



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



DHONATA SEBASTIÃO CALDAS OLIVEIRA

**CÓDIGO DE RESPOSTA RÁPIDA NANOESTRUTURADO  
IMPRESSO EM 3D**

ANANINDEUA  
2023

DHONATA SEBASTIÃO CALDAS OLIVEIRA

**CÓDIGO DE RESPOSTA RÁPIDA NANOESTRUTURADO  
IMPRESSO EM 3D**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), do *Campus* Universitário de Ananindeua (CANAN), da Universidade Federal do Pará (UFPA), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis.

Área de concentração: Caracterização, Desenvolvimento e Aplicação de Materiais.

Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados.

ANANINDEUA

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

O48c Oliveira, Dhonata Sebastião Caldas.  
Código de Resposta Rápida Nanoestruturado Impresso em 3D /  
Dhonata Sebastião Caldas Oliveira. — 2023.  
90 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2023.

1. Nanocompósito. 2. ABS. 3. NTC. 4. PUFs. I. Título.

CDD 620.11

---

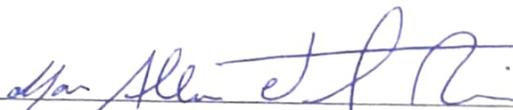


**ATA DA 8ª SESSÃO DE APRESENTAÇÃO E  
DEFESA DA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
PARA A CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS  
REALIZADA NO DIA 12 DE JULHO DE 2023.**

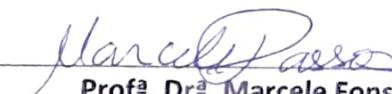
Ata da oitava sessão de apresentação e defesa da Dissertação de Mestrado para a concessão do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais na área de Caracterização, Desenvolvimento e Aplicação de Materiais, realizada às quatorze horas do dia 12 de julho de dois mil e vinte e três, na sala de aula 302, do *Campus* Universitário de Ananindeua. A defesa de Dissertação intitulada “**CÓDIGO DE RESPOSTA RÁPIDA NANOESTRUTURADO IMPRESSO EM 3D**”, foi apresentada durante 35 minutos pelo candidato DHONATA SEBASTIÃO CALDAS OLIVEIRA diante da banca examinadora aprovada pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Campus Universitário de Ananindeua da Universidade Federal do Pará, assim constituída pelos seguintes membros: **Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis (Orientador – PPGCEM/UFPA)**, **Profª. Drª. Marcele Fonseca Passos (Membro Interno – PPGCEM/UFPA)** e **Prof. Dr. Gustavo Pessin (Membro Externo à Instituição – PROFICAM/Instituto Tecnológico Vale)**. O candidato foi submetido à arguição e, em seguida, foi APROVADO. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata que é assinada pelos integrantes da banca examinadora e pelo candidato.

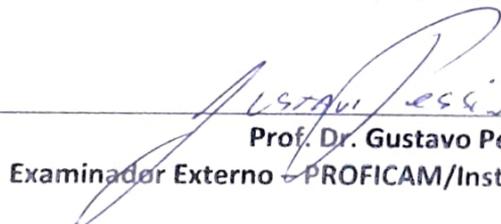
Ananindeua, 12 de julho de 2023.

PRESIDENTE:

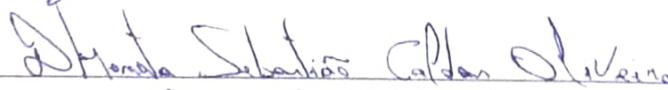
  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis**  
Orientador – PPGCEM/UFPA

MEMBROS:

  
\_\_\_\_\_  
**Profª. Drª. Marcele Fonseca Passos**  
Examinador Interno – PPGCEM/UFPA

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Gustavo Pessin**  
Examinador Externo – PROFICAM/Instituto Tecnológico Vale

CANDIDATO:

  
\_\_\_\_\_  
**Dhonata Sebastião Caldas Oliveira**

*Dedico este trabalho aos meus amados avós,  
os quais são verdadeiramente os pilares da  
minha existência.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, por me abençoar e manter de pé possibilitando-me chegar até aqui.

Aos meus queridos avós, Miguel Oliveira e Domingas Dias, os quais são verdadeiramente os pilares da minha existência, assim como a todos os familiares. O amor inabalável de vocês juntamente ao cuidado constante e apoio incansável têm sido a bússola que me orienta e a âncora que me fornece total segurança. Sou infinitamente grato por tê-los em minha vida e por ser abençoado por Deus e tê-los como minha inspiração. A vocês, meus queridos avós, o meu mais profundo reconhecimento e gratidão. Lhes Amo Infinitamente.

À minha filha Sindy Oliveira e aos meus pais que são a minha principal fonte de inspiração e força.

À minha namorada, por estar a me motivar sempre, por mais adversos que tenham sido os momentos durante esta caminhada pois a sua compreensão, carinho, afeto e companheirismo fez com que esta trajetória pudesse tornar-se bem mais agradável. Muito obrigado meu Amor.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Allan, por todo incentivo, paciência, amizade e companheirismo advindo desde a graduação. Obrigado por todas as orientações e principalmente por todas as oportunidades pois, todas foram de extrema importância para meu crescimento pessoal e profissional minha vida.

A todos os meus amigos verdadeiros que a vida me deu!

Aos amigos e amigas do PPGCEM e do grupo de pesquisa do LabNano3D, assim como aos amigos de pesquisa da Universidade Federal do Pará Campus Universitário de Abaetetuba. Obrigado pela amizade de cada um de vocês.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UFPA, pois todos os professores contribuíram da melhor forma possível nesta minha nova formação.

Aos laboratórios de pesquisas LabNano3D, LEVAP da UFPA e LME do Museu Paraense Emílio Goeldi, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho por meio de suas análises.

À UFAC pela parceria em ceder os Nanotubos de Carbono utilizados na produção deste trabalho.

Por fim agradeço MIDR, Finep e a Fapespa por todo suporte financeiro.

Sinto-me verdadeiramente honrado e privilegiado por contar com o apoio inestimável de pessoas excepcionais. Expresso minha mais profunda gratidão por cada momento compartilhado. Muito obrigado!

*“Não sei de nenhum momento da história da humanidade em que a ignorância foi melhor que o conhecimento.”*

Neil deGrasse Tyson

## RESUMO

Por conta da Quarta Revolução Industrial, também conhecida como Indústria 4.0, as fábricas têm cada vez mais sistemas dependentes da Internet e de tecnologias de comunicação, o que lhes garante eficiência sem precedentes, porém as torna vulneráveis à ataques cibernéticos. Por este motivo, a cibersegurança é um tema cada vez mais relevante, com tecnologias como o *blockchain* e a criptografia quântica baseada em funções fisicamente não clonáveis (PUFs, do inglês *physically unclonable functions*) se apresentando como alternativas nesta área. Neste sentido, este trabalho apresenta a síntese de nanocompósitos de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) respectivamente com 1 e 2 % em massa de nanotubos de carbono (NTCs) para a impressão 3D dos chamados NanoCodecs, os quais apresentam assinaturas espectrais Raman, classificadas como PUFs, que podem ser utilizadas como chaves criptográficas geradas por um código construído em linguagem Python de programação. Para isso, duas soluções foram preparadas, a primeira com NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico em acetona, e a outra com pellets de ABS puro neste mesmo solvente. Após a mistura destas soluções e banhos ultrassônicos, a acetona foi evaporada e foram produzidos *pellets* de ABS/NTC1%/m e ABS/NTC2%/m, os quais foram utilizados para a produção de filamentos nanoestruturados em uma extrusora. Em seguida, NanoCodecs como código de resposta rápida (*QR code*) e como selos circulares/quadrados foram impressos em 3D. A caracterização elétrica de amostras impressas com filamentos nanoestruturados mostrou a redução da resistência elétrica com o aumento do percentual em massa de NTCs. Apesar disso, a caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que há baixa concentração de nanotubos na superfície das amostras, o que indica que eles estão dispersos por todo o volume das amostras. A caracterização vibracional por espectroscopia Raman foi usada para identificar as características dos materiais puros, tanto o ABS quanto os NTCs, e comparar com o espectro Raman do nanocompósito de ABS/NTCs. Como resultado, houve uma sobreposição dos modos vibracionais de ambos os materiais, com destaque para deslocamento para a direita da sub-banda  $G'_{ext}$  em  $8\text{ cm}^{-1}$ , o que indica que os nanotubos são comprimidos na matriz polimérica. Por fim, utilizando os nanocompósitos como PUFs, foi possível gerar chaves a partir dos principais modos vibracionais desses materiais: as bandas D, G e 2D dos nanotubos e as bandas nomeadas como 1001-PS e 2239-PAN do ABS. Portanto, os resultados obtidos indicam que os NanoCodecs podem ser utilizados como elementos de cibersegurança na Indústria 4.0, por meio de chaves criptográficas geradas pela análise espectral do nanocompósito utilizado para a produção dos NanoCodecs.

