou de façon plus spécifique en tenant compte de la nature chimique des COV. Dans cette revue de la littérature neuf articles traitent des émissions de COV dans le cas d'une impression de type FDM et six dans la cadre d'une autre technologie. La composition chimique des fumées générées par chauffage des matériaux peut être complexe. Elle varie grandement en fonction du type de matériau, de sa nature chimique et des conditions d'extrusion (Mendes *et al.*, 2017; Unwin, Coldwell, Keen et McAlinden, 2012).

Cas des imprimantes 3D de type FDM :

Steinle *et al.* (2016) ont déterminé que le styrène représentait environ la moitié des COVT émis lors d'une l'impression à base d'ABS tandis que le méthacrylate de méthyle était principalement émis avec du PLA.

Wojtyla *et al.* (2020) ont comparé les émissions de COV de 6 filaments ABS de couleur et de producteurs différents. En respectant les températures recommandées lors de l'impression, les taux d'émission sont en moyenne de 4,5 mg par g de filament. Le styrène est le COV dominant pour 5 des 6 filaments d'ABS. Exception faite du styrène, les principaux COV détectés par ordre d'importance sont l'éthylbenzène, le méthacrylate de méthyle, le toluène et l'acrylonitrile.

En 2015, Kim *et al.* ont mesuré les émissions spécifiques de benzène, de toluène, d'éthylbenzène et de m-, p-xylène de trois imprimantes de type FDM utilisant un modèle d'ABS et deux modèles de PLA. Si les concentrations de benzène se sont avérées inférieures à la limite de détection de l'appareil de mesure, il apparait que les concentrations d'éthylbenzène étaient de 11,5 ppb pour l'ABS et inférieures à 1,2 ppb pour le PLA. En ce qui concerne le toluène, la concentration était de 3,7 ppb pour l'ABS alors qu'elle pouvait atteindre 16,2 ppb pour un des PLA (2,7 ppb pour le deuxième).

En 2019, à partir des 14 COV mesurés par Stefaniak *et al.*, (2017b), Davis *et al.* (2019) ont identifié l'émission de 216 COV à partir de filaments polymère thermoplastique comme l'ABS, le PLA et le nylon.

Cas des imprimantes 3D de type autre que FDM :

En plus de leurs travaux sur les PUF, Afshar-Mohajer *et al.* (2015) ont rapporté des mesures de concentration en COVT qui s'élèvent à 1 725 µg/m³ avec la technologie de projection de liant.

Les émissions de COVT pour une imprimante 3D par fusion en lit de poudre ont été mesurées par Damanhuri *et al.* (2019) en utilisant de la poudre thermoplastique de nylon polyamide. Après huit heures de mesures, les concentrations en COVT ont atteint 1,7 ppm.

Väisänen *et al.* (2019) dans leur étude de différentes technologies d'impression ont mesuré des concentrations maximales en COVT pouvant varier entre 84 et 427 µg/m³ pour la photopolymérisation en cuve à 2 872 µg/m³ pour l'impression par jet de matière.

Stefaniak *et al.* ont (2019b) détecté des émissions de COVT, durant et après la fin du processus d'impression pour les cinq imprimantes commerciales par polymérisation d'une résine. Les taux d'émission varient de 161 ± 47 à $322 \mu\text{g}$ par gramme de filament imprimé à $1\,931 \pm 234 \mu\text{g/g}$. Pour les imprimantes industrielles par extrusion et par jet de matière, les taux d'émission de COVT ont atteint des valeurs comprises entre $1,9 \times 10^4$ à $9,4 \times 10^4$ particules/min.

D'autres études ont mesuré les émissions de COV. Elles sont présentées dans l'annexe B et l'annexe A. Certaines de ces études vont être détaillées dans la section 4.5 puisqu'elles traitent aussi des paramètres influençant les émissions de PUF.

4.5 Paramètres d'utilisation des imprimantes 3D influençant les émissions de PUF et de COV

Les émissions de PUF et de COV trouvent leur origine et leur variabilité dans différents paramètres liés aux matériaux employés (composition chimique, couleur, additifs, etc.), aux paramètres d'utilisation de l'imprimante (température de la buse, vitesse d'extrusion, nombre de buses, dysfonctionnement, modèle de l'imprimante, etc.), mais aussi aux différentes manipulations des utilisateurs (Azimi *et al.*, 2016; Deng, Cao, Chen et Guo, 2016; Wojtyła *et al.*, 2020). La méthodologie employée pour l'interrogation des bases de données a permis de retenir 19 articles afin d'identifier les principaux paramètres d'utilisation ayant un effet sur les émissions de PUF et de COV. Ces articles traitent uniquement de l'impression 3D par FDM car au meilleur de nos connaissances, seul ce type d'impression a fait l'objet d'investigations.

4.5.1 Les matériaux

Comme mentionné ci-dessus, seule l'impression de type FDM a fait l'objet de travaux sur les paramètres d'utilisation. À cette limitation, s'ajoutent celles des matériaux. En effet, si la technologie FDM peut employer des polymères thermoplastiques (PLA, ABS, etc.) ou des polymères thermodurcissables (photopolymères de type résines), la revue de la littérature va nous révéler que la totalité des matériaux étudiés dans ce contexte sont des polymères thermoplastiques. Ces polymères sont utilisés à l'état brut comme l'ABS, le PLA, le nylon et le polyuréthane, mais aussi sous forme composite chargés par des fibres (de verre, de carbone, de bois, etc.) ou des poudres de cuivre (Stabile, Scungio, Buonanno, Arpino et Ficco, 2017).

Les différents types de thermoplastiques :

La nature chimique des thermoplastiques est la cause principale des variations de concentration et de taux d'émission de PUF et de COV. Stephen *et al.* (2013) ont comparé l'émission de PUF produites à partir de PLA et d'ABS. Ils montrent que les taux d'émission sont 10 fois plus importants pour l'ABS que le PLA, 2×10^{11} particules/min et 2×10^{10} particules/min respectivement (Stephens *et al.*, 2013). En 2015, Kim *et al.* (2015) arrivent à la même conclusion. Les pics de concentration mesurés atteignent $2,7 \times 10^6$ particules/cm³ pour l'ABS comparativement à $3,6 \times 10^5$ et $1,7 \times 10^5$ particules/cm³ pour deux types de PLA identifiés respectivement PLA1 et PLA2. Quelle que soit la nature des thermoplastiques, les valeurs mesurées par Kim *et al.* (2015) sont nettement plus élevées durant l'impression 3D que les valeurs mesurées avant ($\leq 5 \times 10^5$ particules/cm³).

Dans une étude menée par Floyd *et al.* (2017) sur huit types de filaments (Annexe A), les concentrations varient de $1,1 \times 10^6$ particules/cm³ pour le PLA et le polystyrène à haut impact (HIPS) à $4,8 \times 10^6$ particules/cm³ pour l'alcool polyvinylique (PVA). Des différences apparaissent aussi pour un même matériau de base. Les auteurs ont comparé les émissions de PUF pour de l'ABS et du polycarbonate ABS (PCABS). Les concentrations mesurées sont de $3,5 \times 10^6$ particules/cm³ et $2,6 \times 10^6$ particules/cm³ respectivement. Ces deux types d'ABS sont aussi parmi les émetteurs de COVT les plus importants comparés aux six autres modèles de filaments (annexe B).

En 2017, Kwon *et al.* (2017) rapportent des taux d'émission de particules émises compris entre $3,2 \times 10^8$ et $3,0 \times 10^{10}$ particules par minute selon le type de filament utilisé. Les auteurs remarquent aussi le possible effet des additifs dans un filament de même nature chimique (ABS). Deux variétés d'ABS peuvent émettre entre $2,4 \times 10^8$ et $2,3 \times 10^{12}$ particules/min. Cette hypothèse avait déjà été proposée un an plus tôt par Yi *et al.* (2016). De plus, l'analyse granulométrique montre que la majorité des particules sont sphériques et inférieures à 100 nm ou sous forme d'agglomérats de moins de 300 nm confirmant les résultats de Stephens *et al.* (2013) tant sur les taux d'émission que sur les tailles des particules.

Stabile *et al.* (2017) axé leurs travaux sur une gamme plus large de filaments basés sur de nouveaux matériaux composites comme du PLA renforcé par des fibres de bois, des fibres de bambou, des fibres de carbone ou de la poudre de cuivre. En termes de granulométrie, les particules émises ont un diamètre de mobilité électrique compris entre 20 et 30 nm. Comparées aux taux d'émission des PUF issues de PLA non chargé ($1,0 \times 10^{10}$ particules/min), ceux des PLA chargés se situent entre $2,6 \times 10^{11}$ particules/min (PLA chargé aux fibres de bois) et $2,7 \times 10^{12}$ particules/min (PLA chargé aux fibres de bambou).

Couleurs des filaments thermoplastiques :

Avec leur travail publié en 2016, Yi *et al.* (2016) ont été les premiers à s'intéresser à l'impact de la couleur du filament thermoplastique sur les émissions des PUF. Quatre couleurs d'ABS (rouge, bleu, naturel et noir) et quatre couleurs de PLA (rouge, bleu océan, bleu transparent et vert armé) sont choisies. À l'aide d'un spectromètre de mobilité électrique (SMPS), les auteurs mesurent les PUF totales émises par gramme de matériau. Premièrement, ils confirment que l'ABS émet généralement plus de PUF que le PLA, résultat démontré dans des études antérieures (Azimi *et al.*, 2016). Pour un matériau donné, les concentrations varient significativement en fonction de sa couleur. Pour le PLA, les valeurs mesurées vont de $5,64 \times 10^{10}$ particules/g (bleu océan) à $2,13 \times 10^{11}$ particules/g (bleu transparent) et pour l'ABS, de $1,15 \times 10^{11}$ particules/g (bleu) à $2,12 \times 10^{11}$ particules/g (naturel). Les auteurs complètent leur étude par une mesure du diamètre aérodynamique des particules émises à l'aide d'un impacteur électrique à basse pression (ELPI). Les résultats montrent que les PUF produites avec de l'ABS ont un diamètre aérodynamique moyen qui varie de 45 nm et 79 nm respectivement pour la couleur noire et la couleur bleue. Pour le PLA, la variation des diamètres aérodynamiques est moins évidente. Elle est de 28 nm pour le rouge et bleu océan et de 37 nm pour le vert armé.

