

Use of marble waste for application as a load of PLA filaments for application in 3D printing

Utilização do resíduo de mármore para aplicação como carga de filamentos de PLA visando aplicação na impressão 3D

Article Info:

Article history: Received 2023-12-12 / Accepted 2024-01-04 / Available online 2024-01-04

doi: 10.18540/jcecv110iss1pp17140



Vicente Castilho Rozado Siqueira

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-1483-6822>

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: vicentecastilho@ufrj.br

Mariana Barbosa Mendes de Sousa

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-4205-8485>

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: marianabms58@gmail.com

Julianna dos Santos da Silva Ferreira

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-3533-5037>

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: ferreirajuliannasantos@gmail.com

Eric Ribeiro da Cunha

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-0478-8194>

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: ericcunha@ufrj.br

João Victor Nicolini

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2690-9533>

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: jvnicolini@ufrj.br

Simone Pereira Taguchi Borges

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7192-0950>

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: simoneptb@hotmail.com.br

Resumo

Este estudo busca o desenvolvimento de compósito com o uso de pó de mármore como carga em poli-ácido láctico (PLA), visando aplicação como filamento para impressão 3D. A rocha de mármore foi moída em moinho de alta energia, e sua distribuição de tamanho definida em ensaio de Espalhamento de Luz Dinâmico. O compósito PLA/mármore foi sintetizado com solvente orgânico, obtendo um filme homogêneo e com boa dispersão, com potencial de obtenção de filamentos com melhores propriedades mecânicas, mitigando os impactos ambientais. O resíduo de mármore apresentou tamanho de partícula de 1-22 μm , fases cristalinas de carbonato de magnésio e cálcio, mostrando que o compósito tem potencial para produção de filamentos para manufatura aditiva.

Palavras-chave: Resíduo de mármore. Compósito. PLA. Filamento. Impressão 3D.

Abstract

The research aims to develop a composite using marble waste as a filler in poly-lactic acid (PLA), for application as a 3D printing filament. The marble residue was ground in a high-energy mill, and

its size distribution was characterized in a Dynamic Light Scattering test. The PLA/marble composite was synthesized with dichloromethane solvent, obtaining a homogeneous film with good dispersion, with the potential to obtain a filament with better mechanical properties, mitigating environmental impacts. The marble residue had a particle size of 1-22 μm , crystalline phases of magnesium and calcium carbonate, showing the composite has the potential to produce filaments for additive manufacturing.

Keywords: Marble residue. Composite. PLA. Filament. 3D printing.

1. Introdução

A produção industrial demanda uma quantidade considerável de energia, gerando quantidades alarmantes de resíduos e emissões prejudiciais ao meio ambiente. É imprescindível reduzir esses níveis de poluição e reverter os efeitos das mudanças climáticas. Nesse sentido, as tecnologias de Manufatura Aditiva (MA), que incluem impressão 3D, digitalização 3D e software personalizado e autônomo - surgem como uma alternativa mais sustentável em vários aspectos, em comparação aos métodos convencionais de produção (JAVAID et al., 2021, apud FORD et al., 2016). Com o objetivo de produzir uma ampla variedade de produtos, as indústrias têm procurado se adaptar às tecnologias de impressão 3D por meio de pesquisa e desenvolvimento. A adoção dessas tecnologias de manufatura aditiva pode ser uma importante contribuição para promover a sustentabilidade globalmente, uma vez que possibilitam a minimização de resíduos e a reutilização e reciclagem de materiais (JAVAID et al., 2021, apud MANI et al., 2014, SREENIVASAN et al., 2010).

Para reduzir o desperdício de matérias-primas, eletricidade, papel, combustível para embalagens e outros recursos, é necessário adotar a produção sustentável, uma abordagem inovadora que apresenta oportunidades para reduzir resíduos. Essa prática ajuda a diminuir a quantidade de resíduos por meio da reciclagem de materiais e permite que as indústrias reduzam o número de máquinas necessárias em instalações de alta produção em grande escala, utilizando a manufatura aditiva. Além disso, o uso de gabaritos e acessórios também pode ser minimizado. Nos próximos anos, um modelo de produção sustentável será capaz de enfrentar todos os desafios ambientais, sendo essencial que as indústrias produzam bens com a menor quantidade possível de energia e recursos (JAVAID et al., 2021, apud XIONG, YI, 2022).

No processo tradicional, o transporte de matérias-primas para a fábrica e dos produtos acabados para os locais de montagem requer grande quantidade de energia e uso de sistemas de transporte, que acabam gerando poluição do ar. Embora a manufatura aditiva ainda dependa em grande parte de combustíveis fósseis, é inegável que esse método apresenta um impacto ambiental positivo significativo (JAVAID et al., 2021, apud YUSUF et al., 2019, GHAFFAR et al., 2018). Embora a impressão 3D não seja a solução para todos os problemas, ela pode reduzir significativamente o número de etapas na cadeia de suprimentos, permitindo a produção local sob demanda de uma ampla variedade de componentes. A utilização da impressão 3D pode minimizar ou até mesmo eliminar diversas desvantagens ambientais associadas à fabricação convencional.