**Palavras-chave:** Nanocompósito; ABS; NTC; PUFs.

## ABSTRACT

Due to the Fourth Industrial Revolution, also known as Industry 4.0, factories increasingly have systems dependent on the Internet and communication technologies, which guarantees them unprecedented efficiency, but makes them vulnerable to cyber attacks. For this reason, cybersecurity it is an increasingly relevant topic, with technologies such as *blockchain* and quantum cryptography based on physically unclonable functions (PUFs) presenting themselves as alternatives in this area. In this sense, this work presents the synthesis of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) nanocomposites with respectively 1 and 2 % by mass of carbon nanotubes (CNTs) for the 3D printing of the so-called NanoCodecs, which present Raman spectral signatures, classified as PUFs, which can be used as cryptographic keys generated by a code built in the Python programming language. For this, two solutions were prepared, the first with multi-walled CNTs functionalized with carboxylic acid in acetone, and the other with pure ABS pellets in this same solvent. After mixing these solutions and ultrasonic baths, the acetone was evaporated and ABS/NTC1%m/m and ABS/NTC2%m/m *pellets* were produced, which were used for the production of nanostructured filaments in an extruder. Then NanoCodecs as quick response code (QR code) and as round/square stamps were 3D printed. The electrical characterization of samples printed with nanostructured filaments showed a reduction in electrical resistance with an increase in the percentage by mass of CNTs. Despite this, the morphological characterization by Scanning Electron Microscopy showed that there is a low concentration of nanotubes on the surface of the samples, which indicates that they are dispersed throughout the volume of the samples. The vibrational characterization by Raman spectroscopy was used to identify the characteristics of pure materials, both ABS and NTCs, and compare with the Raman spectrum of the ABS/NTCs nanocomposite. As a result, there was an overlap of the vibrational modes of both materials, with emphasis on the shift to the right of the sub-band  $G_{ext}$  in  $8\text{ cm}^{-1}$ , which indicates that the nanotubes are compressed in the polymeric matrix. Finally, using nanocomposites as PUFs, it was possible to generate keys from the main vibrational modes of these materials: the D, G and 2D bands of nanotubes and the bands named as 1001-PS and 2239-PAN of ABS. Therefore, the results obtained indicate that NanoCodecs can be used as elements of cybersecurity in Industry 4.0, through cryptographic keys generated by the spectral analysis of the nanocomposite used for production of the NanoCodecs.

**Keywords:** Nanocomposites; ABS; CNT; PUFs.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tecnologias fundamentais da Indústria 4.0. . . . .	21
Figura 2 – Transações em redes <i>Blockchain</i> . . . . .	23
Figura 3 – PUF baseado em um filme de NTCs: (a) esquema com 16 eletrodos; (b) dispositivo produzido em substrato flexível de poliimida; (c) micrografia dos terminais cobertos por NTCs; e (d) microscopia mostrando o arranjo aleatório de NTCs no filme. . . . .	25
Figura 4 – Modelo esquemático da impressão por FDM de QR codes com filamento nanoestruturado. . . . .	26
Figura 5 – Representação de polímeros com cadeias (a) lineares, (b) ramificadas, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede. . . . .	28
Figura 6 – Representação de copolímeros (a) aleatórios, (b) alternados, (c) em bloco e (d) grafitizados. . . . .	29
Figura 7 – Isômeros do butadieno: (a) 1,4-cis, (b) 1,4-trans, (c) 1,2 vinil. . . . .	31
Figura 8 – Demais componentes do ABS: (a) poliestireno, (b) poliacrilonitrila, (c) exemplo de ligação do poli(estireno-acrilonitrila). . . . .	31
Figura 9 – Polibutadieno grafitizado com SAN. . . . .	31
Figura 10 – Representação dos alótropos do carbono: (a) grafeno, (b) nanotubo de carbono, (c) fulereno e (d) diamante. . . . .	34
Figura 11 – Estrutura geométrica de um NTC em (a) representação ilustrativa da rede hexagonal do grafeno mostrando o vetor quiral $\vec{C}_h$ , os vetores unitários $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ de base e o ângulo quiral $\theta$ . (b) representação das diferentes classificações dos NTCPS em função da quiralidade. . . . .	36
Figura 12 – Ilustração da classificação dos NTCs quanto à quantidade de camadas em sua estrutura em (a) NTCPS, (b) NTCPD e (c) NTCPMs. . . . .	37
Figura 13 – Funcionalização de NTCs com ácido carboxílico. . . . .	38
Figura 14 – Espectros Raman do ABS puro. . . . .	42
Figura 15 – Espectro Raman de NTCs de paredes múltiplas. . . . .	43
Figura 16 – Fluxograma do método de preparação do nanocompósito ABS/NTC. . . . .	46
Figura 17 – Fotografias dos (a) <i>Pellets</i> de ABS e (b) da Solução Inicial de ABS e Acetona. . . . .	47
Figura 18 – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizados com Ácido Carboxílico. . . . .	47
Figura 19 – Fotografia da (a) Solução de ABS, NTCs e Acetona e (b) dos pellets produzidos. . . . .	48
Figura 20 – Máquina extrusora utilizada na produção dos filamentos de ABS/NTC. . . . .	48
Figura 21 – Vistas superior e lateral do (a) <i>QR code</i> com NanoCodec, (b) Selo Circular, (c) Selo Quadrado e (d) visão em perspectiva do <i>QR code</i> com NanoCodec. . . . .	49

Figura 22 – Impressora 3D Stella 3 Lite. . . . .	50
Figura 23 – Picoamperímetro Keithley modelo 6487. . . . .	51
Figura 24 – Conexão dos dispositivos ao picoamperímetro pelo método de duas pontas. . . . .	51
Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN MIRA 3. . . . .	52
Figura 26 – Espectrômetro Raman Horiba Scientific LabRAM HR Evolution. . . . .	53
Figura 27 – Fluxograma do código em Python para a encriptação de espectros Raman. . . . .	55
Figura 28 – Fluxograma da validação dos códigos em um servidor. . . . .	56
Figura 29 – Fotografia dos filamentos manufaturados de (a) ABS extrudado e de (b) ABS/NTC2% <i>m/m</i> . . . . .	58
Figura 30 – Fotografia de uma bobina com o filamento manufaturado de ABS/NTC1% <i>m/m</i> . . . . .	59
Figura 31 – Fotografias dos selos (a) circular e (b) quadrado e do (c) NanoCodec impressos com o filamento de ABS/NTC1% <i>m/m</i> . . . . .	59
Figura 32 – Fotografias dos selos (a) circular e (b) quadrado e do (c) NanoCodec impressos com o filamento de ABS/NTC2% <i>m/m</i> . . . . .	60
Figura 33 – Fotografias dos selos circulares de (a) ABS comercial, (b) ABS extrudado, (c) ABS/NTC1% <i>m/m</i> e (d) ABS/NTC2% <i>m/m</i> destinados à caracterização elétrica. . . . .	60
Figura 34 – Micrografia de uma amostra de ABS extrudado com ampliação de 7,91 <i>k</i> ×. . . . .	62
Figura 35 – Micrografias de uma amostra de ABS/NTC1% <i>m/m</i> com ampliações de (a) 2,77, (b) 11,1 e (c) 27,7 <i>k</i> ×. . . . .	62
Figura 36 – Micrografias de uma amostra de ABS/NTC2% <i>m/m</i> com ampliações de (a) 2,77, (b) 11,1 e (c) 27,7 <i>k</i> ×. . . . .	63
Figura 37 – Micrografias dos fragmentos de ABS/NTC1% <i>m/m</i> com ampliação 18,4 <i>k</i> × em duas regiões (a) e (b). As setas vermelhas indicam os nanotubos de carbono na matriz polimérica. . . . .	63
Figura 38 – Micrografias dos fragmentos de ABS/NTC2% <i>m/m</i> com ampliação 27,7 <i>k</i> × em duas regiões (a) e (b). As setas vermelhas indicam os nanotubos de carbono na matriz polimérica. . . . .	64
Figura 39 – Espectro Raman das amostras de ABS extrudado. . . . .	65
Figura 40 – Três Pontos do espectro Raman dos NTCs como recebidos. . . . .	65
Figura 41 – Três Pontos do espectro Raman (a) do NanoCodec, (b) do selo circular e (c) do selo quadrado impressos com filamento de ABS/NTC1% <i>m/m</i> . . . . .	66
Figura 42 – Espectros Raman dos NTCs como recebidos, do ABS extrudado e das amostras de ABS/NTC1% <i>m/m</i> . . . . .	66
Figura 43 – Espectros Raman dos NTCs como recebidos, do ABS extrudado e das amostras de ABS/NTC2% <i>m/m</i> . . . . .	67

Figura 44 – Deconvolução dos espectros Raman do (a) ABS extrudado, (b) NTCs como recebidos e (c) nanocompósito de ABS/NTC1%/m/m. . . . .	68
Figura 45 – Espectros Raman do NanoCodec 1 gerado em Python com base no código utilizado. . . . .	72
Figura 46 – Espectros Raman do NanoCodec 2 gerado em Python com base no código utilizado. . . . .	72
Figura 47 – Espectros Raman do Selo Circular 1 gerado em Python com base no código utilizado. . . . .	73
Figura 48 – Espectros Raman do Selo Quadrado 2 gerado em Python com base no código utilizado. . . . .	74
Figura 49 – Espectros Raman da amostra de ABS/NTC2%/m/m gerado em Python com base no código utilizado. . . . .	75
Figura 50 – Modelo conceitual da aplicação dos (a) Nanocodecs na rastreabilidade para as indústrias (b) madeireira e (c) do açaí. Os Nanocodecs impressos com filamentos nanoestruturados codificam informações, como números de série, em seu <i>QR code</i> e, para validar a procedência dos produtos via App, tem um PUF baseado nos nanotubos de carbono. O espectro Raman é obtido com um espectrômetro portátil e utilizado para gerar uma chave criptográfica a ser validada em um servidor com as informações de rastreamento. . . . .	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do ABS . . . . .	32
Tabela 2 – Propriedades dos nanotubos de carbono de paredes simples. . . . .	39
Tabela 3 – Resistência elétrica dos selos circulares de ABS comercial, ABS extrudado, ABS/NTC1% <sub>m/m</sub> e ABS/NTC2% <sub>m/m</sub> . . . . .	61
Tabela 4 – Modos vibracionais e chaves criptográficas geradas pelo espectro Raman dos NanoCodecs. . . . .	71
Tabela 5 – Modos vibracionais e chaves criptográficas geradas pelo espectro Raman dos Selos Circulares. . . . .	73
Tabela 6 – Modos vibracionais e chaves criptográficas geradas pelo espectro Raman dos Selos Quadrados. . . . .	74
Tabela 7 – Modos vibracionais e chave criptográfica geradas pelo espectro Raman de uma amostra de ABS/NTC2% <sub>m/m</sub> . . . . .	75
Tabela 8 – Deslocamento Raman, Intensidade e Largura à meia altura (FWHM) dos modos vibracionais do ABS Puro. . . . .	84
Tabela 9 – Deslocamento Raman, Intensidade e Largura à meia altura (FWHM) dos modos vibracionais dos NTCs como recebidos. . . . .	85
Tabela 10 – Deslocamento Raman, Intensidade e Largura à meia altura (FWHM) dos modos vibracionais do nanocompósito de ABS/NTC1%. . . . .	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
CVD	Deposição química de vapor
FAPESPA	Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas
FDM	Modelagem por deposição fundida
Finep	Financiadora de Estudos e Projetos
IoT	Internet das Coisas
LabNano 3D	Laboratório de Nanoestruturação 3D
LEVAP	Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões
MA	Manufatura aditiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV -FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
NTC/ ABS1% m/m	Nanocompósito de ABS com 1 % de percentual em massa de nanotubos de carbono
NTC/ ABS2% m/m	Nanocompósito de ABS com 2 % de percentual em massa de nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPM -COOH	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico
NTC	Nanotubo de carbono
PAN	Poliacrilonitrila
PB	Polibutadieno
PET	Poli(tereftalato de vinila)