Stefaniak *et al.* (2017b) reprennent les mêmes filaments (ABS et PLA) et les mêmes couleurs que celles étudiées par Yi *et al.* (2016) pour étudier, cette fois, l'effet de la couleur sur les émissions totales de COV. Un effet de la couleur est observé sur les COVT avec l'ABS. Le taux

d'émission de COVT pour la couleur naturelle est de (3552 ± 549) $\mu\text{g}/\text{h}$ alors qu'il n'est que de (1085 ± 217) $\mu\text{g}/\text{h}$ pour l'ABS noir. En revanche, aucun effet significatif n'est observé avec le PLA. Il a été aussi mis en évidence que pour une couleur similaire, le taux d'émission de COVT est 18 fois supérieur pour l'ABS bleu (2385 ± 82 $\mu\text{g}/\text{h}$) que pour le PLA bleu transparent (131 ± 37 $\mu\text{g}/\text{h}$).

La couleur peut aussi avoir un effet sur les concentrations de composés organiques volatils spécifiques. Stefaniak *et al.* ont mesuré 14 COV dont quatre sont communs à l'ABS et au PLA (acétaldéhyde, éthanol, acétone et alcool isopropylique). Six COV sont communs à toutes les couleurs de filament pour l'ABS et sept pour le PLA. L'annexe D, adaptée de Stefaniak *et al.* (2017b), présente ces concentrations de COV communes pour les différentes couleurs et matériaux. Dans le cas de l'ABS, le COV le plus présent est évidemment le styrène. Cependant sa concentration est très variable allant de 100,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la couleur noire à 2,5 fois plus pour l'ABS naturel (252,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). De même pour l'alcool isopropylique, qui voit sa concentration passée de 47,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la couleur bleue à 231,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'ABS noir. Ces variations sont visibles avec de plus ou moins grands écarts avec l'acétaldéhyde, l'éthanol, l'acétone et le m,p-xylène. Pour les filaments en PLA, les mêmes tendances sont confirmées. Par exemple pour l'acétone, sa concentration passe de 3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le bleu transparent à 31,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ pour le vert armé, soit 9 fois plus. L'alcool isopropylique est le COV le plus présent atteignant une concentration de 1582,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le PLA couleur verte armée. Des conclusions similaires ont été rapportées dans une publication récente de Davis *et al.* (2019). Ils concluent même que la couleur du filament est l'un des trois paramètres les plus influents sur les émissions de COV lors d'un processus d'impression 3D par FDM.

4.5.2 Les paramètres de fabrication

Les différentes compositions chimiques des matériaux ne sont pas l'unique raison de la variabilité des concentrations et des taux d'émission de PUF et de COV. Les paramètres de fabrication comme la température d'extrusion ou de buse, la vitesse d'extrusion et même le dysfonctionnement de l'imprimante peuvent influencer sur les émissions. Si la majorité des publications ont utilisé des imprimantes 3D de type FDM (seule technologie ayant fait l'objet d'étude sur ce sujet) en respectant les paramètres de fabrication recommandés par les fournisseurs, certaines les ont fait varier pour évaluer leurs influences sur les émissions de PUF et de COV (Azimi *et al.*, 2016; Wojtyła *et al.*, 2020).

La température d'extrusion et température de bain :

Trois publications ont étudié l'effet de la température d'extrusion, appelée aussi température de buse, et une a mis l'emphase sur les effets de la température de bain. L'ABS s'imprime généralement à des températures qui avoisinent 220 °C alors que le PLA s'extrude à environ 180 °C. Lorsque le filament est extrudé par la buse, il est déposé sur une plaque (le bain) maintenue à une température allant de la température ambiante (pour le PLA) jusqu'à 80 °C (pour l'ABS). Cette étape évite la création de choc thermique et permet ainsi de maintenir les propriétés mécaniques de l'objet imprimé (Stephens *et al.*, 2013). La différence de température d'impression pour un même matériau peut justifier les magnitudes en termes de concentrations ou de taux d'émission. Comme le montre la figure 2 tirée des données de Deng *et al.*, une augmentation de la température d'extrusion de 20 °C peut multiplier par quinze la concentration de PUF émises, en particulier pour l'ABS (Deng *et al.*, 2016). En ce qui concerne le PLA, il a été montré qu'une

température d'impression inférieure à 200 °C, limite l'émission de PUF à un taux inférieur à 5 300 particules/cm³. En revanche, quand la température de la buse est fixée 220 °C, le taux d'émission atteint 31 000 particules/cm³.

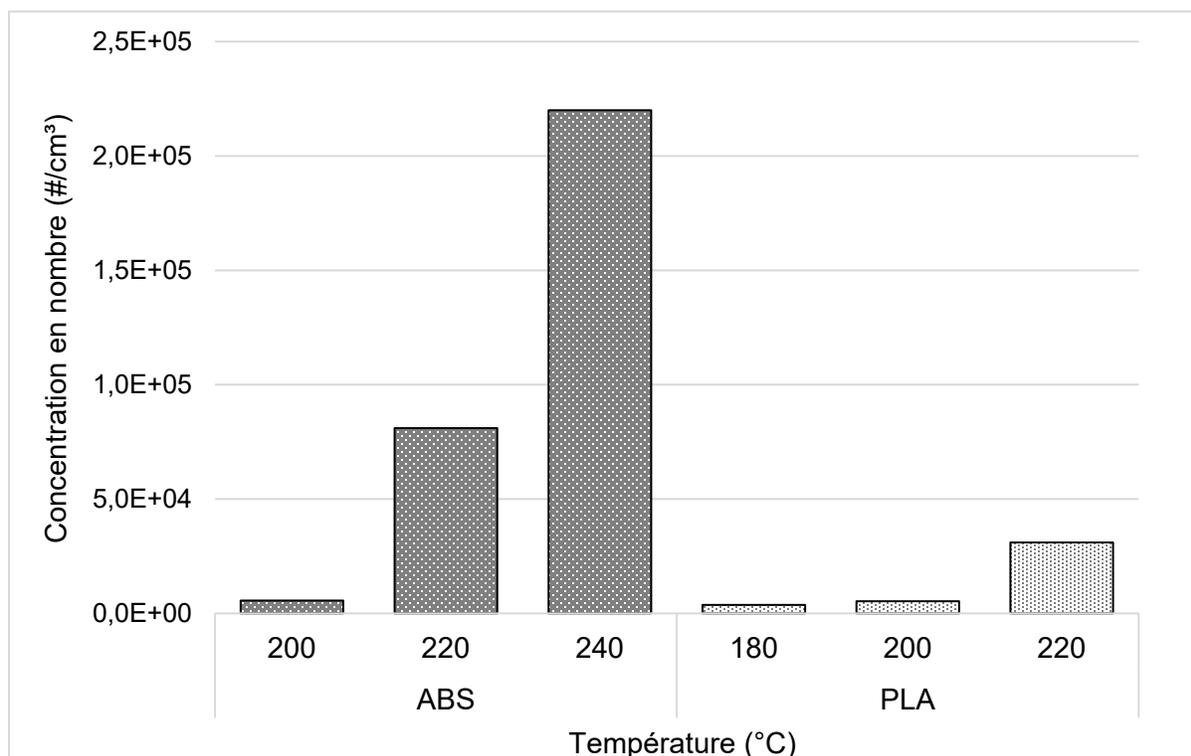


Figure 2. Concentrations en PUF mesurées à différentes températures d'extrusion en fonction du matériau – Adaptée de (Deng *et al.*, 2016).

La dernière étude sur ce sujet a été publiée en 2019 par Jeon *et al.* (2019). Les auteurs ont appliqué une approche systématique pour déterminer l'effet de la température sur le taux d'émission de PUF, avec quatre types de matériaux (ABS, PLA, nylon et Laywood). Selon le matériau, de quatre à huit températures de buse ont été appliquées allant de 185 °C à 290 °C. Ils ont confirmé qu'une augmentation de la température engendrait des taux d'émission de PUF plus importants (annexe A) (Jeon *et al.*, 2019).

La température d'extrusion impacte aussi la taille des particules émises. En effet, selon Stephens *et al.*, (2013) les pics d'émission avec du PLA correspondent à des particules de diamètre compris entre 48 à 65 nm, tandis que ceux avec de l'ABS (température d'extrusion plus élevée) correspondent à des particules de diamètre compris entre 15 et 49 nm.

Vitesse d'extrusion :

Sur les 19 articles retenus pour l'étude des paramètres de fabrication, un seul a traité de la vitesse d'extrusion du filament (Deng *et al.*, 2016). Pour une température de buse donnée, les auteurs ont fait varier cette vitesse de 30 à 90 mm/s avec un pas de 30 mm/s. Les résultats ont montré qu'avec une vitesse de 60 mm/s, les concentrations de particules émises sont plus élevées qu'à des vitesses de 30 ou 90 mm/s. L'impact de la vitesse d'extrusion est cependant moins prononcé que celui de la température de la buse. Comme mentionné, Deng *et al.* (2016) confirment que l'ABS a tendance à émettre plus de particules que le PLA, information confirmée ici à une température et une vitesse d'extrusion fixées.

Le dysfonctionnement de l'imprimante :

Un mauvais choix des paramètres de fabrication, par exemple une combinaison inadéquate de la température et de la vitesse d'extrusion ou une température d'extrusion trop élevée, peut engendrer un dysfonctionnement de l'imprimante. De tels dysfonctionnements peuvent avoir une incidence sur les taux d'émission de particules. Avec du PLA extrudé dans les conditions normales, Mendes *et al.* (2017) ont mesuré des taux d'émission variant entre 6×10^7 et $5,2 \times 10^9$ particules/s. Lors des épisodes de dysfonctionnement (température d'extrusion trop élevée), le taux d'émission de PUF a atteint des valeurs allant jusqu'à $3,9 \times 10^{10}$ particules/s. En utilisant de l'ABS, les mêmes auteurs ont montré que les concentrations en nombre de particules étaient aussi impactées par un dysfonctionnement de l'imprimante, passant de $2,8 \times 10^4$ ou $5,6 \times 10^4$ particules/cm³ en conditions recommandées à 16×10^4 particules/cm³. L'étude rapporte aussi une augmentation de la taille moyenne des particules de 8,8 à 15,5 nm accompagnée d'un élargissement de la distribution des tailles jusqu'à 100 nm. Les auteurs ont aussi relevé une augmentation de l'émission de PUF à chaque congestion du filament lors de l'impression.

Stefaniak *et al.* (2017b) ont rapporté des conclusions similaires avec les émissions de COV. L'impression d'ABS en conditions recommandées par le fabricant, conduit à des taux d'émission entre 3 430 et 3 552 µg/h. En conditions non recommandées, ce taux passe à 6 454 µg/h. À l'instar de Mendes *et al.*, Stefaniak *et al.* ont aussi mesuré un accroissement du taux d'émission de COV lors d'une congestion du filament. Dans la même étude, il conclut que le dysfonctionnement de l'imprimante est un événement aléatoire qui rend difficile sa reproduction pour la collecte de données. Il convient ainsi de faire preuve d'une certaine prudence quant à ces observations.