A busca por produtos fabricados com menor teor de resíduos, baixo custo e com rapidez na confecção tem impulsionado o avanço da impressão 3D. Um dos métodos de impressão 3D é o FDM (*Fused Deposition Modeling*) em que normalmente é utilizado filamentos poliméricos como PLA (poli (ácido lático), ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), PA 6 e PA 6.6 (poliamida) e PP (polipropileno), dentre outros, para desenvolver peças de diversos formatos e tamanhos (FERNANDES, 2022). Esse método fabrica o protótipo por meio da deposição de camadas alternadas de um determinado filamento fluido, anteriormente aquecido, sobre uma mesa, também aquecida, que solidifica instantaneamente (FERREIRA, 2020).

Dos filamentos mais comuns utilizados na impressão 3D é o PLA, sendo comum encontrá-lo na forma de compósito ao ser incorporado alguma carga, por ele apresentar baixa resistência mecânica, como a resistência ao impacto e alongamento até a ruptura (SANTANA; ALVES;

NETTO, et al., 2018), além da diminuição da rugosidade (CONCEIÇÃO; RIBEIRO; THIRÉ, 2019).

O PLA é um polímero termoplástico biodegradável recomendável para a impressão 3D por apresentar alta fluidez, baixa contração durante a extrusão, facilitando a impressão e também pode ser projetado em inúmeras cores (SIMÕES, 2009). Em relação a sua composição estrutural dispõe como unidade repetitiva o ácido láctico, conforme mostra a Figura 1, que é polimerizado por meio da rota de condensação direta, gerando um polímero de baixo peso molecular, e a rota pela abertura do anel lactídeo (HORBAN; SILVA; MAYDL, et. al., 2017).

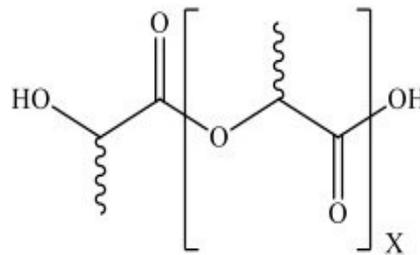


Figura 1 - Unidade repetitiva do PLA.

Esses filamentos utilizados para a criação de produtos na manufatura aditiva são encontrados nas diversas formas, no entanto, os a base de materiais compósitos tem sido amplamente estudada recentemente, onde são incorporadas cargas minerais, dentre outras, em matriz polimérica, melhorando suas propriedades mecânicas (SPOHR; SÁNCHEZ; MARQUES, 2021). Uma carga mineral que pode ser utilizada em compósito de PLA é o pó fino de mármore, oriundo dos resíduos gerados na etapa de beneficiamento de rochas ornamentais (CONCEIÇÃO, 2014).

Vale ressaltar que o Brasil é um dos maiores exportadores de rochas ornamentais, por conseguinte, possui uma alta demanda de geração de resíduos (RIBEIRO, 2014). Sendo assim, a destinação dessa grande quantidade de resíduo não é totalmente controlada e uma parte é levada a destinos que prejudicam o meio ambiente. Podem ser levados de forma incorreta para lagos, córregos, reservatórios naturais e rios, além dele na forma seca não é biodegradável e na forma de pó pode provocar danos à saúde (MANHÃES; HOLANDA, 2008).

O mármore é encontrado na forma das composições carbonáticas com maior quantidade de óxido de cálcio, unido com impurezas em pequena porcentagem. Essas impurezas podem ser o óxido de magnésio, dióxido de silício, óxido de alumínio, e outros. Além disso, o mármore pode ser encontrado em diferentes cores (rósea, branca, bege, marrom e escuras), dependendo das impurezas que nele contém (ALMEIDA, 2014).

Para a obtenção dos filamentos compósitos, é desejável a obtenção de cargas com granulometrias finas, preferencialmente na escala nanométrica. Quando um material é reduzido para a escala nanométrica, suas características geralmente diferem do material a granel, ou seja, tamanhos maiores. Em alguns casos, as características permanecem as mesmas quando há uma redução no tamanho do material, mas quando este é continuamente reduzido abaixo de 1000 nm, ocorrem mudanças significativas em suas propriedades. Em nanoescala, as propriedades físicas e químicas apresentam diferenças e aprimoramentos em relação ao material a granel, devido ao aumento da área de superfície disponível para interação (OKOYE; ARHEWOH; OKHAMAFE, 2022).