PLA	Poli(ácido láctico)
PUF	Funções Fisicamente Não Clonáveis
PVC	Poli(cloreto de vinila)
SAN	Poli(estireno-acrilonitrila)
SLA	Estereolitografia
SLS	Sinterização seletiva à laser
UFAC	Universidade Federal do Acre
UFPA	Universidade Federal do Pará

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu$	Micro ( $10^{-6}$ )
$\Omega$	Ohm
$\theta$	Ângulo Quiral
$A$	Ampère
$\vec{C}_h$	Vetor Quiral
$c$	Centi ( $10^{-2}$ )
$g$	Gramma
$G$	Giga ( $10^9$ )
$H_2SO_4$	Ácido Sulfúrico
$HNO_3$	Ácido Nítrico
$Hz$	Hertz
$k$	Quilo ( $10^3$ )
$K$	Kelvin
$L$	Litro
$m$	Mili ( $10^{-3}$ )
$m$	Metro
$n$	Nano ( $10^{-9}$ )
$(m, n)$	Índices de Hamada
$Pa$	Pascal
$s$	Segundo
$S$	Siemens
$u.a.$	Unidades Arbitrárias
$W$	Watt
$^{\circ}C$	Graus Ceusius

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>1.1</b>	<b>Justificativa</b>	<b>19</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>20</b>
1.2.1	Objetivo geral	20
1.2.2	Objetivos específicos	20
<b>1.3</b>	<b>Organização do Trabalho</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Indústria 4.0</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Cibersegurança</b>	<b>22</b>
2.2.1	Blockchain	23
2.2.2	Criptografia Baseada em Nanomateriais	24
<b>2.3</b>	<b>Manufatura Aditiva</b>	<b>25</b>
<b>2.4</b>	<b>Polímeros e Blendas Poliméricas</b>	<b>27</b>
2.4.1	Estrutura e Classificação	28
<b>2.5</b>	<b>Poli(Acrilonitrila-Butadieno-Estireno)</b>	<b>29</b>
2.5.1	Estrutura	30
2.5.2	Propriedades	32
<b>2.6</b>	<b>Nanociência e Nanotecnologia</b>	<b>33</b>
<b>2.7</b>	<b>Nanotubos de Carbono (NTCs)</b>	<b>34</b>
2.7.1	Estrutura e Classificação	35
2.7.2	Funcionalização	38
2.7.3	Propriedades	39
<b>2.8</b>	<b>Nanocompósitos de ABS/NTCs</b>	<b>40</b>
<b>2.9</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>41</b>
2.9.1	Espectro Raman ABS	41
2.9.2	Espectro Raman NTC	42
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>45</b>
<b>3.1</b>	<b>Nanocompósito ABS/NTCs</b>	<b>45</b>
<b>3.2</b>	<b>Impressão</b>	<b>49</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização Elétrica</b>	<b>50</b>
<b>3.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>52</b>
<b>3.5</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>53</b>
<b>3.6</b>	<b>Codificação dos Espectros Raman</b>	<b>54</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>58</b>

4.1	Produção dos Filamentos de ABS/NTC e Impressão das Amostras . . . . .	58
4.2	Caracterização Elétrica . . . . .	60
4.3	Caracterização Morfológica . . . . .	61
4.4	Espectroscopia Raman . . . . .	64
4.5	Codificação dos Espectros Raman . . . . .	70
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .	77
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	79
	APÊNDICE A – DADOS SUPLEMENTARES . . . . .	84
	APÊNDICE B – CÓDIGO-FONTE PARA CODIFICAÇÃO DE ESPECTROS RAMAN . . . . .	87
	APÊNDICE C – PEDIDO DE PATENTE . . . . .	89
	APÊNDICE D – MODELO CONCEITUAL DE APLICAÇÃO DOS NANOCODECS . . . . .	90

## 1 INTRODUÇÃO

Com os avanços das tecnologias da indústria, na chamada Quarta Revolução Industrial, os sistemas são cada vez mais construídos em torno da Internet e de tecnologias de comunicação. Neste contexto, a indústria garante eficiência sem precedentes para suas cadeias de produção, porém isso também gera vulnerabilidades. Por esse motivo, a segurança de dados e de sistemas da cadeia de produção se torna fundamental para o bom andamento dos processos industriais. Desta forma, mecanismos de segurança como a criptografia quântica ganham importância crescente (GILCHRIST, 2016; BAI et al., 2020; KATSIKEAS et al., 2021).

Para garantir a inviolabilidade de sistemas na Indústria 4.0 dois métodos se destacam: a utilização de redes em *blockchain* e a utilização de chaves criptográficas baseadas em funções fisicamente não-clonáveis (PUFs, do inglês *Physically Unclonable Functions*). No primeiro caso, os registros de informações são descentralizados, removendo um servidor central e com a utilização de protocolos de consenso para quaisquer alterações (GORKHALI; LI; SHRESTHA, 2020; GAYVORONSKAYA; MEINEL, 2021). No segundo, são utilizados valores baseados em dispositivos físicos que não possam ser copiados, como os baseados em nanomateriais como os nanotubos de carbono (NTCs), cuja desordem intrínseca serve para criar chaves (MOON et al., 2019; DODDA et al., 2021).

Para a utilização dos NTCs podem ser utilizados nanocompósitos, dentre os quais se destacam os de matriz polimérica, devido à sua processabilidade e versatilidade, com exemplos do uso em componentes eletrônicos, microbaterias, circuitos e como proteção eletromagnética. Os NTCs podem ser combinados com diversos tipos de polímeros, como o poli(ácido láctico) (PLA), a poliamida (PA), o poliuretano termoplástico (TPU), resinas epóxi entre outros. Como resultado, as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos materiais foram aprimoradas (MOSES; GANGRADE; MANDAL, 2019; DUL et al., 2022; ZAIDI et al., 2022).

Neste contexto, a nanoestruturação dos polímeros utilizados comumente na manufatura aditiva (MA) por modelagem de deposição fundida (FDM, do inglês *Fused Deposition Modelling*), como o ABS tem crescido em interesse acadêmico. É possível produzir este tipo de nanocompósito de forma relativamente simples, pela dispersão dos nanotubos e do ABS em solventes adequados, como a acetona e o tolueno. Como as propriedades desses materiais dependem de fatores como o processamento, a quantidade de NTCs, entre outros, pode ser possível controlá-las para gerar PUFs (GARDEA et al., 2020; PODSIADY et al., 2021; DUL et al., 2022).

Com base nisso, o espectro Raman de nanocompósitos pode ser utilizado como chave criptográfica quântica, uma vez que essa área bem estabelecida e existem espectrômetros portáteis para a aquisição prática da assinatura espectral do material (JEHLIČKA; CULKA, 2022). Desta forma, dados podem ser encriptados em função de informações como posição, largura à meia altura e intensidade de seus modos vibracionais, os quais dependem

fortemente da sua metodologia de produção, tornando este tipo de codificação inviolável após a produção dos nanocompósitos (ZHOU et al., 2018; MOON et al., 2019; DODDA et al., 2021). Neste contexto, o presente trabalho apresenta a produção e a caracterização vibracional de um nanocompósito de ABS/NTC, capaz de ser utilizado na manufatura aditiva para a produção de códigos de resposta rápida (*QR codes*, do inglês *Quick Response Codes*) que podem ser utilizados como chaves criptográficas nomeadas como NanoCodecs.

### 1.1 Justificativa

Diante da necessidade de chaves criptográficas cada vez melhores, para garantir a segurança na Internet, é possível produzir chaves com base em códigos de resposta rápida, como os *QR codes* e com codificação extra baseada no espectro Raman do material, os chamados NanoCodecs. Neste sentido, o espectro do ABS/NTC pode ser utilizado como chave para criptografia quântica, por conta dos modos vibracionais obtidos em seu espectro Raman serem provenientes de interações quânticas entre o laser e as estruturas moleculares de um material. Esses modos são como assinaturas do material, sobretudo quando analisados com detalhes, quanto a sua presença, intensidade, largura à meia altura e deslocamento Raman. Desta forma, a investigação dos espectros Raman de nanocompósitos de ABS e NTCs se torna útil para determinar a assinatura deste material, o qual carrega informações de todo seu processo de produção, através de funcionalizações dos NTCs, aumento ou redução de defeitos, entre outros (JONES et al., 2019; MOON et al., 2019; DODDA et al., 2021).