Les autres paramètres :

De nombreux autres paramètres reliés à l'imprimante peuvent influencer sur les taux d'émission et les concentrations de PUF et de COV émis. Par exemple, Steinle *et al.* ont regardé l'effet d'une utilisation prolongée d'une imprimante 3D de type FDM. Leurs résultats montrent qu'une utilisation occasionnelle (sept mois entre deux impressions) entraîne des taux d'émission deux fois plus élevés avec le PLA et quatre fois plus avec l'ABS (Steinle, 2016).

La multiplicité des imprimantes dans un même lieu affecte évidemment les concentrations et les taux d'émission de PUF et de COV. Les résultats publiés par Stephens *et al.* montrent des concentrations en PUF émises lors de l'utilisation simultanée de plusieurs imprimantes commerciales de type FDM⁹. Lorsque deux imprimantes, utilisant du PLA, fonctionnent en même temps, la concentration totale en PUF atteint environ 25 000 particules/cm³. Cette concentration atteint environ 135 000 particules/cm³ après l'ajout de 3 autres imprimantes utilisant de l'ABS. Bien que le fait de modifier le type de matériau puisse possiblement biaiser l'interprétation des résultats, la multiplicité des imprimantes dans un même lieu de travail doit être prise en compte dans les mesures d'exposition des travailleurs.

D'autres paramètres sont tout aussi déterminants dans l'exposition aux PUF et aux COV des utilisateurs d'imprimantes 3D. Malheureusement, à ce jour, ils n'ont pas été étudiés ou très sommairement. Par exemple, Deng *et al.* (2016) ont montré qu'au cours des quatre étapes d'une impression (le chargement du matériau, le chauffage de la buse, l'impression et déchargement de l'objet), les émissions pouvaient être différentes. Si les effets de la température de la buse d'extrusion sont bien documentés, ceux relatifs aux différentes formes et diamètres que peut prendre cette buse n'ont pas été étudiés. Enfin, il se peut que les marques d'imprimantes et même les différents modèles au sein d'une même marque, puissent jouer un rôle non négligeable dans les variations des émissions de PUF et de COV.

⁹ http://built-envi.com/wp-content/uploads/2013/06/3dprinter_concentrations.png

5. DISCUSSION, LIMITES ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de cette recherche était d'établir un portrait des connaissances sur l'exposition des travailleurs aux particules ultrafines (PUF) et aux composés organiques volatils (COV) émis lors des processus d'impression 3D. Pour se faire, deux revues de la littérature ont été réalisées. La première consistait à répertorier les techniques utilisées en impression 3D ainsi que les matériaux qui leur sont associés, mais aussi à identifier les différents champs d'applications ainsi que les activités professionnelles faisant intervenir cette nouvelle technologie. Une attention particulière a été mise sur la situation au Canada et au Québec. La seconde revue avait pour objectif de mettre en évidence l'exposition des utilisateurs d'imprimantes 3D aux particules ultrafines et aux composés organiques volatils, mais aussi d'identifier les principaux paramètres de fabrication qui influent sur les émissions de PUF et de COV.

5.1 Première revue de la littérature

Dans un premier temps, cette revue a été indispensable pour d'une part, identifier toutes les technologies d'impression 3D existantes, qu'elles soient bien intégrées dans le tissu industriel ou en cours de développement et d'autre part, répertorier les types de matériaux utilisés pour la conception des objets.

Des sept grandes familles d'imprimantes 3D, celle par extrusion de matière et en particulier par dépôt de matière fondue (FDM) est majoritaire du fait de sa simplicité d'utilisation et surtout de son coût relativement faible par rapport aux autres techniques. Elle permet d'imprimer des pièces rapidement même si souvent, les pièces sont de moins bonne qualité que celles d'origine. Les imprimantes commerciales de type FDM vont être employées par les particuliers pour la fabrication d'objets récréatifs, mais aussi en milieu de travail pour des pièces de petite taille. Cette technologie est fortement limitée par les matériaux qui peuvent être imprimés. Ce sont exclusivement des polymères thermoplastiques qui peuvent néanmoins être chargés en additifs ou en particules pour donner des composites à haute valeur ajoutée. D'autres technologies permettant l'impression de métaux, de céramiques et même d'hybrides biologiques ont été identifiées. Les plus répandues en milieu industriel sont les techniques par projection de liant ou par fusion sur lit de poudre. Elles permettent l'impression de pièces de taille beaucoup plus grande que par FDM avec un rendu final très satisfaisant. Cependant, ces technologies sont très coûteuses et demandent des infrastructures importantes. De plus, elles présentent un inconvénient majeur qui est le contact inévitable de l'opérateur avec le matériau en poudre lors du remplissage de la matière première dans l'imprimante et de la finition de l'objet. À cela s'ajoute le nettoyage des différents composants de l'imprimante (poudre résiduelle) qui est réalisé par brosse manuel ou avec des souffleuses à air comprimé.

L'identification des matériaux a été essentielle pour envisager les types de PUF et de COV qui seront émis lors d'une impression 3D. Très rapidement, il est apparu que l'utilisation de polymères thermoplastiques, par exemple de l'acrylonitrile butadiène styrène allait fort probablement émettre du styrène qui est néfaste pour le système nerveux et auditif. D'autres filaments chargés par exemple, avec des nanotubes de carbone ou d'autres nanomatériaux pourraient conduire à l'exposition des utilisateurs à ces composés pour certains classés cancérigènes par le CIRC. L'emploi de céramiques techniques peut émettre de la silice cristalline ou des composés comme

les nitrures et les borures. Enfin, les métaux et les oxydes métalliques, à l'état de poudre, peuvent d'une part se révéler délicats à manipuler (risque d'explosion avec de la poudre d'aluminium), mais aussi dangereux pour la santé en considérant leur toxicité (chrome hexavalent, cobalt, tungstène, etc.).

Bien que la fabrication additive soit présente dans la grande majorité des secteurs d'activités professionnelles et que son utilisation se diffuse de plus en plus, il est très difficile de savoir avec précision, même globalement, quelles sont les professions les plus en demande et combien de travailleurs manipulent directement les imprimantes. En effet, les données présentées dans ce rapport renvoient souvent à des chiffres relatifs aux marchés d'emploi en impression 3D dans sa globalité, mais sans distinction entre l'utilisateur de l'imprimante et le concepteur du stylisme de l'objet, qui lui n'est pas exposé aux PUF et aux COV. Malgré cette limitation due au manque de données précises, il est toutefois permis d'estimer un nombre toujours croissant de travailleurs en contact avec les différentes technologies d'impression 3D.

En résumé, un des résultats de cette première revue de la littérature met en évidence l'absence d'évaluation précise sur le nombre de travailleurs manipulant directement les imprimantes 3D. Il est dommage de constater, au vu de sa présence quasi généralisée dans tous les secteurs d'activité, qu'aucune mise à jour n'a été publiée depuis 2016 par les organismes compétents, sur l'empreinte de la FA en milieu de travail.

5.2 Deuxième revue de la littérature

La seconde revue de la littérature avait pour objectif de mettre en évidence l'exposition des utilisateurs d'imprimantes 3D, en particulier les travailleurs, aux PUF et aux COV et d'identifier les principaux paramètres de fabrication jouant un rôle dans les émissions.

La première limitation rencontrée tient dans le déséquilibre entre le nombre de publications relatif à la FDM comparativement aux autres technologies. Le choix des auteurs a probablement été dicté par la technologie la plus simple à utiliser, la plus rapide pour fabriquer des pièces et la moins coûteuse. De plus, les imprimantes de type FDM se retrouvent autant en milieu professionnel que chez les particuliers. Mais cette limitation présente aussi un autre inconvénient majeur. En effet, le choix de cette technologie réduit considérablement les types de matériaux imprimés. De ce fait, les études retenues utilisent quasi totalement des filaments en polymères thermoplastiques tels que l'ABS et le PLA.

Cela étant dit, toutes les publications rapportent des taux d'émission et des concentrations en PUF et en COV significatifs mais difficilement comparable entre elles. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette constatation. Premièrement, il est compliqué de comparer des émissions de PUF et de COV lorsque les études ne sont pas systématiques et dont les protocoles expérimentaux ne sont pas standardisés et diffèrent les uns des autres. Par exemple, aucune des études n'a évalué les taux d'émission et les concentrations dans des environnements contrôlés avec des conditions d'utilisation normalisées. Certaines rapportent des résultats obtenus dans des espaces de travail réels, mais avec des dimensions et des taux de changement d'air différents ce qui peut affecter grandement les conclusions des études. Enfin, certains auteurs ont pris en compte les pertes de particules sur les parois des locaux et d'autres non.

La majorité des travaux publiés ont été réalisés avec une seule imprimante 3D. Or en milieu de travail, en particulier chez les sous-traitants, les utilisateurs peuvent faire fonctionner simultanément plusieurs imprimantes et ainsi être exposés à des concentrations de PUF et des COV bien plus importantes, de composition chimique et de granulométrie différentes.

Concernant l'acquisition et le traitement des données collectées, il est, là aussi difficile, de pouvoir comparer les résultats. Par exemple, certaines publications rapportent des taux d'émission moyens alors que d'autres donnent des taux d'émission médians; des articles rapportent des concentrations maximales, mais d'autres des concentrations moyennes, de même pour la taille des particules. À cela s'ajoute l'utilisation d'unités d'émission de particules non comparables : le nombre de particules par minute et le nombre de particules par gramme de filament imprimé.

C'est pour l'ensemble de ces raisons qu'aucune méta analyse n'a été réalisée.

Malgré ces limitations et la difficulté de pouvoir comparer les résultats, ce travail a permis de mettre en évidence quelques paramètres de fabrication qui influencent les émissions de PUF et de COV. Il en ressort que la composition chimique du matériau est le principal acteur des variations d'émissions de particules observées et le paramètre le plus étudié. Ensuite, pour les imprimantes de type FDM, la température de la buse d'extrusion doit être prise en considération surtout dans le cas où l'imprimante n'est pas utilisée dans l'intervalle de température recommandée par le fabricant.

Bien que cela n'était pas un objectif de ce travail, il est important de mentionner qu'en plus des PUF et des COV, quelques auteurs ont rapporté des émissions de composés inorganiques gazeux comme l'ozone, avec une concentration moyenne de $26,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pendant la phase d'impression (Stefaniak, Johnson, *et al.*, 2019a). Selon le Reptox, la valeur plafond de l'ozone est de 0,1 ppm ($0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$) soit 7,6 fois plus élevée que la concentration mesurée.

5.3 Recommandations

À l'issue de ce travail, plusieurs recommandations ou pistes de réflexion peuvent être émises. Elles sont principalement fondées sur les nombreuses lacunes révélées au cours de cette étude.