A síntese de nanopartículas geralmente envolve métodos físicos para alcançar a escala nanométrica. Esses métodos utilizam pressão mecânica, energia térmica, energia elétrica ou radiações de alta energia para gerar nanopartículas (OKOYE; ARHEWOH; OKHAMAFE, 2022). No entanto, esses processos físicos são menos econômicos devido aos inúmeros resíduos produzidos durante a síntese. Alguns métodos comuns são a moagem de bolas de alta energia, a eletropulverização, a ablação a laser, a condensação de gás inerte, a mistura de fusão e a pirólise a laser (OKOYE; ARHEWOH; OKHAMAFE, 2022, apud AUGUSTINE; HASAN, 2020).

Durante o processo físico de moagem de bolas de alta energia, ocorre uma transferência de energia cinética das esferas em movimento para o material moído, provocando a separação das ligações químicas e a quebra dos materiais em partículas menores com superfícies recém-criadas. Esse processo também pode ser considerado uma síntese mecanoquímica, devido às condições de temperatura e pressão extremas (DUDINA; BOKHONOV, 2022).

Tanto as propriedades físicas quanto as químicas dos materiais de grão fino dependem de seu tamanho de partícula característico, e o controle sobre a estrutura interna das partículas formadas pela moagem de bolas de alta energia é essencial para a aplicação final do pó (DUDINA; BOKHONOV, 2022).

A presente pesquisa tem como objetivo desenvolver um filme compósito de PLA/mármore visando a obtenção posterior de um filamento por extrusão e sua aplicação na impressão 3D. O tamanho de partícula do resíduo de mármore deve ser compatível para produção de filamentos para impressão 3D. Para tal, foi realizada a moagem do resíduo de mármore em moinho de alta energia, e o pó obtido foi caracterizado por Espalhamento de Luz Dinâmico para determinar a distribuição de tamanho, por Picnometria para determinar a massa específica real e Difração de raios X (DRX) para determinar as fases cristalinas. Após moagem e caracterização do pó de mármore, foi obtido o filme compósito com PLA, empregando uma rota química de mistura do pó de mármore e PLA com solvente diclorometano.

2. Materiais e Métodos

A metodologia utilizada neste trabalho está descrita pela Figura 2. O resíduo de mármore branco foi obtido da Marmoraria Seropédica- RJ, originado de corte de placa comercial utilizado para confecção de artefatos.

O resíduo foi triturado com cadinho e pistão de aço, obtendo partículas de aproximadamente 1 mm. O pó obtido foi moído em moinho de bolas de alta energia (P100 da Retsch) com copo de aço endurecido com capacidade de 150 mL. Foram utilizados 60g de pó de resíduo de mármore para cada moagem, que foi realizada em três condições diferentes: tempos de 3, 6 e 12 minutos com velocidade de 400 rpm.

A determinação da distribuição de tamanho é importante para avaliar o tamanho das partículas após o resíduo de mármore ser processado pelo moinho de bolas de alta energia. Foram empregados dois analisadores de tamanho de partículas para a realização dos testes: Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) e Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments). Na Mastersizer 2000 as partículas de mármore passaram por um ultrassom para dispersar o pó que porventura estiver aglomerado (AMARAL, 2019, apud SOCHAN et al., 2012), e em seguida por meio da difração de raios laser é medido os diferentes tamanhos das partículas, numa faixa de 0,1 a 1000 microns (WAGNER; ARANHA, 2007).