Com a utilização de espectrômetros portáteis, é possível determinar de forma prática as características do espectro Raman do material, associadas ao seu processamento, o que permite a produção de chaves criptográficas aleatórias conhecidas apenas pela origem do material, o que se enquadra na definição de funções fisicamente não-clonáveis (PUFs). Neste contexto, a linguagem Python de programação pode ser utilizada para a identificação dos modos vibracionais e para gerar as chaves criptográficas a partir dos espectros, o que permite a implementação deste material como PUF pronto para a Indústria 4.0. Isto é importante em função do surgimento de computadores quânticos, capazes de descriptografar sistemas convencionais mais rapidamente, e a consequente necessidade de alternativas para garantir a cybersegurança de sistemas, sobretudo nas indústrias, por conta da Quarta Revolução Industrial, também chamada de Indústria 4.0, que se baseia fortemente em cadeias de produção com integração de sistemas físicos e cibernéticos (GILCHRIST, 2016; ZHOU et al., 2018).

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo geral

Obter códigos de resposta rápida tridimensionais e nanoestruturados baseado em nanocompósitos de ABS e NTCs com espectro Raman bem definido, os quais possam ser empregados em criptografia quântica.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanocompósito de ABS/NTC;
- Produzir filamentos nanoestruturados de ABS/NTC;
- Modelar e imprimir NanoCodecs e selos;
- Obter o espectro Raman do material;
- Investigar as propriedades do espectro e a variação entre peças diferentes;
- Caracterizar as amostras morfológicamente, por MEV;
- Caracterizar as amostras eletricamente, com um picoamperímetro;
- Construir códigos em Python para codificar os espectros Raman em chaves criptográficas.

## 1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho inicia a seção 2 com a apresentação de conceitos como a Indústria 4.0 e a cybersegurança, assim como apresenta informações sobre a manufatura aditiva por FDM e os materiais utilizados, ABS e NTCs, assim como seus espectros Raman em seu estado puro. Em seguida, a seção 3 mostra os materiais e métodos utilizados para a produção dos nanocompósitos de ABS/NTC1%*m/m* e ABS/NTC2%*m/m*, a impressão das amostras e a sua caracterização por espectroscopia Raman, por MEV-FEG e com auxílio de um picoamperímetro. Os resultados destes processos são mostrados na seção 4 e as considerações finais são apresentadas seção 5. Por fim, os apêndices apresentam os dados suplementares das caracterizações realizadas, o código em Python produzido, o pedido de depósito de patente e um modelo conceitual de aplicação dos resultados deste trabalho.

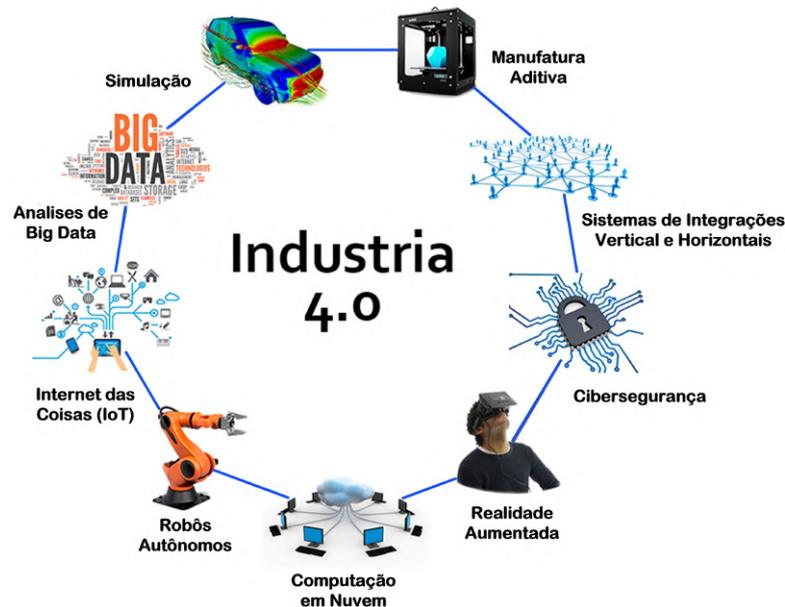
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda os fundamentos dos temas relevantes a este trabalho, como a Indústria 4.0 e a cibersegurança, além da Manufatura Aditiva, Polímeros, Nanotubos de Carbono e os Nanocompósitos de Matriz Polimérica. Além disso, são abordados os aspectos básico da Microscopia Eletrônica de Varredura e da Espectroscopia Raman.

### 2.1 Indústria 4.0

A Indústria 4.0 se refere às mudanças na estrutura da indústria a partir do avanço de tecnologias e dos materiais disponíveis, sendo, portanto, referida também por Quarta Revolução Industrial. A Figura 1 apresenta as tecnologias que servem de base para a Indústria 4.0.

Figura 1 – Tecnologias fundamentais da Indústria 4.0.



Fonte: Adaptado de Veras (2015)<sup>1</sup>.

Essas tecnologias podem ser físicas e/ou digitais. Por exemplo, a utilização de robôs autônomos e da manufatura aditiva são essenciais para aumentar a eficiência e a produção sob demanda nas cadeias de produção. No caso da manufatura aditiva, peças impressas de materiais poliméricos e metálicos podem ser utilizadas diretamente na indústria para repor estruturas danificadas, as quais podem ser identificadas pela própria cadeia de produção interligada pelos sistemas digitais (GILCHRIST, 2016; BAI et al., 2020).

Na interface, uma das principais tecnologias são os sensores, os quais são cada vez menores, capazes de mensurar parâmetros com alta precisão, em tempo real e com “autoconsciência”, capazes de prever informações e até estimar sua vida útil. Com

<sup>1</sup> VERAS, G. **A Indústria 4.0: TIC Manufatura**. Disponível em: <<https://guilhermeveras.com.br/2015/08/09/ideias/a-industria-4-0-tic-manufatura/>>. Acesso em: 01 jun. 2023.

a sua implementação, as máquinas da indústria podem analisar os resultados de sua operação, encontrar alternativas e executar ajustes em tempo real na cadeia de produção (GILCHRIST, 2016; BAI et al., 2020).

Para o fluxo destas informações, tecnologias digitais como a Internet das Coisas (IoT) ganham importância, com o intuito de automatizar a comunicação entre os sistemas da fábrica, com pouca intervenção humana, por meio da comunicação máquina-a-máquina. Além disso, em função do crescente volume de dados gerados pela indústria, tecnologias de análise como o *Big Data* e as Redes Neurais se tornam fundamentais, atuando como a força motriz da inteligência proposta para as fábricas da Indústria 4.0. Estas tecnologias podem ajudar na reestruturação da relação fábrica-consumidor, permitindo a manufatura de produtos sob demanda, mais baratos, em sistemas mais parecidos com serviços de assinatura do que de compra e venda convencionais (GILCHRIST, 2016; BAI et al., 2020).

## 2.2 Cibersegurança

Devido a utilização de sistemas integrados via Internet ou em redes locais sem fio, os sistemas propostos na Indústria 4.0 podem apresentar vulnerabilidades, as quais podem ser o ponto de partida para falhas nas cadeias de produção, adulteração de informações e roubo de dados. Estes riscos aumentam exponencialmente na ausência de um entendimento profundo das redes e dos processos automatizados de uma fábrica, o que tende a ocorrer com a popularização das tecnologias da Indústria 4.0 (GILCHRIST, 2016; BAI et al., 2020).

Com o aumento da dependência de sistemas digitais e da Internet, a segurança cibernética também tornou-se uma preocupação constante para indivíduos e organizações, como é observado pelo crescente interesse da comunidade científica pelo assunto (KATSIKEAS et al., 2021). Dentre as vulnerabilidades se destacam dispositivos digitais, sistemas autônomos, redes de sensores sem fio, entre outros. Para reduzir esse problema, foram desenvolvidos diversos tipos de algoritmos, sobretudo para a criptografia de dados, na qual apenas com a posse de uma chave correta é possível ter acesso aos dados. Esse sistema é o equivalente mais robusto da utilização de senhas para acesso de contas digitais (KAUR; RAMKUMAR, 2022).

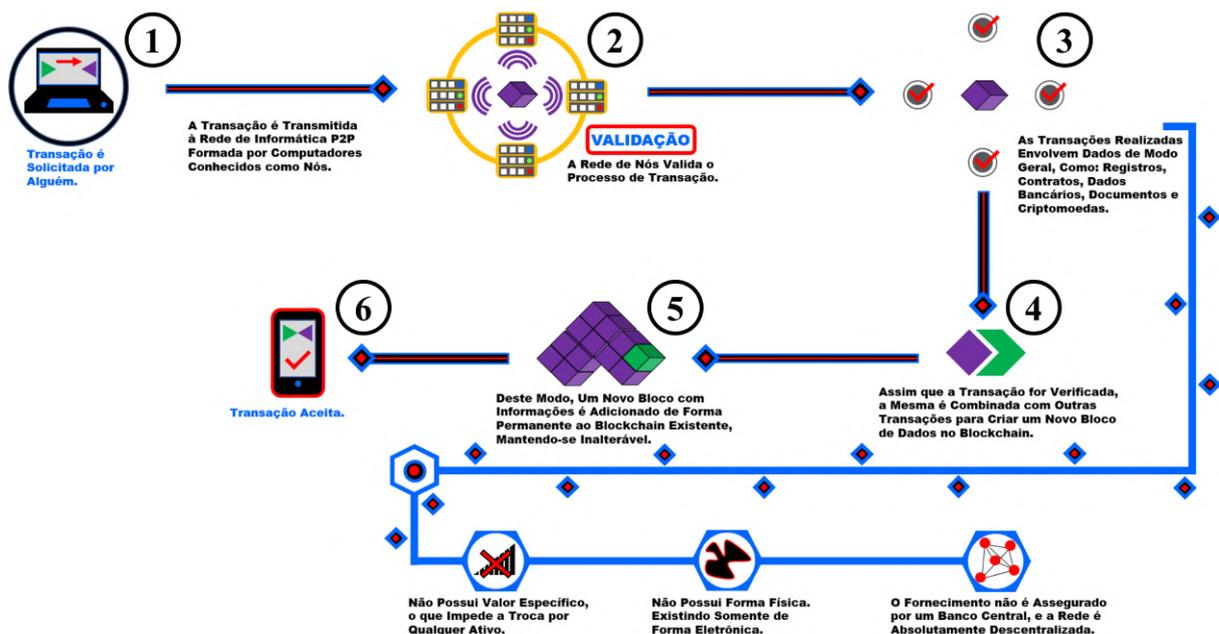
O problema com este tipo de abordagem é que, além de já existirem métodos para decifrar senhas, como decodificação baseada em tentativas e erros, o avanço da computação quântica tem potencial para torná-lo obsoleto. Chaves criptográficas que exigiriam anos para serem quebradas com computadores clássicos podem vir a ser quebradas em segundos por computadores quânticos. Neste sentido, se torna necessário obter alternativas que mantenham a segurança mesmo nestes casos, dentre as quais se destacam as redes em *blockchain* e as funções fisicamente não-clonáveis (PUFs) (MOON et al., 2019; GAYVORONSKAYA; MEINEL, 2021; KAUR; RAMKUMAR, 2022).