La première recommandation s'adresse directement aux travailleurs et aux entreprises en fabrication additive. Le fabricant fournit des imprimantes 3D avec des paramètres d'utilisation spécifiques à l'imprimante et en fonction du matériau utilisé. Ces paramètres d'utilisation doivent être scrupuleusement respectés afin de ne pas augmenter inutilement les émissions de PUF et de COV.

La seconde recommandation s'adresse aux organismes de prévention en santé et sécurité au travail et aux hygiénistes. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de valeur limite d'exposition concernant les PUF (ou $\text{PM}_{0,1}$). Si des organismes recommandent des concentrations limites pour les nanoparticules manufacturées, rien n'est proposé pour les PUF. Ce fait est possiblement dû à la nature même des PUF qui regroupent un ensemble de particules de composition chimique différente et non pas un matériau unique. Dans ce contexte et compte tenu de la probabilité d'une exposition plus élevée si plusieurs imprimantes sont utilisées simultanément, il est recommandé d'utiliser des équipements de protection individuelle adéquats.

Pour les COV, des valeurs plafond ou des VEMP sont admises. Le tableau 1, présenté dans l'introduction, regroupe pour les principaux COV émis lors d'une impression 3D. À partir de ce tableau et des concentrations mesurées par les différents auteurs, il est possible d'estimer si la situation d'un utilisateur est admissible ou pas. Il apparaît que les concentrations mesurées sont toujours inférieures aux valeurs limite d'exposition. Cependant, deux circonstances aggravantes pourraient modifier cette situation. Comme mentionné précédemment, les études ont été menées avec une seule imprimante en fonctionnement. La multiplicité des imprimantes pourrait accroître considérablement les concentrations mesurées. D'autre part, selon l'utilitaire d'interaction toxicologique (MiXie), la combinaison de certains COV émis pourrait avoir des effets néfastes sur le travailleur. Le principe ALARA devrait pouvoir s'appliquer.

Au vu de ces observations, et en l'absence de données reproductibles et comparables, il est souhaitable d'appliquer le principe de précaution en portant des équipements de protection individuelle adaptés comme des appareils de protection respiratoire, des combinaisons intégrales de type 5, des gants et des lunettes de protection.

La troisième et dernière recommandation s'adresse aux chercheurs. En matière de recherche, de nombreuses interrogations n'ont pas trouvé de réponse. En premier lieu, si de nombreux travaux ont été publiés sur les émissions de PUF et de COV, il est très difficile de les comparer pour en déduire des tendances objectives. Une première étape serait de développer un protocole expérimental systématique pour chaque technologie d'impression 3D, au moins pour les plus utilisées en milieu de travail. La seconde étape passe par une évaluation de l'exposition des travailleurs en conditions réelles d'utilisation. Les mesures « terrain » sont quasiment inexistantes.

Les données recueillies pourront permettre de développer des modèles d'exposition en fonction de la source de PUF et de COV qui peut être continue, cas de certaines imprimantes industrielles ouvertes, ou variable dans le temps, comme la FDM, où l'exposition est maximale lors de l'ouverture de l'enceinte.

Enfin, à l'instar d'autres technologies, il serait envisageable de réduire les émissions à la source en optimisant les paramètres d'utilisation des imprimantes. À ce sujet, certains paramètres ont peu ou pas fait l'objet d'étude comme le diamètre et la forme de la buse d'extrusion, la vitesse d'extrusion, l'intensité du faisceau laser ou d'électrons pour les dépôts de matière sous flux d'énergie, etc. Pour respecter les attentes des utilisateurs, l'optimisation de ces paramètres devra nécessairement s'accompagner du maintien des qualités recherchées de l'objet imprimé.

6. CONCLUSION

Ce travail, divisé en deux revues de la littérature, a permis de collecter un maximum d'informations sur les différentes techniques de fabrication additive existantes ainsi que sur les matériaux utilisés pour l'impression 3D. Malgré la rareté des données, un portrait partiel de l'implantation actuelle et future de ces technologies en milieu de travail a pu être réalisé. Il apparaît que le développement rapide de ces nouvelles technologies va conduire à une augmentation importante du nombre de travailleurs au cours des prochaines années. Il n'est pas déraisonnable de penser qu'elles vont progressivement remplacer les techniques de fabrication actuelles.

Les prouesses permises par la fabrication additive ne doivent pas cacher les inconvénients induits comme l'émission de polluants particulaires et gazeux, les particules ultrafines et les composés organiques volatils. Des études ont mis en évidence leur potentiel néfaste pour la santé et en particulier sur celle des travailleurs qui y sont exposés fréquemment. Il a été montré que ces émissions ont un lien étroit avec les matériaux employés et les paramètres d'utilisation des imprimantes 3D. Malheureusement, si les données collectées tendent à confirmer cette tendance, l'absence de protocoles expérimentaux systématiques fait cruellement défaut et ne permet pas d'apporter de conclusions. Ces lacunes devront être comblées par la mise en place de programme de recherche visant à évaluer l'exposition des travailleurs en conditions réelles d'utilisation des imprimantes, mais aussi en réduisant les émissions de PUF et de COV à la source par l'optimisation des paramètres de fabrication.

Avant d'obtenir plus des résultats, il est nécessaire de protéger les travailleurs qui utilisent une ou plusieurs de ces technologies en appliquant le principe de précaution qui se traduit par le port d'équipements de protection individuelle adéquats. Il serait aussi envisageable, comme pour d'autres contaminants physiques, chimiques ou biologiques, de faire de la formation en amont afin de mieux préparer les travailleurs et d'attirer leur attention sur les précautions de base à respecter.

BIBLIOGRAPHIE

- 3D Printing Industry. (2017). The free beginner's guide: 2-History. Tiré de <https://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide#02-history>
- 3D Hubs. (2018). Will 3D printing wages increase in the future?. Tiré de <https://www.3dnatives.com/en/3d-printing-wages-280220184>
- 3D Natives. (2018). Will 3D Printing Wages Increase in the Future? Tiré de <https://www.3dnatives.com/en/3d-printing-wages-280220184/>
- 3D Hubs. (2019). Automotive 3D printing applications. Tiré de <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/automotive-3d-printing-applications>
- 3D Printing Media Network. (2019). Patents . Tiré de <https://www.3dprintingmedia.network/category/legislation/patents>
- 3D Hubs. (2020). 3D printer materials guide: 3D printing plastics. Tiré de <https://www.3dnatives.com/en/plastics-used-3d-printing110420174>
- Afshar-Mohajer, N., Wu, C.-Y., Ladun, T., Rajon, D. A. et Huang, Y. (2015). Characterization of particulate matters and total VOC emissions from a binder jetting 3D printer. *Building and Environment*, 93(2), 293-301. doi: 10.1016/j.buildenv.2015.07.013
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2005). *Public health statement for Nickel*. Tiré de <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp15-c1-b.pdf>
- Alayavalli, K. et Bourell, D. L. (2010). Fabrication of modified graphite bipolar plates by indirect selective laser sintering (SLS) for direct methanol fuel cells. *Rapid Prototyping Journal*, 16(4), 268-274. doi: 10.1108/13552541011049289
- American Society for Testing and Materials. (2015). *Standard terminology for additive manufacturing: General principles: Terminology*. Norme ISO/ASTM52900-15. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- AMFG. (19 juin 2018). How is 3D printing transforming the defence industry? [Billet de blogue]. Tiré de <https://amfg.ai/2018/06/19/how-3d-printing-is-transforming-the-defence-industry>
- Azimi, P., Zhao, D., Pouzet, C., Crain, N. E. et Stephens, B. (2016). Emissions of ultrafine particles and volatile organic compounds from commercially available desktop three-dimensional printers with multiple filaments. *Environmental Science & Technology*, 50(3), 1260-1268. doi: 10.1021/acs.est.5b04983
- Bandyopadhyay, A. et Heer, B. (2018). Additive manufacturing of multi-material structures. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 129, 1-16. doi: 10.1016/j.mser.2018.04.001
- Baranowska-Wójcik, E., Sz wajgier, D., Oleszczuk, P. et Winiarska-Mieczan, A. (2020). Effects of titanium dioxide nanoparticles exposure on human health: A review. *Biological Trace Element Research*, 193(1), 118-129. doi: 10.1007/s12011-019-01706-6
- Baruthio, F. (1992). Toxic effects of chromium and its compounds. *Biological Trace Element Research*, 32(1-3), 145-153. doi: 10.1007/BF02784599
- Bernardi, M., Ferralis, N., Wan, J. H., Villalon, R. et Grossman, J. C. (2012). Solar energy generation in three dimensions. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6880-6884. doi: 10.1039/c2ee21170j
- Bourell, D., Kruth, J. P., Leu, M., Levy, G., Rosen, D., Beese, A. M. et Clare, A. (2017). Materials for additive manufacturing. *CIRP Annals*, 66(2), 659-681. doi: 10.1016/j.cirp.2017.05.009