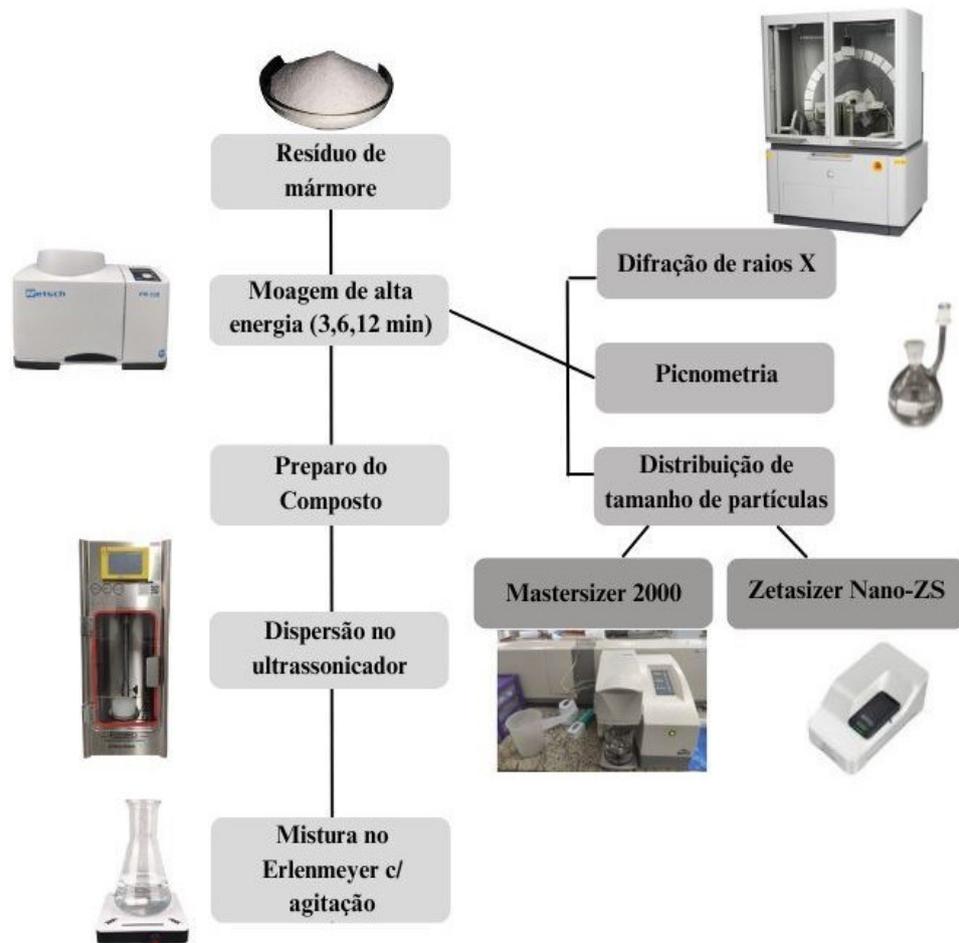


Figura 2 - Fluxograma experimental para obtenção do compósito PLA/mármore.

O ensaio realizado no Zetasizer Nano-ZS mostra as flutuações de intensidade da luz espalhada em que um determinado ângulo as partículas são dispersas em solução aquosa e realizam movimento Browniano. Enquanto isso um laser as ilumina espalhando luz, que ao entrar em contato com as partículas, as mesmas espalham a luz em todas as direções (ARAÚJO; VIEIRA; FIGUEIREDO, et al., 2019, apud NOMOURA et al., 2013). Dependendo da intensidade desse espalhamento, se mede o tamanho das partículas. Quanto maior a granulometria, mais se dispersam em maior intensidade entre os ângulos menores. Já as partículas menores se espalham em menor intensidade nos ângulos maiores (ARAÚJO; VIEIRA; FIGUEIREDO, et al., 2019, apud BHATTACHARJEE, 2016).

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas do pó de resíduo de mármore, por meio da identificação dos parâmetros de rede e a fração volumétrica. No difratograma, as posições dos picos de difração, o tamanho e a geometria da célula unitária, e a intensidade dos picos pode-se determinar o arranjo dos átomos (LOPES, 2018, apud CULLITY, 2002).

As fases cristalinas do pó do resíduo de mármore foram identificadas por difratometria de raios X (DRX), em difratômetro (Panalytical, modelo Empire) com tubo de cobre, $2\theta=5-80^\circ$ e passo angular 0.002. Os picos foram identificados por comparação com as fichas JCPDS, utilizando o programa XPert High Score Plus, e para o tratamento dos dados foi utilizado o OringPro 8.

A análise de picnometria foi realizada no pó de mármore para identificar sua massa específica, utilizando um picnômetro de volume de 25 ml. O picnômetro foi preenchido com água destilada e sua massa medida. Foi acrescentado 0,3092 gramas de mármore ao picnômetro vazio, e pesado novamente. E por fim pesado o mesmo após acrescentar água. A partir das medidas de massa do mármore com a massa do picnômetro vazio (P1), picnômetro vazio mais a massa da amostra (P2),

picnômetro vazio mais a massa da amostra e água (P3), picnômetro vazio mais água (P4) foi possível calcular a massa específica do pó de mármore usando a (Equação 1).

$$\delta t = \frac{P_2 - P_1}{(P_4 - P_1) - (P_3 - P_2)} \quad (1)$$

Para o preparo do filme compósito PLA/mármore foi utilizado PLA puro e solvente diclorometano puro (Synth). Foi adicionado 2% em massa/massa de resíduo de mármore a 20 gramas de *pelletes* de PLA (3DLAB). Em seguida, 0,4 gramas de resíduo de mármore foram misturados com 10 ml de diclorometano em um ultrasonicador (Ecosonics Ultronique Q750) com 750 watts e 30% de potência por um minuto. Por fim, em um erlenmeyer de 250 ml foi adicionado mais 140 ml de diclorometano juntamente com 19,6 gramas de *pelltes* de PLA. Foi realizado agitação magnética por duas horas, com erlenmeyer tampado com um vidro de relógio. Após a agitação, 10 ml da solução foi inserida em placas de petri de vidro, e deixadas secar por 48 horas. Após secas realizou três medidas do diâmetro e da espessura dos compósitos utilizando paquímetro, e calculou a média e desvio padrão das dimensões das amostras. Foi calculado a porcentagem de retração das amostras.

3. Resultados e Discussões

A Figura 3 apresenta pó de mármore obtido por meio da moagem de alta energia em diferentes tempos. É possível observar um pó branco muito fino, com aparência de talco para as três condições.