### 2.2.1 Blockchain

Para garantir a inviolabilidade dos sistemas de instrumentos, monitoramento e análises da indústria, a evolução de tecnologias como as redes em *blockchain* é fundamental, como aponta o número crescente de trabalhos acadêmicos sobre o tema (XU; CHEN; KOU, 2019). Esta é uma tecnologia de registro distribuído que permite a criação de um registro imutável e confiável de transações, garantindo proteção de privacidade e segurança de dados; rastreabilidade de alimentos e produtos; e eficiência e transparência em sistemas financeiros, por exemplo. Apesar disso, esta tecnologia apresenta desafios de escalabilidade, interoperabilidade, segurança e regulamentação, com a complexidade técnica sendo um dos seus maiores obstáculos (XU; CHEN; KOU, 2019; GORKHALI; LI; SHRESTHA, 2020).

Como mostra o esquema básico da Figura 2, estas redes são descentralizadas, sem um servidor principal, e as informações são armazenadas por todos os computadores membros da rede, chamados de nós. Quando há uma transação entre os nós na rede (1), ela é armazenada em um bloco de informação em conjunto com todas as transações realizadas no mesmo período. Este bloco é enviado para todos os nós da rede, os quais validam a transação através de criptografia e protocolos de consenso (2). Essas transações podem ser compras, trocas de informações ou rastreamento de bens, por exemplo (3). Quando são validadas (4), as transações são adicionadas ao *blockchain* (5), que consiste em todos os blocos já validados anteriormente, finalizando a transação (6) (GORKHALI; LI; SHRESTHA, 2020; GAYVORONSKAYA; MEINEL, 2021).

Figura 2 – Transações em redes *Blockchain*.



Fonte: Autoria Própria.

Este processo dá segurança às transações por dois motivos principais, um é que cada bloco da cadeia pode ser identificado a partir de suas informações e dos blocos anteriores e, o outro, é que todos os nós possuem o registro das transações. Desta forma,

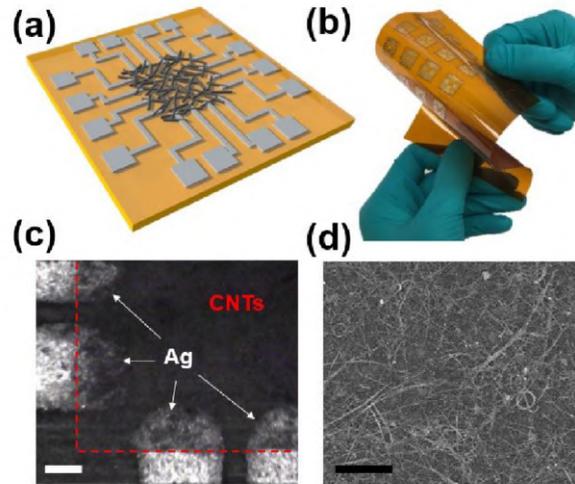
adulterações nos registros e/ou os blocos são identificadas facilmente a partir de discrepâncias nos registros distribuídos entre os nós da rede (GORKHALI; LI; SHRESTHA, 2020; GAYVORONSKAYA; MEINEL, 2021). Desta forma, mesmo computadores quânticos não poderiam violar registros construídos em *blockchain*. Neste contexto, outra tecnologia que previne isso é a criptografia quântica, a qual se baseia em efeitos quânticos para encriptar dados (ZHOU et al., 2018), que será discutido a seguir.

### 2.2.2 Criptografia Baseada em Nanomateriais

Mesmo na era digital a segurança de informações valiosas ainda segue a ideia básica de chave e fechadura. A principal diferença é que os sistemas passaram a ser eletrônicos, gerando outros tipos de desafios para a segurança, como na geração de senhas aleatórias e no armazenamento de senhas. Em sistemas mais simples, mesmo senhas complexas são vulneráveis a ataques físicos, sobretudo na memória dos dispositivos, que precisa armazenar os dados de segurança. Neste sentido, um dos principais métodos utilizados é a encriptação dos dados, os quais se tornam legíveis apenas por meio da chave de encriptação, porém este método ainda apresenta vulnerabilidade quanto à estas chaves, sobretudo quando utilizados computadores mais potentes. Neste contexto, o avanço nas tecnologias de computadores quânticos torna essencial o avanço da criptografia quântica (MOON et al., 2019; DODDA et al., 2021).

Um dos métodos utilizados na criptografia quântica é a produção de funções fisicamente não clonáveis (PUFs) baseadas na desordem intrínseca da dispersão de nanomateriais em sistemas físicos, como é o exemplo de Dodda et al. (2021), que apresenta PUFs baseadas em grafeno com características importantes, como escalabilidade, estabilidade à longo prazo e a variações de temperatura e tensão elétrica aplicada. Outro exemplo é o trabalho de Moon et al. (2019), que trata de PUFs baseados em NTCs dispersos entre um conjunto de terminais, como mostra a Figura 3.

Figura 3 – PUF baseado em um filme de NTCs: (a) esquema com 16 eletrodos; (b) dispositivo produzido em substrato flexível de poliimida; (c) micrografia dos terminais cobertos por NTCs; e (d) microscopia mostrando o arranjo aleatório de NTCs no filme.



Fonte: Adaptado de Moon et al. (2019).

Este dispositivo foi construído para utilizar o emaranhado de NTCs, mostrados nas micrografias e resultante de sua deposição, para gerar valores aleatórios de resistência elétrica no material. Para melhorar o desempenho do dispositivo, o filme de NTCs foi depositado sobre 16 eletrodos, de modo que as resistências elétricas entre duplas de terminais variam em função da aleatoriedade do filme. Neste sentido, cada eletrodo pode ser medido em par com os demais, resultando em  $n \times (n - 1)/2$  combinações para  $n$  eletrodos e 120 para os 16 utilizados no trabalho. Isso torna possível gerar PUFs pela impossibilidade de replicar este conjunto de resistências elétricas.

Assim, a síntese de nanomateriais e sua utilização em sistemas não pode ser replicada identicamente, o que é um problema para a produção em série de dispositivos com nanotecnologia. Por outro lado, isso dá a oportunidade de gerar chaves digitais que podem garantir a identificação de dispositivos eletrônicos de forma similar à segurança por biometria, que utiliza da impressão digital e a íris de uma pessoa por exemplo (MOON et al., 2019). Neste sentido, o espectro Raman dos materiais pode ser utilizado como base para PUFs, como será discutido no decorrer deste trabalho.

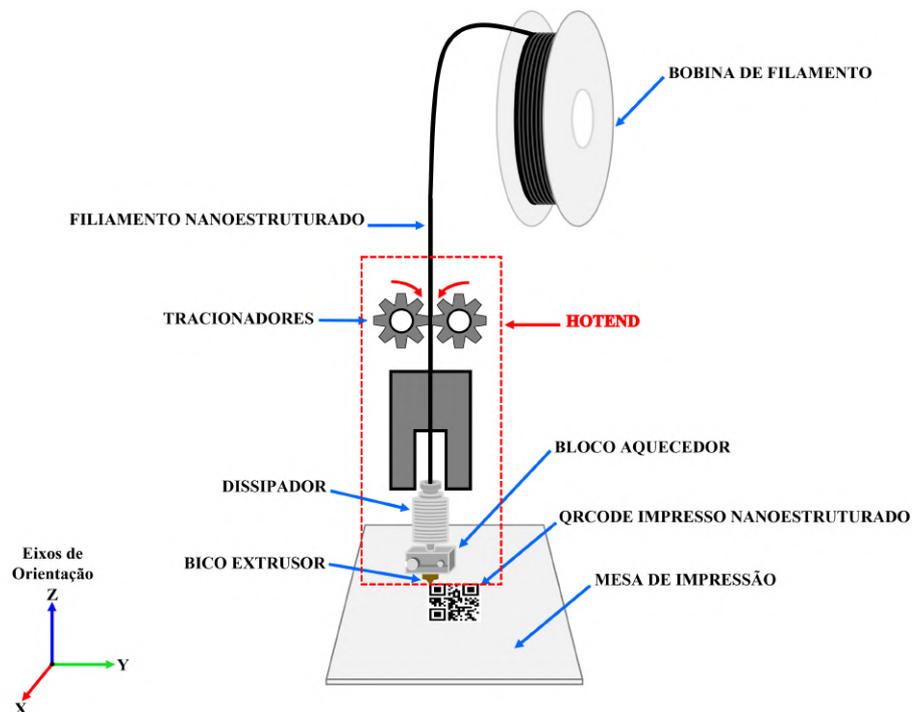
### 2.3 Manufatura Aditiva

A manufatura aditiva (MA), ou impressão 3D, é um recurso bastante utilizado para o processamento de peças em polímeros, resinas e metais na indústria. Um dos principais recursos é a capacidade de prototipagem rápida, com a produção de peças em poucas horas e a redução dos custos deste processo, o que aumenta os rendimentos da indústria. As peças produzidas por impressoras 3D vão desde decorações simples até aplicações de alto desempenho, como em materiais de construção e peças de veículos automobilísticos e aeroespaciais (DIZON et al., 2019).