- Bouw, B. (1^{er} février 2013). The 3-D printing revolution has begun. *The Globe and Mail*. Tiré de <https://www.theglobeandmail.com/report-on-business/small-business/sb-managing/the-3-d-printing-revolution-has-begun/article8043259>
- Centers for Disease Control and Prevention . (2019). *NIOSH pocket guide to chemical hazards*. Tiré de <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0293.html>
- Chartrain, N. A., Williams, C. B. et Whittington, A. R. (2018). A review on fabricating tissue scaffolds using vat photopolymerization. *Acta Biomaterialia*, 74, 90-111. doi: 10.1016/j.actbio.2018.05.010
- Chen, Z., Li, Z., Li, J., Liu, C., Lao, C., Fu, Y., . . . He, Y. (2019). 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4), 661-687. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013
- Cheung, L., Wong, M. et Wong, L. (2002). Refinement of facial reconstructive surgery by stereo-model planning. *Annals of the Royal Australasian College of Dental Surgeons*, 16, 129-132.
- Chohan, J. S., Singh, R., Boparai, K. S., Penna, R. et Fraternali, F. (2017). Dimensional accuracy analysis of coupled fused deposition modeling and vapour smoothing operations for biomedical applications. *Composites Part B: Engineering*, 117, 138-149. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.02.045
- Cision. (28 juin 2018). Governments of Canada and Quebec invest in Quebec's advanced manufacturing sector. *Cision*. Tiré de <https://www.newswire.ca/news-releases/governments-of-canada-and-quebec-invest-in-quebecs-advanced-manufacturing-sector-686851181.html>
- Colbeck, I. et Lazaridis, M. (2014). *Aerosol science*. Chichester, Angleterre: Wiley.
- Coppens, M.-O. (2012). A nature-inspired approach to reactor and catalysis engineering. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(3), 281-289. doi: 10.1016/j.coche.2012.03.002
- Columbus, L. (15 septembre 2014). Demand for 3D printing skills is accelerating globally. *Forbes*. Tiré de <https://www.forbes.com/sites/louiscolumbus/2014/09/15/demand-for-3d-printing-skills-is-accelerating-globally/#627d65b9522e>
- Conseil des technologies de l'information et des communications. (2016). *Additive manufacturing in Canada: The impending talent paradigm*. Tiré de <https://www.ictc-ctic.ca/wp-content/uploads/2017/07/ICTC-Additive-Manufacturing-ENG-Final.pdf>
- Creytens, K., Gilissen, L., Huygens, S. et Goossens, A. (2017). A new application for epoxy resins resulting in occupational allergic contact dermatitis: The three-dimensional printing industry. *Contact Dermatitis*, 77(5), 349-351
- Damanhuri, A. A. M., Fauadi, M. H. F. M., Hariri, A., Alkahari, M. R. et Omar, M. R. (2019). Emission of selected environmental exposure from selective laser sintering (SLS) polyamide nylon (PA12) 3D printing process. *Journal of Safety, Health & Ergonomics*, 1(1). Tiré de <http://fazpublishing.com/jshe/index.php/jshe/article/view/1/5>
- Davis, A. Y., Zhang, Q., Wong, J. P., Weber, R. J. et Black, M. S. (2019). Characterization of volatile organic compound emissions from consumer level material extrusion 3D printers. *Building and Environment*, 160. doi: 10.1016/j.buildenv.2019.106209
- de Leon, A. C., Chen, Q., Palaganas, N. B., Palaganas, J. O., Manapat, J. et Advincula, R. C. (2016). High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. *Reactive and Functional Polymers*, 103, 141-155. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.010

- Deng, Y., Cao, S.-J., Chen, A. et Guo, Y. (2016). The impact of manufacturing parameters on submicron particle emissions from a desktop 3D printer in the perspective of emission reduction. *Building and Environment*, 104, 311-319. doi: 10.1016/j.buildenv.2016.05.021
- Du Preez, S. (2019). Emissions of and exposure to hazardous chemical substances from selected additive manufacturing technologies. Thèse de doctorat, Université North-West, Afrique du sud
- Droit de l'Union européenne, directive sur les peintures, 2004/42/CV
- Dunn, K. L., Dunn, K. H., Hammond, D. et Lo, S. (2020). Three-dimensional printer emissions and employee exposures to ultrafine particles during the printing of thermoplastic filaments containing carbon nanotubes or carbon nanofibers. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(2). doi: 10.1007/s11051-020-4750-8
- Engineering.com. (8 septembre 2014). Wanted analytics: Demand for 3D printing skills soars [Billet de blogue]. Tiré de <https://www.engineering.com/3DPrinting/3DPrintingArticles/ArticleID/8431/Wanted-Analytics-Demand-For-3D-Printing-Skills-Soars.aspx>
- Engineering.com. (15 mai 2018). Additive manufacturing materials for production [Billet de blogue]. Tiré de <https://www.engineering.com/AdvancedManufacturing/ArticleID/16955/Additive-Manufacturing-Materials-for-Production.aspx>
- Farahani, R. D., Dubé, M. et Therriault, D. (2016). Three-dimensional printing of multifunctional nanocomposites: manufacturing techniques and applications. *Advanced Materials*, 28(28), 5794-5821.
- Floyd, E. L., Wang, J. et Regens, J. L. (2017). Fume emissions from a low-cost 3-D printer with various filaments. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 14(7), 523-533.
- GE Additive. (2019). Metals in additive manufacturing. Tiré de <https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing/information/metal-additive-manufacturing-materials>
- Gibson, I., Rosen, D. W. et Stucker, B. (2014). *Additive manufacturing technologies*. New York, NY: Springer.
- Gnanasekaran, K., Heijmans, T., Van Bennekom, S., Woldhuis, H., Wijnia, S., de With, G. et Friedrich, H. (2017). 3D printing of CNT-and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling. *Applied Materials Today*, 9, 21-28. doi: 10.1016/j.apmt.2017.04.003
- Gouvernement du Canada. (2018). *Les gouvernements du Canada et du Québec investissent dans le secteur du manufacturier innovant au Québec*. Tiré de <https://www.canada.ca/fr/innovation-sciences-developpement-economique/nouvelles/2018/06/les-gouvernements-du-canada-et-du-quebec-investissent-dans-le-secteur-du-manufacturier-innovant-au-quebec.html>
- Graff, P., Ståhlbom, B., Nordenberg, E., Graichen, A., Johansson, P. et Karlsson, H. (2017). Evaluating measuring techniques for occupational exposure during additive manufacturing of metals: A pilot study. *Journal of Industrial Ecology*, 21(S1), S120-S129.
- Guo, N. et Leu, M. C. (2013). Additive manufacturing: Technology, applications and research needs. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 8(3), 215-243. doi: 10.1007/s11465-013-0248-8
- Hull, C. W. (1986). *Brevet américain no US 4,575,330*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- Javaid, M. et Haleem, A. (2018). Additive manufacturing applications in medical cases: A literature based review. *Alexandria Journal of Medicine*, 54(4), 411-422.
- Jeon, H., Park, J., Kim, S., Park, K. et Yoon, C. (2019). Effect of nozzle temperature on the emission rate of ultrafine particles during 3D printing. *Indoor Air*, 30(2), 306-314.
- Jeong, W., Kwon, Y.-S. et Kim, D. (2019). Three-dimensional printing of tungsten structures by directed energy deposition. *Materials and Manufacturing Processes*, 34(9), 986-992.
- Jin, H., Yang, Z., Cai, D., Jia, D. et Zhou, Y. (2020). 3D printing of porous Si₂N₂O ceramics based on strengthened green bodies fabricated via strong colloidal gel. *Materials & Design*, 185. doi: 10.1016/j.matdes.2019.108220
- Johannes, J., Rezayat, T., Wallace, W. D. et Lynch, J. P. (2016). *Chronic hypersensitivity pneumonitis associated with inhaled exposure to nylon powder for 3-D printing: A variant of nylon flock worker's lung disease?* Communication présentée à la 2016 American Thoracic Society International Conference, San Francisco, CA (p. A7071-A7071).
- Johnson, L. (1er février 2018). Are 3D printers bad for worker health? [Billet de blogue]. Tiré de <https://www.thesafetymag.com/ca/topics/technology/are-3d-printers-bad-for-worker-health/184443>
- Joshi, M., Khan, A., Anand, S. et Sapra, B. (2016). Size evolution of ultrafine particles: Differential signatures of normal and episodic events. *Environmental Pollution*, 208, 354-360. doi: 10.1016/j.envpol.2015.10.001
- Kim, Y., Yoon, C., Ham, S., Park, J., Kim, S., Kwon, O. et Tsai, P.-J. (2015). Emissions of nanoparticles and gaseous material from 3D printer operation. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12044-12053. doi: 10.1021/acs.est.5b02805
- Kimya. (16 juillet 2018). The labour market in the 3D printing sector [Billet de blogue]. Tiré de <https://www.kimya.fr/en/the-labour-market-in-the-3d-printing-sector/>
- Kobayashi, N., Izumi, H. et Morimoto, Y. (2017). Review of toxicity studies of carbon nanotubes. *Journal of Occupational Health*, 59(5), 394-407. doi: 10.1539/joh.17-0089-RA
- Kwon, O., Yoon, C., Ham, S., Park, J., Lee, J., Yoo, D. et Kim, Y. (2017). Characterization and control of nanoparticle emission during 3D printing. *Environmental Science & Technology*, 51(18), 10357-10368.
- Leysens, L., Vinck, B., Van Der Straeten, C., Wuyts, F. et Maes, L. (2017). Cobalt toxicity in humans: A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology*, 387, 43-56. doi: 10.1016/j.tox.2017.05.015
- Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M. et Mülhaupt, R. (2017). Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chemical Reviews*, 117(15), 10212-10290. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074
- Loeschen, D. (25 juin 2019). What is polymer additive manufacturing? [Billet de blogue]. Tiré de <https://www.mixerdirect.com/blogs/mixer-direct-blog/what-is-polymer-additive-manufacturing>
- Mak, S., Tang, W., Li, C., Chiu, W. et Lau, H. (2019). *A critical review on hazardous chemical emissions and particle from fused decomposition modelling (FDM) machine.* Communication présentée à la 2019 IEEE International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management (IEEM), Macao, Chine (p. 1160-1163).
- McCue, T. J.. (4 juin 2018). Wohlers report 2018: 3D printer industry tops \$7 billion. *Forbes*. Tiré de <https://www.forbes.com/sites/tjmccue/2018/06/04/wohlers-report-2018-3d-printer-industry-rises-21-percent-to-over-7-billion/#af22ef62d1a4>

- Medellin, A., Du, W., Miao, G., Zou, J., Pei, Z. et Ma, C. (2019). Vat photopolymerization 3D printing of nanocomposites: A literature review. *Journal of Micro and Nano-Manufacturing*, 7(3). doi: 10.1016/j.tox.2017.05.015
- Mellin, P., Jönsson, C., Åkermo, M., Fernberg, P., Nordenberg, E., Brodin, H. et Strondl, A. (2016). Nano-sized by-products from metal 3D printing, composite manufacturing and fabric production. *Journal of Cleaner Production*, 139, 1224-1233. doi: 10.1016/j.tox.2017.05.015
- Mendes, L., Kangas, A., Kukko, K., Mølgaard, B., Säämänen, A., Kanerva, T., . . . Partanen, J. (2017). Characterization of emissions from a desktop 3D printer. *Journal of Industrial Ecology*, 21(S1), S94-S106.
- Monzón, M. D., Ortega, Z., Martínez, A. et Ortega, F. (2015). Standardization in additive manufacturing: Activities carried out by international organizations and projects. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76(5), 1111-1121. doi: 10.1007/s00170-014-6334-1
- Murr, L. E. (2016). Frontiers of 3D printing/additive manufacturing: From human organs to aircraft fabrication. *Journal of Materials Science & Technology*, 32(10), 987-995. doi: 10.1016/j.jmst.2016.08.011
- Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q. et Hui, D. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143, 172-196. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012
- Optomec. (2019). *LENS directed energy deposition (DED) 3D printed metal technology: The Technology Behind LENS*. Tiré de <https://www.optomec.com/3d-printed-metals/lens-technology/>
- Pham, D. T. et Ji, C. (2000). Design for stereolithography. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 214(5), 635-640. doi: 10.1243/0954406001523650
- Raimonde, O. (28 mars 2019). Worried about a robot taking your job?: 3D printing may help you land one [Billet de blogue]. Tiré de <https://dismalscience.journalism.cuny.edu/2019/03/28/worried-about-a-robot-taking-your-job-3d-printing-may-help-you-land-one/>
- Robertson, I. D., Yourdkhani, M., Centellas, P. J., Aw, J. E., Ivanoff, D. G., Goli, E., . . . White, S. R. (2018). Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization. *Nature*, 557(7704), 223-227. doi: 10.1038/s41586-018-0054-x
- Rolison, D. R., Long, J. W., Lytle, J. C., Fischer, A. E., Rhodes, C. P., McEvoy, T. M., . . . Lubers, A. M. (2009). Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 226-252. doi: 10.1039/b801151f
- Saboori, A., Gallo, D., Biamino, S., Fino, P. et Lombardi, M. (2017). An overview of additive manufacturing of titanium components by directed energy deposition: microstructure and mechanical properties. *Applied Sciences*, 7(9). doi: 10.3390/app7090883
- Salehi, M., Maleksaeedi, S., Sapari, M. A. B., Nai, M. L. S., Meenashisundaram, G. K. et Gupta, M. (2019). Additive manufacturing of magnesium–zinc–zirconium (ZK) alloys via capillary-mediated binderless three-dimensional printing. *Materials & Design*, 169. doi: 10.1016/j.matdes.2019.107683
- Sculpteo. (2018). *The state of 3D printing*. San Francisco, CA: Sculpteo.
- Simpson, M. (22 novembre 2018). Three innovation superclusters receive funding, ready to move forward. *IT World Canada* Tiré de <https://www.itworldcanada.com/article/three-innovation-superclusters-receive-funding-ready-to-move-forward/412175>