A distribuição de tamanho do pó de mármore obtida de acordo com o ensaio empregando o equipamento Mastersizer 2000 mostrou que os pós tiveram uma distribuição granulométrica semelhante para os tempos de 3, 6 e 12 minutos de moagem, de acordo com a Figura 4. A maior porcentagem do pó ficou compreendida em tamanhos de 13 a 22 μm e uma tendência de curva bimodal em aproximadamente 0,8 μm . Ao ser analisada a distribuição de tamanho do pó com o equipamento Zetasizer Nano-ZS, foi observado que as partículas atingiram diâmetros hidrodinâmicos entre 1 e 2 μm , que são equivalentes entre 2000 e 1000 nm, conforme Figura 5. Logo, observam-se diferenças quando se compara os resultados empregando os dois equipamentos. Isso se deve ao range de trabalho dos equipamentos.



Figura 3 - Resíduo de mármore processado por 3, 6 e 12 minutos no moinho de bolas de alta energia.

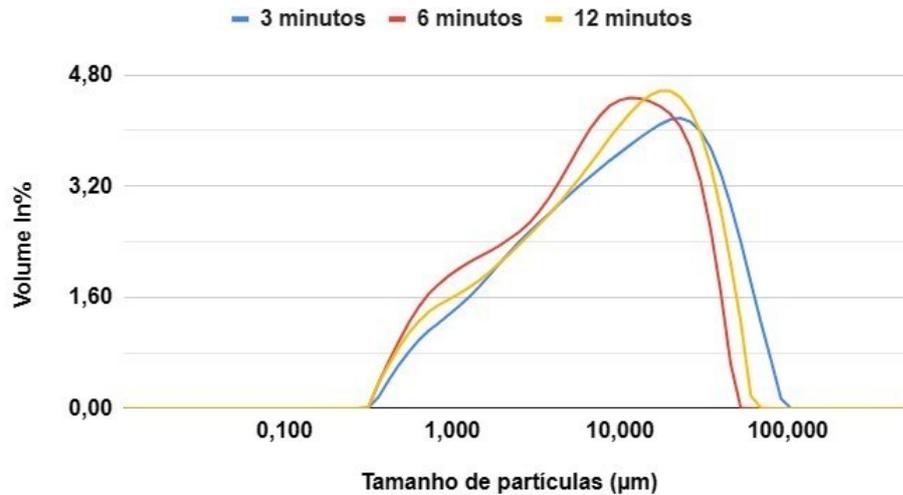


Figura 4 - Tamanho hidrodinâmico de partícula obtida por ensaio de Malvern, do resíduo de mármore moído por 3, 6, 12 minutos em moinho de bolas de alta energia.

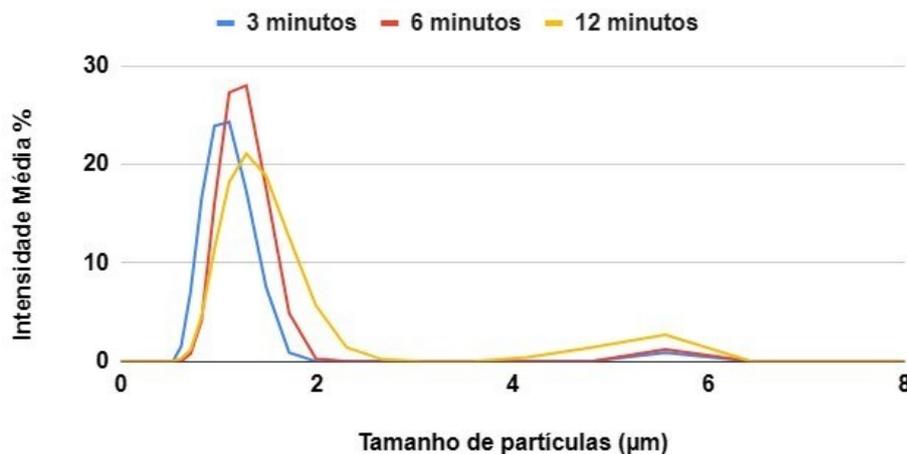


Figura 5 - Tamanho hidrodinâmico de partícula, obtido por ensaio de DLS, do resíduo de mármore moído por 3, 6, 12 minutos em moinho de bolas de alta energia.

Com Mastersizer 2000, não é possível medir partículas de diâmetro nanométrico, dado que o range de trabalho está compreendido entre 0,02 e 2000 µm. Além disso, a etapa de desaglomeração do pó é realizada por ultrassom, que pode ser um limitante do ensaio. Já com o Zetasizer Nano-ZS, a faixa de trabalho está compreendida entre 0,3 nm e 10 µm.

Comparando o tamanho das partículas com o tempo de moagem, o esperado seria a diminuição do tamanho, principalmente quando se analisa os resultados da Figura 5, realizados no Zetasizer Nano-ZS. No entanto, houve um aumento da granulometria de acordo com o aumento do tempo de moagem, como também observado pelo trabalho de Soares, Guzzo (2019) e Torres, Schaeffer (2010). Segundo os autores, à medida que se aumenta o tempo de moagem ocorre a aglomeração das partículas, pois a capacidade de aceitar cada vez mais a deformação plástica diminui. Além disso, dada a alta energia associada ao tamanho das partículas, a medida que aumenta o tempo, estas tendem a se aglomerar. A Tabela 1 apresenta o tamanho médio obtido nos ensaios de determinação do tamanho das partículas.