O processo de impressão começa com a modelagem em 3D da peça a ser impressa, feito através de um computador, o qual é importado em softwares chamados de fatiadores, os quais servem para definir parâmetros de impressão, como temperatura e velocidade. Estes softwares produzem um arquivo, em formato g-code, que contem estas informações e é reconhecido pela impressora 3D, a qual produz a peça camada por camada (DIZON et al., 2019). Alguns exemplos de tecnologias de MA são a modelagem de deposição fundida (*Fused Deposition Modeling* – FDM), que utilizam filamentos de polímeros como o PLA e o ABS, a estereolitografia (*Stereo Lithography Apparatus* – SLA), que utiliza resinas fotocuráveis, e as impressoras que operam por sinterização seletiva a laser (*Selective Laser Sintering* – SLS), capazes de utilizar pós metálicos para a produção de peças (ANDERSON, 2012).

Dentre elas, a mais popular é a FDM, pelo material mais barato utilizado, comercializados em bobinas de cerca de 300 m dos filamentos de polímeros termoplásticos utilizados, os quais apresentam normalmente diâmetro de 1,75 mm. Esses filamentos são processados como mostrado na Figura 4, com o exemplo do processo utilizado neste trabalho com a impressão de QR codes com filamento nanoestruturado.

Figura 4 – Modelo esquemático da impressão por FDM de QR codes com filamento nanoestruturado.



Fonte: Autoria Própria.

O processo de impressão consiste na extrusão do filamento de polímero, que vão desde os mais baratos como ABS e PLA até os de engenharia como de fibra de carbono e nylon, além de filamentos nanoestruturados como o produzido para este trabalho. Para isso, o bloco aquecedor atinge temperaturas de até 300 °C dependendo do modelo de impressora, acima do ponto de derretimento dos polímeros termoplásticos utilizados. Após isso, os tracionadores direcionam o filamento pelo bico extrusor, o qual se move para

construir cada camada do modelo 3D a ser impresso. Neste processo, o dissipador evita que o filamento derreta antes do bloco, o que causa entupimentos, e ventoinhas direcionadas ao bico fazem com que o filamento solidifique após sua extrusão (SHAIK; SCHUSTER; SHAIK, 2021; SOLOMON; SEVVEL; GUNASEKARAN, 2021).

O material é, então, depositado sobre a mesa de impressão, a qual pode também ser móvel para complementar o movimento do bico extrusor na produção das camadas. A mesa de impressão também pode ser aquecida, o que facilita a adesão das peças impressas e evita a delaminação de camadas. Alguns dos materiais utilizados, em particular o ABS, são bastante sensíveis à variações de temperatura, sofrendo contração considerável ao resfriar, de modo que peças grandes podem apresentar defeitos na região intermediária, longe tanto da mesa quanto do bico. Por esse motivo, existem impressoras com câmara fechada, o que melhora a distribuição de calor pela peça (SHAIK; SCHUSTER; SHAIK, 2021; AZHAR et al., 2023).

No software fatiador, são definidos todos os parâmetros necessários para a impressão, como a velocidade e a temperatura usualmente definidas em cerca de  $20 \text{ mm/s}$  e  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  dependendo do material utilizado e do objeto a ser impresso. São definidos também o diâmetro do bico utilizado, sendo os mais comuns de  $0,4 \text{ mm}$ , e a altura de cada camada, com valores a partir de  $0,05 \text{ mm}$  para a maioria das impressoras comerciais. Além desses parâmetros, também é possível definir momentos de troca de filamento, o que permite impressões em duas ou mais cores (DIZON et al., 2019; LOFLIN et al., 2019; MUÑOZ et al., 2021). Para este trabalho, este recurso é utilizado para imprimir camadas específicas de ABS/NTC, como será discutido.

## 2.4 Polímeros e Blendas Poliméricas

Os polímeros desempenham um papel fundamental na indústria moderna devido às suas propriedades versáteis e à capacidade de serem processados em diferentes formas. Eles são macromoléculas constituídas por unidades estruturais repetidas, chamadas monômeros, que se ligam através de reações químicas em reações de polimerização. A variedade de monômeros possíveis leva a possibilidade de produção de materiais com controle de suas propriedades físicas e químicas, adequando-os a uma ampla gama de aplicações (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2017; CARRAHER JR., 2017).

Neste contexto, as blendas poliméricas consistem em misturas físicas de dois ou mais polímeros que, juntos, exibem propriedades sinérgicas ou complementares. A criação de blendas poliméricas permite combinar as vantagens de diferentes polímeros em um único material, resultando em propriedades aprimoradas ou novas propriedades que não estão presentes nos polímeros individuais. Diversas técnicas de processamento, como mistura fundida, extrusão e moldagem por injeção, podem ser empregadas na produção de blendas poliméricas (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2017; CARRAHER JR., 2017).

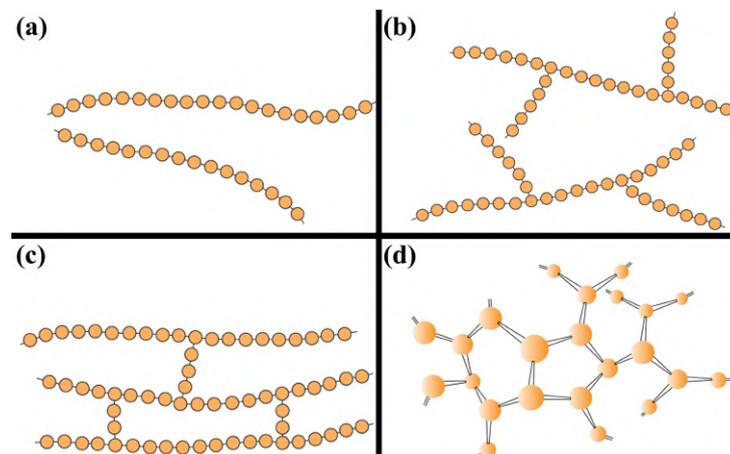
Na manufatura aditiva, um copolímero muito utilizado é o ABS, o qual apresenta

duas fases, uma de poli(acrilonitrila-estireno) (SAN) e outra de polibutadieno (PB), como será detalhado nas próximas seções.

#### 2.4.1 Estrutura e Classificação

As cadeias poliméricas podem ser formadas de diversas formas, o que possibilita classificar os polímeros como apresentado na Figura 5. Quando o material apresenta cadeias únicas, eles são chamadas de polímeros lineares e, caso contrário, de ramificadas. Quando cadeias vizinhas são unidas por ligações covalentes, os polímeros são classificados como de ligações cruzadas. Por fim, quando os monômeros formam redes tridimensionais ou as cadeias apresentam alta taxa de ligações cruzadas, eles são classificados como polímeros em rede (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2017; CARRAHER JR., 2017).

Figura 5 – Representação de polímeros com cadeias (a) lineares, (b) ramificadas, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede.



Fonte: Adaptado de Callister Jr. e Rethwisch (2017).

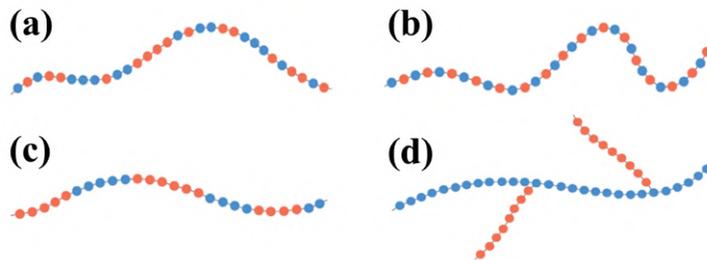
No geral, um polímero é classificado quanto sua estrutura molecular predominante, por exemplo polímeros lineares apresentam certa ocorrência ramificações. Além disso, mesmo que não haja ligações cruzadas, as cadeias adjacentes interagem por forças de Van der Waals e por pontes de hidrogênio. Como exemplos, poliestireno (PS) é um polímero linear, enquanto o PB e outros tipos de borrachas podem ter ligações cruzadas, em particular quando passam pelo processo de vulcanização (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2017; CARRAHER JR., 2017).

Os polímeros podem ser classificados ainda em termoplásticos e termorrígidos, em função do seu comportamento com a variação da temperatura. Os polímeros termoplásticos amolecem e derretem quando aquecidos, assim como solidificam e endurecem quando resfriados, de modo que estes processos são reversíveis. Isso ocorre nos materiais com ligações mais fracas entre as cadeias, as quais são quebradas pelo aumento do movimento molecular com a temperatura. Como exemplos podem ser citados o PS, também conhecido como isopor, o poli(tereftalato de etileno) (PET) utilizado em embalagens e o poli(cloreto de vinila) (PVC), muito utilizado em encanamentos (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2017; CARRAHER JR., 2017).

Por outro lado, os polímeros termorrígidos são aqueles que se tornam permanentemente rígidos após sua polimerização e não amolecem quando aquecidos. Isso é explicado pela presença de ligações cruzadas, as quais são covalentes entre as cadeias adjacentes, de modo que seu rompimento precisa de temperaturas também capazes de romper as ligações entre os monômeros nas cadeias principais. Por esse motivo, apesar de mais resistentes do que os termoplásticos, este tipo de polímero apenas degrada com a temperatura. O principal exemplo deste comportamento é o da borracha vulcanizada, o que gera desafios quanto à reciclagem dos pneus pela sua incapacidade de retorno à uma condição moldável após sua produção (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2017; CARRAHER JR., 2017).

Há também a classificação como copolímeros, os quais apresentam mais de um tipo de monômero em suas cadeias, o que os difere de blendas poliméricas que apenas combinam cadeias de materiais diferentes. Assim, os copolímeros são polimerizados já com seus componentes distintos, o que possibilita sua classificação de acordo com a formação de suas cadeias, como apresentado na Figura 6. Os copolímeros aleatórios apresentam repetições aleatórias dos monômeros, os alternados formam cadeias alternando os monômeros e os em bloco formam blocos bem definidos com alguns monômeros de cada tipo nas cadeias. Os copolímeros ainda podem ser do tipo grafitizados, nos quais as ramificações de uma cadeia de um dos monômeros são compostas pelo outro (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2017; CARRAHER JR., 2017).