- Sing, S. L., An, J., Yeong, W. Y. et Wiria, F. E. (2016). Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs. *Journal of Orthopaedic Research*, 34(3), 369-385. doi: 10.1002/jor.23075
- SmarTech Analysis. (10 juillet 2018). Polymer additive manufacturing market shows multidisciplinary \$16B opportunity [Billet de blogue]. Tiré de <https://www.smartechanalysis.com/news/polymer-additive-manufacturing-market>
- SME. (2019). Additive manufacturing glossary. Tiré de <https://www.sme.org/technologies/additive-manufacturing-glossary>
- Srivastava, M., Singh, U. et Yashaswi, R. (2014). Trends in the domain of rapid rototyping: A review. *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, 3(3), 747-762. Tiré de <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.642.5185&rep=rep1&type=pdf>
- Stabile, L., Scungio, M., Buonanno, G., Arpino, F. et Ficco, G. (2017). Airborne particle emission of a commercial 3D printer: The effect of filament material and printing temperature. *Indoor Air*, 27(2), 398-408.
- Statista. (2019). Projected global additive manufacturing market size between 2016 and 2020. Tiré de <https://www.statista.com/statistics/284863/additive-manufacturing-projected-global-market-size>
- Statistique Canada. (2014). *Adoption des technologies de pointe de conception, de contrôle de l'information, de traitement et de fabrication, selon l'industrie et la taille de l'entreprise*. Tiré de <https://www150.statcan.gc.ca/t1/tbl1/fr/tv.action?pid=2710027901&pickMembers%5B0%5D=1.1&pickMembers%5B1%5D=2.3&pickMembers%5B2%5D=5.1>
- Stefaniak, A., LeBouf, R., Duling, M., Yi, J., Abukabda, A., McBride, C. et Nurkiewicz, T. (2017a). Inhalation exposure to three-dimensional printer emissions stimulates acute hypertension and microvascular dysfunction. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 335, 1-5. doi: 10.1016/j.taap.2017.09.016
- Stefaniak, A. B., LeBouf, R. F., Yi, J., Ham, J., Nurkiewicz, T., Schwegler-Berry, D. E., . . . Virji, M. A. (2017b). Characterization of chemical contaminants generated by a desktop fused deposition modeling 3-dimensional printer. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 14(7), 540-550. doi: 10.1080/15459624.2017.1302589
- Stefaniak, A., Johnson, A., Du Preez, S., Hammond, D., Wells, J., Ham, J., . . . Bowers, L. (2019a). Insights into emissions and exposures from use of industrial-scale additive manufacturing machines. *Safety and Health at Work*, 10(2), 229-236.
- Stefaniak, A., Bowers, L., Knepp, A., Luxton, T., Peloquin, D., Baumann, E., . . . LeBouf, R. (2019b). Particle and vapor emissions from vat polymerization desktop-scale 3-dimensional printers. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 16(8), 519-531.
- 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(2), 121-132. doi: 10.1080/15459624.2015.1091957
- Stephens, B., Azimi, P., El Orch, Z. et Ramos, T. (2013). Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *Atmospheric Environment*, 79, 334-339. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.06.050
- Stratasys. (2021). NASA's human-supporting rover has FDM parts. [Billet de blogue]. Tiré de <https://www.stratasys.com/explore/case-study/nasa>
- Takezawa, A. et Kobashi, M. (2017). Design methodology for porous composites with tunable thermal expansion produced by multi-material topology optimization and additive

- manufacturing. *Composites Part B: Engineering*, 131, 21-29.
doi: 10.1016/j.compositesb.2017.07.054
- Tofail, S. A. M., Koumoulos, E. P., Bandyopadhyay, A., Bose, S., O'Donoghue, L. et Charitidis, C. (2018). Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Materials Today*, 21(1), 22-37. doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.001
- Tuomi, J., Paloheimo, K.-S., Vehviläinen, J., Björkstrand, R., Salmi, M., Huotilainen, E., . . . Mäkitie, A. A. (2014). A novel classification and online platform for planning and documentation of medical applications of additive manufacturing. *Surgical Innovation*, 21(6), 553-559.
- Unwin, J., Coldwell, M. R., Keen, C. et McAlinden, J. J. (2012). Airborne emissions of carcinogens and respiratory sensitizers during thermal processing of plastics. *The Annals of Occupational Hygiene*, 57(3), 399-406. doi: 10.1093/annhyg/mes078
- Väisänen, A. J., Hyttinen, M., Ylönen, S. et Alonen, L. (2019). Occupational exposure to gaseous and particulate contaminants originating from additive manufacturing of liquid, powdered, and filament plastic materials and related post-processes. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 16(3), 258-271.
- Valino, A. D., Dizon, J. R. C., Espera, A. H., Chen, Q., Messman, J. et Advincula, R. C. (2019). Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 98, 101162. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101162
- Vaupotic, B., Brezocnik, M. et Balic, J. (2006). Use of PolyJet technology in manufacture of new product. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 18(1-2), 319-322.
- Wang, N., Si, Y., Wang, N., Sun, G., El-Newehy, M., Al-Deyab, S. S. et Ding, B. (2014). Multilevel structured polyacrylonitrile/silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration. *Separation and Purification Technology*, 126, 44-51.
doi: 10.1016/j.seppur.2014.02.017
- Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J. et Hui, D. (2017). 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 110, 442-458.
doi: 10.1016/j.compositesb.2016.11.034
- Wichmann, H.-E. (2007). Diesel exhaust particles. *Inhalation Toxicology*, 19(1), 241-244.
- Winick, E. (31 décembre 2017). Additive manufacturing in the aerospace industry [Billet de blogue]. Tiré de <https://www.engineering.com/AdvancedManufacturing/ArticleID/14218/Additive-Manufacturing-in-the-Aerospace-Industry.aspx>
- Wohlers Associates. (2016). *Wohlers report 2016: 3D printing and additive manufacturing state of the industry: Annual worldwide progress report*. Fort Collins, CO: Wohlers Associates.
- Wohlers Associates. (2017). *Wohlers report 2017: 3D printing and additive manufacturing state of the industry: Annual worldwide progress report*. Fort Collins, CO: Wohlers Associates.
- Wohlers Associates. (2019). *Wohlers report 2019: 3D printing and additive manufacturing state of the industry: Annual worldwide progress report*. Fort Collins, CO: Wohlers Associates.
- Wojtyła, S., Klama, P., Śpiewak, K. et Baran, T. (2020). 3D printer as a potential source of indoor air pollution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(1), 207-218.
- Yi, J., LeBouf, R. F., Duling, M. G., Nurkiewicz, T., Chen, B. T., Schwegler-Berry, D., . . . Stefaniak, A. B. (2016). Emission of particulate matter from a desktop three-dimensional (3D) printer. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 79(11), 453-465.

-
- Yun, J. W., Kim, S. H., You, J. R., Kim, W. H., Jang, J. J., Min, S. K., . . . Kang, B. C. (2015). Comparative toxicity of silicon dioxide, silver and iron oxide nanoparticles after repeated oral administration to rats. *Journal of Applied Toxicology*, *35*(6), 681-693.
- Zhang, Q., Wong, J. P., Davis, A. Y., Black, M. S. et Weber, R. J. (2017). Characterization of particle emissions from consumer fused deposition modeling 3D printers. *Aerosol Science and Technology*, *51*(11), 1275-1286.
- Zhou, Y., Kong, X., Chen, A. et Cao, S. (2015). Investigation of ultrafine particle emissions of desktop 3D printers in the clean room. *Procedia Engineering*, *121*, 506-512. doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.1099
- Ziaee, M. et Crane, N. B. (2019). Binder jetting: A review of process, materials, and methods. *Additive Manufacturing*, *28*, 781-801. doi: 10.1016/j.addma.2019.05.031

ANNEXE A

Tableau 7. Synthèse des publications retenues sur les PUF émises par des imprimantes 3D de type FDM