Para uma partícula ser considerada nanométrica ela deve apresentar um tamanho em torno de 100 nm (ou 0,1 µm) e propriedades diferentes de seu material na macroescala (HOLTZ,2009). Com a moagem do resíduo de mármore nos tempos de 3, 6 e 12 minutos em moinho de alta energia não

foi possível alcançar escala nanométrica, embora estivesse muito próxima dela. Porém foi obtido granulometria suficiente para produzir o filamento utilizado para a impressora 3D (< 1,75 mm), assim como compatível ao bico mais empregado em impressoras 3D (< 0,5 mm).

Tabela 1 - Comparação do tamanho médio do pó de mármore em 3, 6, 12 minutos em moinho de bolas de alta energia.

Tempo de moagem (min.)	Tamanho hidrodinâmico das partículas (µm)	
	Mastersizer 2000	Zetasizer Nano-ZS
3	22,00	0,07
6	13,00	0,18
12	19,00	0,10

A Figura 6 apresenta o difratograma de Raios X do pó de mármore antes da moagem. Observa-se majoritariamente a fase cristalina do carbonato de cálcio e magnésio, de acordo com os picos apresentados. O carbonato de cálcio e magnésio ou dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é a fase comumente encontrado em vários tipos de mármore, como também descrito por Almeida (2014).

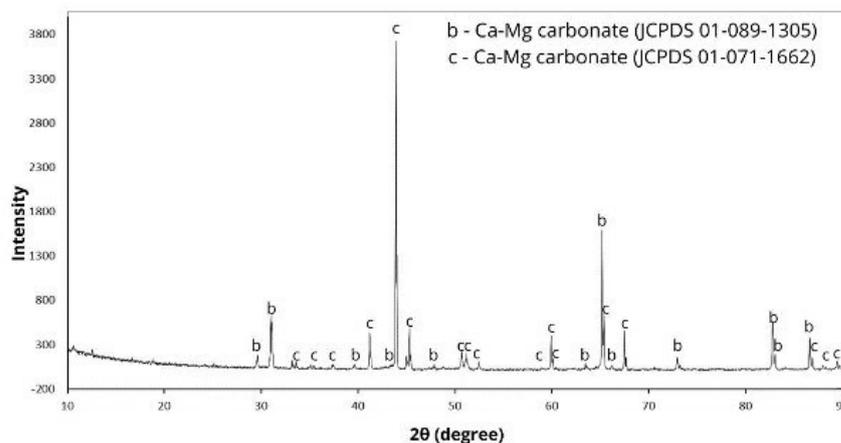


Figura 6 - Difratograma de raios X do resíduo de mármore.

A massa específica real obtida por picnometria do pó de mármore branco foi de 2,59 g/cm³, próxima a 2,65 g/cm³ obtida por Bauer (2008). A massa específica do PLA é de 1,24 g/cm³ (SANTANA et al., 2018). Constata-se que a massa específica do mármore é aproximadamente o dobro do PLA, e isso pode impactar na sedimentação durante a preparação do compósito. Para evitar a heterogeneidade composicional no compósito, alguns parâmetros devem ser observados na etapa de mistura, como o tipo de solvente, o tempo, dentre outros fatores.

A quantidade de solução preparada para o filme compósito possibilitou a utilização de quatro placas de petri de 115 mm e cinco placas de 120 mm, conforme Figura 7. Os filmes apresentaram aparência homogênea tanto na parte superior, quanto na inferior, com pequeno acúmulo de PLA nas bordas, como efeito de superfície do recipiente. Ao manusear o filme percebe-se que o filme se comporta de forma flexível. Sendo assim o compósito de PLA/mármore obtido a partir da solubilização com o solvente diclorometano apresenta boa homogeneidade e flexibilidade, com boa dispersão das partículas de mármore, sendo material promissor para posterior obtenção de filamento por extrusão visando o emprego na impressão 3D.