Figura 6 – Representação de copolímeros (a) aleatórios, (b) alternados, (c) em bloco e (d) grafitizados.



Fonte: Adaptado de Callister Jr. e Rethwisch (2017).

Pelo exposto nesta seção, os polímeros utilizados na MA precisam ser termoplásticos, pois o material precisa recuperar sua estrutura após a extrusão e deposição na mesa de impressão. Neste sentido, um dos polímeros termoplásticos mais utilizados é o ABS, o qual também é um copolímero que se destaca por suas propriedades mecânicas, resistência química e facilidade de processamento (WYPYCH, 2016; ROSSATO; LEMOS; MANTOVANI, 2019), como será discutido.

## 2.5 Poli(Acrilonitrila-Butadieno-Estireno)

Por conta de seu custo-benefício, o ABS é um dos polímeros mais utilizados na MA por FDM, sobretudo por sua resistência mecânica suficiente para várias aplicações cotidianas. Para aplicações nas quais o ABS não é suficiente, como em ambientes de elevada

temperatura, são utilizadas blendas poliméricas, misturando-o com outros materiais como a poliamida, o policarbonato e o poli(cloreto de vinila) (ROSSATO; LEMOS; MANTOVANI, 2019). Outra alternativa é a nanoestruturação, incorporando nanomateriais como os NTCs na matriz polimérica do ABS (ACQUAH et al., 2016), tornando-o interessante para este trabalho.

O ABS é um copolímero composto por três monômeros principais: acrilonitrila, butadieno e estireno. A acrilonitrila confere resistência térmica e química ao ABS, o butadieno contribui com a sua elasticidade e tenacidade, enquanto o estireno oferece rigidez e estabilidade dimensional. Esta última propriedade é importante para materiais poliméricos, pois significa que eles mantêm seu formato mesmo com mudanças nas condições do ambiente, como temperatura, umidade, entre outros (CHA et al., 2005).

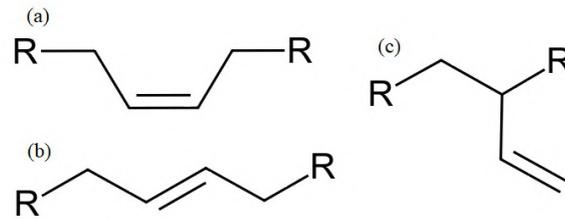
Por conta das propriedades de seus monômeros, o ABS apresenta excelente resistência à tração e à impacto, que o torna ideal para componentes que estão sujeitos a esforços mecânicos e choques. De mesmo modo, por conta da boa estabilidade dimensional, resistência ao desgaste e rigidez, o ABS também é adequado para aplicações estruturais. Além disso, o ABS é quimicamente resistente à água, soluções salinas e ácidos diluídos, além de apresentar resistência razoável à ácidos concentrados, álcoois, graxas e óleos. São bons solventes deste polímero: benzeno, clorobenzeno, clorofórmio, dimetilformamida, dioxano e acetona (WYPYCH, 2016).

Outro aspecto importante a destacar é a facilidade de processamento do ABS. Esse polímero pode ser moldado por diferentes técnicas, como calandragem, fundição, galvanoplastia, extrusão, laminação de filme, moldagem por injeção, moldagem rotacional, termoformagem, formação a vácuo e metalização a vácuo (WYPYCH, 2016). Sua versatilidade de processamento permite a fabricação de peças complexas com precisão e alta qualidade superficial, em particular na manufatura aditiva por FDM (WYPYCH, 2016; ROSSATO; LEMOS; MANTOVANI, 2019).

### 2.5.1 Estrutura

O ABS é um copolímero termoplástico composto por polibutadieno (PB), poli(acrilonitrila (PAN) e poliestireno (PA), sendo formado por uma fase composta por poli(estireno-acrilonitrila) (SAN) e outra por PB grafitizado com SAN (XU et al., 2005). O polibutadieno é composto de três isômeros do 1,3-butadieno, 1,4-trans, 1,4-cis e 1,2 (vinil), com a composição controlada pela síntese do material (SONE, 2016). As formas de ligação desse monômero estão representadas na Figura 7.

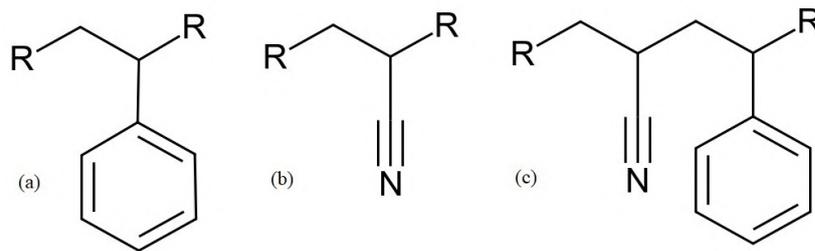
Figura 7 – Isômeros do butadieno: (a) 1,4-cis, (b) 1,4-trans, (c) 1,2 vinil.



Fonte: Adaptado de Carraher Jr. (2017).

Nesta representação,  $R$  indica a posição de ligação de outros monômeros para a formação de cadeias longas. Por exemplo, estes três tipos de monômeros podem estar ligados em ordem aleatória, para compor o polibutadieno (SONE, 2016). A Figura 8 mostra os monômeros que compõem o poliestireno e a poliácridonitrila, que formam fases individuais e a fase de poli(estireno-acrilonitrila), contribuindo para o controle das propriedades do ABS (XU et al., 2005).

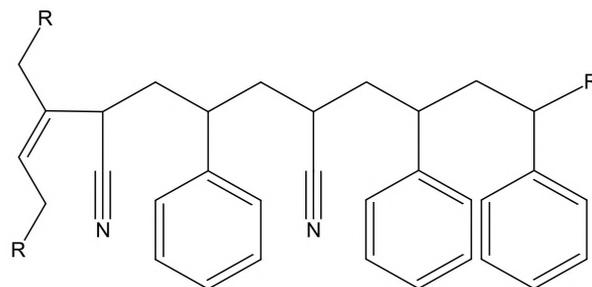
Figura 8 – Demais componentes do ABS: (a) poliestireno, (b) poliácridonitrila, (c) exemplo de ligação do poli(estireno-acrilonitrila).



Fonte: Adaptado de Carraher Jr. (2017).

O poliestireno é um polímero rígido e frágil, características aprimoradas pela copolimerização com o poliácridonitrila, que apresenta resistência química e térmica, garantindo estas propriedades ao SAN. Para a copolimerização destes materiais para a produção do ABS, no geral são enxertadas cadeias de SAN no polibutadieno, aumentando a interação entre as fases (XU et al., 2005; CARRAHER JR., 2017), o que é mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Polibutadieno grafitizado com SAN.



Fonte: Adaptada de Carraher Jr. (2017).

Por conta das propriedades de cada componente, o ABS é um material bastante versátil em função do controle da proporção de seus monômeros. Vale destacar a presença de

longas cadeias de alcanos e alcenos formadas na estrutura deste polímero, respectivamente das fases de PAN e de PB, as quais geram modos vibracionais característicos, como discutido na seção 2.9.1.

### 2.5.2 Propriedades

Como apresentado, as propriedades do ABS dependem da proporção de seus constituintes, o que varia de acordo com o fabricante, com proporções entre 20% e 45% de acrilonitrila, 20% e 25% e butadieno e 35% a 60% de estireno (ROSSATO; LEMOS; MANTOVANI, 2019). A composição influencia, por exemplo, o tamanho das partículas de PB, o que aumenta a elasticidade e reduz a rigidez do ABS. Outro exemplo, como discute Xu et al. (2005), as propriedades mecânicas do ABS melhoram quando há mais acrilonitrila na fase composta por SAN, do que grafitizado nas cadeias de PB. Algumas das propriedades do ABS estão resumidas na Tabela 1, em particular as mecânicas.

Tabela 1 – Propriedades do ABS

Parâmetro	Valor	Unidade
Densidade	1,03 – 1,09	$g\ cm^{-3}$
Ponto de Amolecimento	> 90	$^{\circ}C$
Temperatura de fusão	220 – 260	$^{\circ}C$
Temperatura de Transição Vítea	58 – 107	$^{\circ}C$
Elongação	8 – 20	%
Módulo de Young	1,8 – 2,4	$GPa$
Resistência à tração	25 – 65	$MPa$
Resistência à Flexão	55 – 125	$MPa$
Resistência à Compressão	65 – 86	$MPa$
Resistência ao Impacto Charpy com entalhe	5 – 40	$kJ\ m^{-2}$
Dureza de Rockwell	101 – 124	–

Fonte: Adaptado de Wypych (2016).

Como mostram estes dados, enquanto mantém a rigidez e resistência térmica e química do SAN, o controle da quantidade de PB e PAN garante propriedades mecânicas que tornam o ABS útil para peças estruturais para aplicações cotidianas. Junto à isso, este material apresenta, também temperatura de transição vítrea relativamente baixa, por volta  $100\ ^{\circ}C$  para o SAN e o PAN, e menos ainda para o polibutadieno em sua estrutura, para o qual está temperatura é aproximadamente  $58\ ^{\circ}C$ . Além disso, o ponto de fusão do ABS está entre cerca 220 e 260  $^{\circ}C$ , o que justifica sua aplicabilidade na MA (ROSSATO; LEMOS; MANTOVANI, 2019).