	Température - Extrusion /Bain (°C)	Matériau (couleur) des filaments	Diamètre des particules (nm)	Concentration en nombre des particules (#/cm ³)		Taux d'émission des particules	
				Max	Moyenne	#/min	#/g
Stephens <i>et al.</i> (2013)	200/18	PLA	Mode 48,7	Max $3,1 \times 10^4$	Moyenne $9,7 \times 10^3$	#/min $2,0 \times 10^{10}$	
	220/118	ABS	36,5 – 48,7	$1,4 \times 10^5$	$2,8 \times 10^4$	$2,0 \times 10^{11}$	
Kim <i>et al.</i> (2015)	250	ABS (rouge)	Moyenne 32,6	Max $2,7 \times 10^6$	Moyenne $1,7 \times 10^6$	#/min $1,6 \times 10^{10}$	#/g $1,7 \times 10^{11}$
	210	PLA1	27,9	$1,7 \times 10^5$	$5,2 \times 10^4$	$4,9 \times 10^8$	$3,8 \times 10^9$
	220	PLA2	188,2	$3,6 \times 10^5$	$4,6 \times 10^4$	$4,3 \times 10^8$	$3,9 \times 10^9$
Zhou <i>et al.</i> (2015)	220	ABS (vert)	250 – 280	Max (#/L) $4,5 \times 10^4$			
	220	ABS (vert)	350 – 400	$1,2 \times 10^4$			
Azimi <i>et al.</i> (2016)	200/110	ABS1 (blanc)	10 – 1000	Max		#/min	
	200/110	PLA1 (rouge)		$8,6 \times 10^5$	$1,7 \times 10^{10}$		
	230/20	PLA2 (blanc)		$1,5 \times 10^3$	$9,2 \times 10^7$		
	230/100	ABS2 (bleu)		$2,1 \times 10^3$	$1,3 \times 10^8$		
	240/110	ABS1 (rouge)		$2,6 \times 10^5$	$1,7 \times 10^{10}$		
	190/45	PLA1 (rouge)		$9,0 \times 10^5$	$9,4 \times 10^{10}$		
	240/100	HIPS (noir)		$3,1 \times 10^3$	$9,6 \times 10^7$		
	230/65	Nylon (semi-transparent)		$9,0 \times 10^5$	$3,6 \times 10^9$		
	200/65	Laybrick ^{MC} (blanc)		$8,7 \times 10^4$	$2,5 \times 10^8$		
	200/65	Laywood ^{MC} (brun)		$1,8 \times 10^3$	$5,9 \times 10^7$		
	270/110	Polycarbonate (transparent)		$2,3 \times 10^3$	$8,8 \times 10^7$		
	235/65	PCTPE (semi-transparent)		$7,7 \times 10^5$	$4,8 \times 10^{10}$		
	240/60	T-Glase ^{MC} (rouge transparent)		$4,0 \times 10^5$	$2,3 \times 10^{10}$		
230/110	ABS1 (blanc)	$7,9 \times 10^5$	$5,0 \times 10^9$				
		$7,7 \times 10^5$	$5,8 \times 10^{10}$				

Deng <i>et al.</i> (2016)	200/110	ABS (rouge)		$5,6 \times 10^3$		
	220/110			$8,1 \times 10^4$		
	240/110			$2,2 \times 10^5$		
	180/60	PLA (noir)		$3,7 \times 10^3$		
	200/60			$5,3 \times 10^3$		
	220/60			$3,1 \times 10^4$		
Steinle (2016)	240	ABS (jaune)	60 – 90	Moyenne $1,1 \times 10^4$	#/min $2,4 \times 10^8$	#/g $2,4 \times 10^9$
	210	PLA (jaune)	20 – 30	$8,9 \times 10^4$	$2,1 \times 10^9$	$1,7 \times 10^{10}$
	210	PLA (jaune)		$1,7 \times 10^3$		
	210	PLA (jaune)		$3,2 \times 10^3$		
Yi <i>et al.</i> (2016)	230/110	ABS (rouge)	Moyenne 70	Total	#/g	
		(bleu)	79		$5,2 \times 10^{10}$	
		(naturel)	70		$2,8 \times 10^{10}$	
	215	(noir)	45		$6,2 \times 10^{10}$	
		PLA (vrai rouge)	28		$3,8 \times 10^{10}$	
		(bleu océan)	28		$3,9 \times 10^{10}$	
	(bleu transparent)	30	$3,4 \times 10^{10}$			
	(vert militaire)	32	$4,8 \times 10^{10}$			
Floyd <i>et al.</i> (2017)	210/70	ABS	MG (ETG) 47,4 (1,6)		#/g	
		PLA	44,7 (1,5)		$4,2 \times 10^7$	
		PVA	83,0 (1,8)		$0,2 \times 10^7$	
		HIPS	55,9 (1,5)		$1,6 \times 10^9$	
		PCABS	41,7 (1,6)		$0,9 \times 10^7$	
		Nylon	56,1 (1,6)		$1,0 \times 10^8$	
		Bronze-PLA	42,2 (1,6)		$1,9 \times 10^7$	
		PET	41,4 (1,6)		$1,9 \times 10^8$	
			$3,0 \times 10^7$			
Kwon <i>et al.</i> (2017)	230	ABS1	10 – 420	MG (ETG) 20 618 (1,56)	#/min $3,00 \times 10^{10}$	
	240	ABS 2	10 – 420	14 131 (1,46)	$1,83 \times 10^{10}$	
	220	PLA	10 – 420	1 468 (1,07)	$3,18 \times 10^8$	
	190	PVA	10 – 420	1 591 (1,15)	$5,10 \times 10^8$	
	215	Laywood ^{MC}	10 – 420	1 365 (1,07)	$3,53 \times 10^8$	
	265	HIPS	10 – 420	217 925 (1,27)	$3,26 \times 10^{11}$	

	265	Nylon	10 – 420	212 654 (1,27)	$3,13 \times 10^{11}$
Mendes <i>et al.</i> (2017)	230/90	ABS-1a	MG (ETG) 8,8 (1,38)	$2,6 \times 10^4$	$2,22 \times 10^{10}$
	230/90	ABS-1b	15,5 (1,77)	$4,4 \times 10^5$	$3,72 \times 10^{11}$
	230/90	ABS-2	7,9 (1,56)	$9,8 \times 10^4$	$8,40 \times 10^{10}$
	238/90	ABS-3	12,8 (1,45)	$2,8 \times 10^6$	$2,34 \times 10^{11}$
	250/90	ABS-4	10,5 (1,56)	$1,5 \times 10^6$	$1,32 \times 10^{12}$
	200/70	PLA-1		$7,4 \times 10^2$	$6,00 \times 10^8$
	230/70	PLA-2	7,9 (1,53)	$3,7 \times 10^5$	$3,12 \times 10^{11}$
Stabile <i>et al.</i> (2017)	220, 230, 240	PLA	6 – 220	Max $(0,5 - 4,9) \times 10^4$	$(0,7 - 10,0) \times 10^{10}$
	220, 230, 240	PLA1 bois		$(1,5 - 9,3) \times 10^4$	$(0,6 - 2,6) \times 10^{11}$
	230, 240	PLA2 bois		$(7,0 - 9,5) \times 10^5$	$(1,9 - 2,8) \times 10^{12}$
	220, 230, 240	PLA cuivre		$(3,6 - 6,7) \times 10^5$	$(1,4 - 2,0) \times 10^{12}$
	210, 220, 230, 240	PLA bambou		$(0,3 - 9,5) \times 10^5$	$(0,1 - 2,7) \times 10^{12}$
	240	PLA flexible		$2,4 \times 10^4$	$4,2 \times 10^{10}$
	220, 230, 240	Copolyester		$(0,9 - 5,6) \times 10^5$	$(0,2 - 1,6) \times 10^{12}$
	220, 230, 240	Copolyester de carbone		$(1,1 - 4,8) \times 10^5$	$(0,2 - 1,2) \times 10^{12}$
	230, 240	Nylon		$(1,3 - 1,4) \times 10^4$	$(1,4 - 1,6) \times 10^{11}$
	230, 240	Ninjaflex ^{MC}		$(1,8 - 5,8) \times 10^4$	$(0,7 - 1,4) \times 10^{11}$
Stefaniak, Lebouf, Yi <i>et al.</i> (2017b)	230/110	ABS (rouge)	MG 49,9		$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{10}$
	230/110	ABS (bleu)	63,1		$(7,5 \pm 1,0) \times 10^9$
	230/110	ABS (naturel)	53,7		$(1,6 \pm 0,0) \times 10^{10}$
	230/110	ABS (noir)	45,3		$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{10}$
	215	PLA (vrai rouge)	36,4		$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{10}$
	215	PLA (bleu océan)	36,5		$(1,1 \pm 0,7) \times 10^{10}$
	215	PLA (bleu transparent)	37,7		$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{10}$
	215	PLA (vert militaire)	36,1		$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{10}$
Vance <i>et al.</i> (2017)	230-270	Value ABS	14,6 – 680		$1,08 \times 10^{11}$
		Premium ABS	14,6 – 680		$1,25 \times 10^{10}$
		PLA	14,6 – 680		$1,48 \times 10^{10}$
		PLA chargé de bois	14,6 – 680		$1,10 \times 10^8$
		PLA chargé de cuivre	14,6 – 680		$1,58 \times 10^8$

Zhang <i>et al.</i> (2017)	230, 206, 270 210, 215, 230 243	ABS1 PLA1 Nylon	98,6 ± 3,5 16,8 ± 1,5 129,4 ± 3,2		#/g (1,1 ± 0,3) × 10 ¹⁰ (3,4 ± 3,2) × 10 ⁸ (1,8 ± 0,8) × 10 ⁹
Zontek <i>et al.</i> (2017)	180-230 213	PLA ABS	16,3 – 30,5	3,3 × 10 ³ 2 × 10 ⁵ – 3 × 10 ³	
Jeon <i>et al.</i> (2019)	185 200 215 230 245 260 275 290 215 230 245 260 275 290 215 230 245 260 275 290 245 260 275 290	PLA PLA PLA PLA PLA PLA PLA PLA Laywood ^{MC} Laywood ^{MC} Laywood ^{MC} Laywood ^{MC} Laywood ^{MC} Laywood ^{MC} ABS ABS ABS ABS ABS ABS Nylon Nylon Nylon Nylon	10 – 420	MG (ETG) 2,4 × 10 ² (1,06) 3,1 × 10 ² (1,10) 4,3 × 10 ² (1,10) 3,3 × 10 ² (1,22) 1,1 × 10 ³ (1,32) 1,3 × 10 ⁴ (1,41) 3,7 × 10 ⁴ (1,21) 1,1 × 10 ⁵ (1,29) 1,3 × 10 ³ (1,90) 1,5 × 10 ⁴ (1,58) 4,4 × 10 ⁴ (1,47) 9,2 × 10 ⁴ (1,28) 1,8 × 10 ⁵ (1,26) 1,8 × 10 ⁵ (1,25) 6,8 × 10 ² (1,09) 1,5 × 10 ³ (1,31) 9,2 × 10 ³ (1,17) 2,9 × 10 ⁴ (1,23) 5,5 × 10 ⁴ (1,19) 1,5 × 10 ⁵ (1,20) 1,3 × 10 ³ (1,52) 2,9 × 10 ³ (1,95) 2,8 × 10 ⁴ (1,59) 6,1 × 10 ⁴ (1,73)	#/min 7,7 × 10 ⁷ 9,6 × 10 ⁷ 3,4 × 10 ⁸ 3,0 × 10 ⁸ 1,4 × 10 ⁹ 2,5 × 10 ¹⁰ 5,7 × 10 ¹⁰ 1,9 × 10 ¹¹ 2,4 × 10 ⁹ 2,8 × 10 ¹⁰ 7,6 × 10 ¹⁰ 1,5 × 10 ¹¹ 2,8 × 10 ¹¹ 2,8 × 10 ¹¹ 3,0 × 10 ⁸ 3,1 × 10 ⁹ 1,5 × 10 ¹⁰ 4,9 × 10 ¹⁰ 1,0 × 10 ¹¹ 2,4 × 10 ¹¹ 4,1 × 10 ⁹ 9,1 × 10 ⁹ 4,8 × 10 ¹⁰ 1,2 × 10 ¹¹