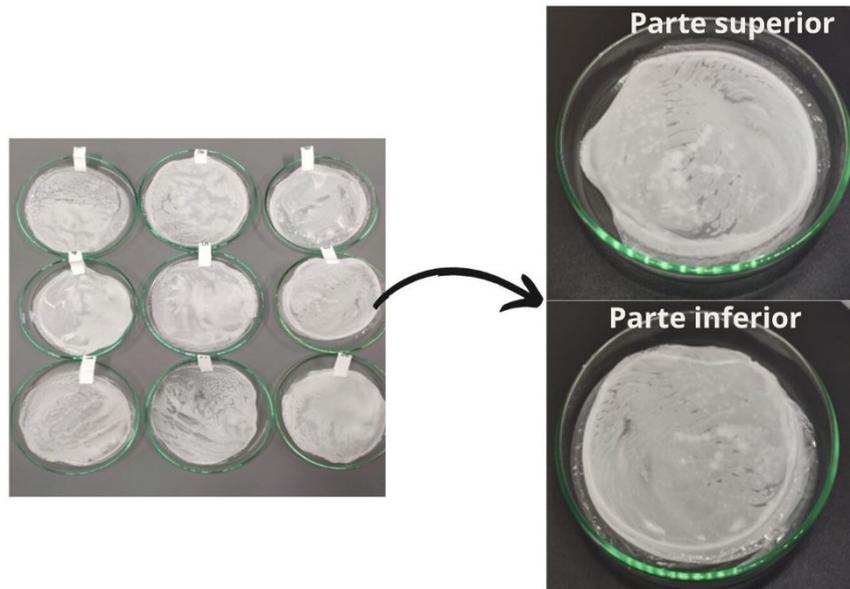


Figura 7 - Filmes do compósito PLA/mármore.

Após 48 horas da moldagem os filmes estavam completamente secos. O diâmetro médio dos filmes moldados nas placas de petri de 115 mm foi de 105 ± 1 mm, obtendo uma retração de 9%, e a espessura média foi $5 \pm 0,2$ mm. Para as placas de petri de 120 mm, o diâmetro e espessura média foram respectivamente 111 ± 2 mm e $6 \pm 0,2$ mm, e a porcentagem de retração foi de 7,5%. A retração menor que 10% não apresenta problema estrutural para o compósito, e não acontecerá no processo de obtenção do filamento por extrusão, pois todo o solvente não fará parte de sua composição.

4. Conclusão

A moagem em moinho de alta energia possibilitou a obtenção de pó de resíduo mármore com distribuição granulométrica do diâmetro hidrodinâmico compreendida entre 1 e 2 μm , muito próxima à escala nanométrica. Foram observados que tempos menores de moagem apresentaram tamanhos menores das partículas de mármore, possivelmente devido à alta energia superficial associada ao processo que contribui para a aglomeração das partículas. Este pó tem potencial de ser empregado como carga para o PLA, formando um compósito com propriedades mecânicas possivelmente melhores do que quando comparado ao polímero puro.

Os compósitos de PLA/mármore obtidos foram homogêneos e flexíveis, e apresenta potencial para ser utilizado para obtenção de filamento para impressão 3D.

A utilização de pó de mármore para obtenção de compósito a base de PLA se mostrou uma alternativa para agregar valor ao polímero e minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte dos resíduos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro (Processo 406419/2021-3), a FAPERJ pela bolsa de Iniciação Científica (processo 204.325/2022) e ao Programa Institucional de Bolsas de extensão (BIEXT) da UFRRJ.

Referências

- ALMEIDA, Thiago. (2014). *Reaproveitamento de resíduos de pó de mármore e chamote na produção de material cerâmico para isolamento térmico*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Rio de Janeiro, p.87. Disponível em: completa.pdf (uenf.br). Acesso em: Janeiro de 2023.
- ARAÚJO, D., VIEIRA, Genival., FIGUEIREDO, Ana, et. al. (2007). *Importância da técnica de dispersão de luz dinâmica para a determinação de tamanho de partícula*. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências (CONAPESC). P. 6. Disponível em: TRABALHO_EV126_MD4_SA6_ID2373_01082019121918.pdf (editorarealize.com.br). Acesso em: Abril, 2023.
- AUGUSTINE, Robin. HASAN, Anwarul. (2020). *Multimodal applications of phytonanoparticles. Micro And Nano Technologies*, Doha, Qatar, n. 11, p. 195-219, jul.
- BAUER, Luiz Alfredo Falcão. (2008). *Materiais de Construção*, vol. 1. Ed. Rio de Janeiro: LTC.
- CONCEIÇÃO, M. (2014). *Compósito de resíduos de rochas ornamentais com polietileno para produção de papel sintético*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. p.76. Disponível em: file (ufrj.br). Acesso em: Março de 2023.
- DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL EM SOLOS. *Determinação da densidade real dos solos pelo método do picnômetro* [s.l: s.n.]. Disponível em:<<http://www.lagetec.ufc.br/wp-content/uploads/2017/07/Determina%C3%A7%C3%A3o-da-densidade-real-em-solos1.pdf>>. Acesso em: Abril de 2023
- DUDINA, D V.; BOKHONOV, B. (2022). *Materials Development Using High-Energy Ball Milling: a review dedicated to the memory of m.a. korchagin*. Journal Of Composites Science, [S.L.], v. 6, n. 7, p. 188. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/jcs6070188>
- FERNANDES, T. (2022). *Avaliação das propriedades mecânicas e dimensionais de diferentes polímeros processados pelo método FDM*. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, p. 105. Disponível:https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/237782/TCC_Materiais_UFSC_BNU_Thais_Furtado_Fernandes.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: Março de 2023.
- FORD, S.; DESPEISSE. (2016). M. *Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges*. Journal of Cleaner Production, v. 137, n. 1, p. 1573–1587, nov..
- GHAFFAR, S. H.; CORKER. (2018). J.; FAN, M. *Additive manufacturing technology and its implementation in construction as an eco-innovative solution*. Automation in Construction, v. 93, p. 1–11, set.
- HOLTZ, R. (2009). *Desenvolvimento, caracterização e mecanismos de ação de nanopartículas para uso em terapias químicas (quimioterapia)*. Doutorado. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. p. 34. Disponível em: Microsoft Word - Monografia LQES - Raphael Holtz.doc (unicamp.br). Acesso em: Abril de 2023.
- JAVAID, M., et al. (2021). *Role of additive manufacturing applications towards environmental sustainability*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, v. 6, n. 2, p. 312–322, 9 jul. 2021.
- JIANG, J., XIONG, Y., ZHANG, Z. et al. *Machine learning integrated design for additive manufacturing*. J Intell Manuf 33, p.1073-1086. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10845-020-01715-6>. Acesso em: Abril de 2022.
- Linha Zetasizer Advance Instrumentos de medição de potencial Zeta. *Malvern Panalytical*. Disponível em:<<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-advance-range>>. Acesso em: 26 abr. 2023.