ANNEXE B

Tableau 8. Synthèse des publications retenues sur les COV émis par des imprimantes 3D de type FDM

	Température (Extrusion / Plateforme) (°C)	Matériau et couleur des filaments	Concentration			Taux d'émission	
			COV _{Totaux}	COV _{Spécifiques}		COV _{Totaux} et COV _{Spécifiques}	
Kim <i>et al.</i> (2015)	250	ABS (rouge)	ppb Moyenne 154,9 Maximum 453,3	Benzène Toluène Éthylbenzène m-, p-xylene	ppb < LD 3,7 ± 5,5 11,5 ± 7,0 < LD		
	210	PLA1		Benzène Toluène Éthylbenzène m-, p-xylene	< LD 16,2 ± 15,3 0,8 ± 0,5 0,8 ± 0,4		
	220	PLA2		Benzène Toluène Éthylbenzène m-, p-xylène	< LD 2,7 ± 3,9 1,2 ± 0,7 1,3 ± 0,8		
Azimi <i>et al.</i> (2016)	200/110	ABS1 (blanc)		Styrène Propylène glycol Hexanal	µg/m ³ 461,0 158,5 135,4	Styrène Propylène glycol Hexanal	µg/min 33,5 3,1 1,9
	200/110	PLA1 (rouge)		Acide acrylique dimère	89,0	Acide acrylique dimère	5,0

	230	PLA2 (blanc)		Palmitate d'isopropyle	79,6	Palmitate d'isopropyle	0,9
				Hexanal	39,7	Hexanal	0,6
				Hexanal	67,4	Hexanal	1,4
				Acide acrylique dimère	53,8	Acide acrylique dimère	3,7
	230/100	ABS2 (bleu)		Toluène	52,9	Toluène	2,4
				Styrène	243,2	Styrène	11,5
				Propylène glycol	186,2	Propylène glycol	7,3
	190/45	PLA1 (rouge)		Hexanal	72,9	Hexanal	0,8
				Hexanal	112,2	Hexanal	3,8
				Acide acrylique dimère	65,6	Acide acrylique dimère	2,8
	240/100	HIPS (noir)		12-Crown-4	62,3	12-Crown-4	3,9
				Styrène	242,3	Styrène	19,6
	230/65	Nylon (semi-transparent)		Éthyl méthyl cétone	134,8	Éthyl méthyl cétone	0,3
	200/65	Laywood ^{MC} (brun)		Caprolactame	3078,3	Caprolactame	182,6
270/110	PC (transparent)		Hexanal	131,5	Caprolactame	2,9	
235/65	PCTPE (semi-transparent)		Caprolactame	1128,6	Hexanal	45,4	
			Propylène glycol	141,6	Caprolactame	3,7	
240/60	T-Glase ^{MC} (rouge)		Caprolactame	4940,0	Propylène glycol	167,9	
				Caprolactame	72,8	Caprolactame	1,5
Steinle <i>et al.</i> (2016)		ABS (jaune)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 520 ± 120	Styrène	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 260	COV _{Totaux}	$\mu\text{g}/\text{min}$ 1
		PLA (jaune)	770 ± 22	Fluoranthène	0,033		
				Pyrène	0,027	COV _{Totaux}	1,6
Floyd <i>et al.</i> (2017)	210/70	ABS	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$ $9,0 \times 10^{-3}$			COV _{Totaux}	$\mu\text{g}/\text{min}$ 63,9 ± 0,5
						Styrène	4,8
						Éthylbenzène	1,6
						Acétophénone	1,6

	PLA	$7,5 \times 10^{-3}$				COV _{Totaux}	50,1 ± 0,3
						Acide acrylique dimère	6,0
						d-Limonène	0,5
						Décane	0,5
	PVA	$8,7 \times 10^{-3}$				COV _{Totaux}	57,9 ± 0,3
						Glycérine	14,2
						Acid acétique	10,8
	HIPS	$7,0 \times 10^{-3}$				Triéthanolamine	3,9
						COV _{Totaux}	46,9 ± 0,5
						Glycérol	5,8
						Styrène	2,6
						Xylène	1,9
	PCABS	$1,0 \times 10^{-2}$				COV _{Totaux}	65,9 ± 0,3
						α-Methylstyrène	21,5
					Styrène	21,2	
					Acétophénone	8,9	
Nylon	$8,0 \times 10^{-2}$				COV _{Totaux}	53,5 ± 0,7	
					Caprolactame	26,1	
					Heptane	1,2	
					Glycérine	3,8	
Bronze-PLA	$1,1 \times 10^{-2}$				COV _{Totaux}	69,6 ± 0,5	
					Acide acrylique dimère	11,0	
					Acide crotonique	1,6	
					Acide tartronique	0,3	
PET	$8,1 \times 10^{-2}$				COV _{Totaux}	55,0 ± 0,5	
					d-Limonène	0,8	
					Benzaldéhyde	0,7	
					Cyclotrisiloxane	0,6	
Stefaniak, Lebouf, Yi et al. (2017b)	ABS (rouge)			Isopropanol Éthanol	µg/m ³ 108,1 39,9	µg/h COV _{Totaux} 2 383 ± 357	

		ABS (bleu)		Acétone Isopropanol Éthanol	31,5 47,7 67,2	2 385 ± 82
		ABS (naturel)		Acétone Isopropanol Éthanol	62,4 ± 12,0 87,2 ± 83,8 57,3 ± 32,4	3 552 ± 549
		ABS (noir)		Acétone Isopropanol Éthanol	15 ± 7,9 213,0 63,1	1 085 ± 217
		PLA (vrai rouge)		Acétone Isopropanol Éthanol	45,3 ± 2,3 552,3 ± 67 103,3 ± 5,6	< LD
		PLA (bleu océan)		Acétone Isopropanol Éthanol	27,0 ± 18,7 278,3 ± 3,4 55,5 ± 29,1	< LD
		PLA (bleu transparent)		Acétone Isopropanol Éthanol	7,2 ± 2,7 99,4 ± 45 73	131 ± 37
		PLA (vert militaire)		Acétone Isopropanol Éthanol Acétone	3,5 ± 0,9 1 582,5 85,0 ± 79,1 31,8 ± 1,0	< LD
Vance <i>et al.</i> (2017)	230 – 270	PLA	ppm 0,83 ± 0,01	CO	ppm 0,69 ± 0,01	

ANNEXE C

Tableau 9. Synthèse des publications retenues sur les PUF et les COV émis par des imprimantes 3D de technologies autres que la FDM

	Technologie	Matériaux de filaments	Taille des particules	Concentration maximale	Taux d'émission #/min
Afshar-Mohajer <i>et al.</i> (2015)	Projection de Liant	Poudre composite zp@150 Solution liante zb@60 Lien de couleur zbond@90	PM _{1.0} PM _{2.5} PM ₁₀	Particules mg/m ³ 680 800 1 100 Isobutylène mg/m ³ 1 725	0,7 – 1,3 × 10 ⁴
Damanhuri <i>et al.</i> (2019)	Frittage laser sélectif (SLS)	Poudre de nylon polyamide (PA12)		Formaldéhyde ppm 0,05 COV _{Totaux} ppm 1,7	
Väisänen <i>et al.</i> (2019)	Extrusion de matière	EasyWood ZMorph Filament carbone ABSpro EasyWood ZMorph Filament carbone ABSpro		COV _{Totaux} µg/m ³ 322 194 338 Particules #/cm ³ 31 930 3 570 102 200	
	Photopolymérisation	Cire Varseo Formlabs Grey & Castable Cire Varseo Formlabs Grey & Castable		COV _{Totaux} µg/cm ³ 427 176 Particules #/cm ³ 13 510	

	Fusion de Lit de Poudre	Polyamide 2200		2 150 COV _{Totaux} µg/m ³	
	Jet de matière	VisiJet M2R-CL		129 Particules #/cm ³	
	Multi Jet Fusion	Polyamide 12		22 300 COV _{Totaux} µg/cm ³	
				2 872 Particules #/cm ³	
				1 090 COV _{Totaux} µg/cm ³	
				1 151 Particules #/cm ³	
				1 150	
Stefaniak, Bowers, <i>et al.</i> (2019b)	Photopolymérisation		nm	#/g	
		Form Labs	41,3 ± 1,7	(1,3 ± 0,2) × 10 ¹⁰	
		Alchemy Universal	41,1 ± 1,8	(7,6 ± 0,9) × 10 ⁹	
		XYZPrinting	45,1 ± 1,6	(2,1 ± 0,9) × 10 ¹⁰	
		Spot HT	15,3 ± 1,4	(4,0 ± 1,2) × 10 ¹⁰	
		Form Labs	28,8 ± 1,5	(1,1 ± 0,3) × 10 ¹⁰	

ANNEXE D

Tableau 10. Concentration des COV spécifiques communs aux différentes couleurs d'ABS ou de PLA (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) - Tirée de (Stefaniak, Lebouf, Yi *et al.*, 2017b)

COV	ABS				PLA			
	Naturel	Bleu	Rouge	Noir	Rouge	Vert	Bleu opaque	Bleu transparent
Acétaldéhyde	16,3 ± 10,1	13,7 ± 8,5	7,7 ± 0,4	11,1 ± 2,2	3,6 ± 1,4	5,5 ± 3,7	5,0 ± 2,0	5,0 ± 0,6
Éthanol	57,3 ± 32,4	67,2	39,9	63,1	103,3 ± 5,6	85,0 ± 79,1	55,5 ± 22,1	73,0 ± 77,1
Acétonitrile					5,4 ± 1,9	0,4	0,4 ± 0,2	1,0 ± 1,3
Acétone	15,0 ± 7,9	62,4 ± 12,0	31,5	45,3 ± 2,3	27,0 ± 18,7	31,8 ± 1,0	7,2 ± 2,7	3,5 ± 0,9
Isopropanol	87,2 ± 83,8	47,7	108,1	213,0	552,3 ± 67	1582,8	278,3 ± 3,4	99,4 ± 44,6
n-Hexane					0,2	1,3	0,3	1,9 ± 2,0
Chloroforme					1,0	0,3	0,6	0,7 ± 0,5
m,p-Xylène	0,2	3,1 ± 2,1	3,0	1,8				
Styrène	252 ± 128	212,1 ± 9,9	237,1 ± 63	100,5 ± 12				