- LOPES, T. (2018). *Uso de Difractometria de Raios-X na Quantificação da Fração Volumétrica de Fases em Aço-inoxidável Supermartensítico*. Relatório final (o Programa PBITI/CNPq/FEI), Centro Universitário Fei. São Bernardo do Campo, p. 50. Disponível em: <https://fei.edu.br/~rodrigmagn/mestrado/2018/RFTAL.pdf>. Acesso em: Abril de 2023.
- Manhães, J. P. V. T., Holanda, J. N. F. (2008). *Caracterização e classificação de resíduo sólido “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais*. Química Nova, v.31, p.1301-1304.
- MANI, M., LYONS, K. W., GUPTA, S. K. (2014). *Sustainability Characterization for Additive Manufacturing*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, v. 119, p. 419, out.
- MOHD Y., CUTLER; GAO. (2019). *Review: The Impact of Metal Additive Manufacturing on the Aerospace Industry*. Metals, v. 9, n. 12, p. 1286, 29 nov.
- OKOYE, U. C., ARHEWOH, M., OKHAMAFE, (2022). Augustine Ohisamaiye. *Synthesis, Characterization, and Applications of Nanoparticles*. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, Nigéria, v. 77, n. 3, p. 14-20, dez.
- SANTANA, L. et al. (2018). *Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica*. Matéria (Rio de Janeiro), v. 23, n. 4, 6 dez.
- SIMÃO, G. (2022). *Desenvolvimento de nanocompósito de poliácido láctico reforçado com nanopartículas de casca de ovo*. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p.71.
- SINDIANA, J. (2015). *Nanofibras poliméricas à base de poli (ácido láctico) passíveis de modificação via Click Chemistry*. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. p. 87. Disponível em: 000976994.pdf (ufrgs.br). Acesso em: Abril de 2023.
- SOARES, B.R., GUZZO, P.L. (2019). *Moagem ultrafina de quartzo natural em moinhos de alta energia: um estudo comparativo*. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Minas Gerais. p.8. Disponível em: SOARES, B.R., GUZZO, P.L. - MOAGEM ULTRAFINA DE QUARTZO NATURAL EM MOINHOS DE ALTA ENERGIA UM ESTUDO COMPARATIVO.pdf (entmme.org). Acesso em: Abril de 2023.
- SPOHR, D., SÁNCHEZ, F., MARQUES, A., (2021.). *Estudo da viabilidade de fabricação de filamento compósito sustentável para impressão 3D a partir de uma matriz PLA reforçada com resíduos de fibras de madeira*. Mix Sustentável. Florianópolis, v.7, n.4, p.115-126, set. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.29183/2447-3073.MIX2021.v7.n4.115-126>. Acesso em: Março de 2023.
- SREENIVASAN, R., GOEL, A., BOURELL, D. L. (2010). *Sustainability issues in laser-based additive manufacturing*. Physics Procedia, v. 5, p. 81–90.
- TORRES, C.S., SHAEFFER, L. (2010). *Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni*. Revista Matéria. Porto Alegre., v. 15, n. 1, p. 88-95, Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11107>. Acesso em: Abril de 2023.
- VERMA, A., RAI, R. (2016). *Sustainability-induced dual-level optimization of additive manufacturing process*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 88, n. 5-8, p. 1945–1959, 26 maio.
- WAGNER, Debora; ARANHA, Isabela. (2007). *Método para análise de tamanho de partículas por espalhamento de luz para bentonita chocolate*. CETEM, XV Jornada de Iniciação Científica. p. 8.