## 2.6 Nanociência e Nanotecnologia

Ao longo dos últimos anos, a nanociência e a nanotecnologia têm alcançado avanços notáveis em diversos setores, estabelecendo-se com promessas revolucionárias a ciência e a tecnologia. Esses campos emergiram como áreas de pesquisa interdisciplinares, por conta da intrincada relação entre as propriedades da matéria, sua composição, estrutura e, sobretudo, sua escala dimensional. Neste sentido, a nanotecnologia pode ser descrita como um conjunto de métodos para a produção e caracterização de materiais e dispositivos construídos em nanoescala, com propriedades únicas resultantes de seu comportamento quântico. Por outro lado, a nanociência pode ser compreendida como o estudo das propriedades e do comportamento dos materiais em nanoescala, bem diferentes dos materiais clássicos (MANSOORI, 2017; MANSUROV, 2020).

Neste sentido, a nanotecnologia abrange desde o desenvolvimento e a caracterização de materiais nanoestruturados até a produção e aplicação de dispositivos e sistemas em escala nanométrica, considerada de 0,1 a 100 nanômetros, o que equivale a uma bilionésima parte de um metro ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ). Por meio de técnicas avançadas, nanoestruturas podem ser produzida com precisão atômica, aproveitando efeitos de escala, como fenômenos quânticos, alta razão de superfície para volume, entre outros (MANSOORI, 2017; MANSUROV, 2020).

Neste sentido, exibem propriedades ópticas, térmicas, eletrônicas e químicas distintas das propriedades observadas para o mesmo material em escala microscópica ou macroscópica, devido aos efeitos quânticos que se manifestam de maneira mais evidente em objetos com essas dimensões. Por exemplo, as propriedades eletrônicas e ópticas de nanomateriais de semicondutores são afetadas pela diminuição do tamanho, com efeitos de confinamento quântico se tornando mais proeminentes à medida que as dimensões são reduzidas (MANSOORI, 2017; MANSUROV, 2020).

Além disso, quanto menor o tamanho da amostra, mais significativos se tornam os efeitos associados ao aumento da proporção entre o número de átomos presentes na superfície em relação aos dispersos no volume do material. Com a diminuição do tamanho dos nanomateriais, a alta razão entre átomos de superfície em relação aos átomos do volume torna essas regiões mais ativas, o que pode resultar em maior reatividade química e influenciar as interações com o meio no qual se encontram (MANSOORI, 2017; MANSUROV, 2020).

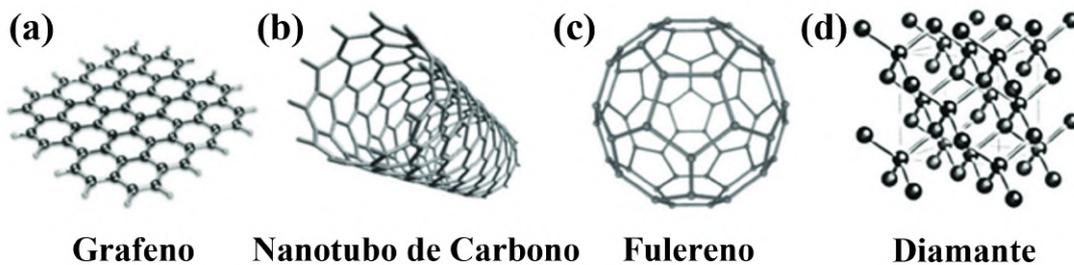
Como exemplo de nanomateriais podem ser citados os baseados em carbono, como fulerenos, grafeno e NTCs, os quais apresentam propriedades que competem com diversos materiais macroscópicos de alto desempenho, por conta das suas características originadas pelas suas dimensões, como discutido nas seções seguintes.

## 2.7 Nanotubos de Carbono (NTCs)

Nanomateriais baseados em carbono surgem da notável capacidade deste elemento de formar uma variedade de compostos moleculares e sólidos cristalinos. Em sua estrutura básica, o carbono possui um número atômico seis ( $Z = 6$ ), com quatro elétrons em sua camada de valência, ocupando os orbitais  $2s$  e  $2p$ . Desta forma, normalmente o carbono realiza quatro ligações, como ocorre no metano, com ligações covalentes feitas pela interação com seus orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ . Entretanto, pela baixa diferença de energia entre os orbitais  $s$  e  $p$  neste átomo, eles tendem a se sobrepor, o que é chamado de hibridização (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; ONYANCHA et al., 2022).

Nesse processo, as funções de onda dos elétrons de valência se sobrepõem, gerando ligações com geometrias distintas para os átomos de carbono, para as chamadas hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Por esse motivo, os átomos de carbono podem se ligar de forma linear ( $sp$ ), de forma trigonal ( $sp^2$ ) e tetragonal ( $sp^3$ ), gerando materiais com propriedades bastante diferentes entre si, os chamados alótropos apresentados na Figura 10, que podem ser zero dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D) (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; ONYANCHA et al., 2022).

Figura 10 – Representação dos alótropos do carbono: (a) grafeno, (b) nanotubo de carbono, (c) fulereno e (d) diamante.



Fonte: Adaptada de Giubileo et al. (2018).

Como exemplos, o grafite ( $sp^2$ ) e o diamante ( $sp^3$ ) são formas alotrópicas mais comuns do carbono, exigindo respectivamente estabilidade e metaestabilidade termodinâmica. O grafite, em particular, é conhecido por sua estrutura lamelar composta por camadas bidimensionais de átomos de carbono interconectados em um arranjo em forma de favo de mel, formando o que é chamado de grafeno ( $sp^2$ ) (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; ONYANCHA et al., 2022). O grafeno é considerado um alótropo do carbono com propriedades notáveis e tem sido objeto de intensa pesquisa nas últimas décadas. Sua estrutura planar é composta por carbonos com hibridização  $sp^2$ , as quais são mais fortes do que as do tipo  $sp^3$ . A maior dureza e resistência do diamante em comparação ao grafite ocorre por que a ligação entre as camadas de grafeno ocorre por forças de Van der Waals (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; ONYANCHA et al., 2022).

A descoberta dos fulerenos por Kroto et al. (1985) foi outro marco significativo

na pesquisa sobre nanoestruturas à base de carbono. Os fulerenos são nanomoléculas esferoidais estáveis de dimensão zero (0D), sendo o fulereno  $C_{60}$ , também conhecido como “buckminsterfulereno”, a forma mais abundante e simétrica dessa classe de compostos. O  $C_{60}$  é composto por sessenta átomos de carbono em hibridização  $sp^2$ , organizados de maneira a formar um icosaedro truncado não regular com trinta e duas faces (ONYANCHA et al., 2022).

Os nanotubos de carbono (NTCs) são formas alotrópicas do Carbono sintéticas que foram caracterizadas e analisadas por Iijima (1991), que são materiais que exibem propriedades diretamente relacionadas à sua forma 1D, isto é, estrutura geométrica e morfologia. Topologicamente, os NTCs são estruturas cilíndricas alongadas com cavidade interna oca, diâmetros de 1 a várias dezenas de nanômetros e comprimentos que podem alcançar vários micrômetros ( $\mu m$ ), as quais são formadas por átomos de carbono interligados por meio de ligações covalentes em hibridização  $sp^2$  compondo uma rede de células hexagonais. Adicionalmente, estas estruturas podem estar fechadas por semiesferas de fulereno, sendo estes NTCs conhecidos como *closed caps*. Caso as extremidades sejam abertas, eles são conhecidos como *open caps* (ZAPOROTSKOVA et al., 2016; ONYANCHA et al., 2022).

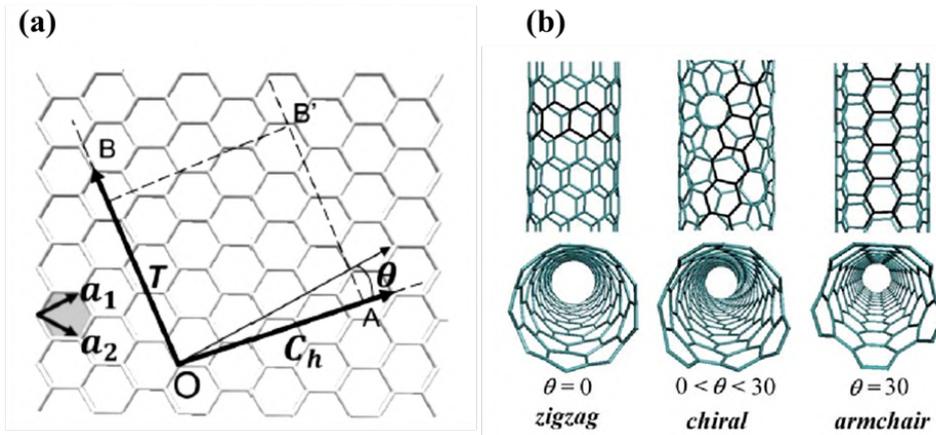
### 2.7.1 Estrutura e Classificação

A estrutura de um nanotubo de carbono (NTC) pode ser compreendida por meio de uma folha de grafeno, que ao ser enrolada forma um cilindro fechado com cavidade interna oca. Assim, a estrutura de um único NTC pode ser definida por um vetor quiral  $\vec{C}_h$  que corresponde à orientação dos hexágonos formados pelos átomos de carbono em relação ao eixo do tubo que pode ser expresso por dois vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  de base da rede hexagonal do grafeno por meio da equação 2.1 (LÉONARD, 2008; SOARES, 2019).

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

Onde  $n$  e  $m$  são um par de números inteiros que correspondem aos chamados índices de Hamada, os quais devem satisfazer a relação  $0 \leq m \leq n$ . A quiralidade dos NTCs pode ser especificada por meio de um ângulo quiral  $\theta$  que corresponde ao ângulo situado entre o vetor ( $\vec{C}_h$ ) e o vetor unitário  $\vec{a}_1$ , o qual pode variar de  $0^\circ$  a  $30^\circ$ , permitindo com que os NTCs apresentem modificações em suas propriedades eletrônicas assumindo carácter metálico ou semicondutor (LÉONARD, 2008). A Figura 11(a) mostra a estrutura geométrica de um NTC por meio da representação ilustrativa da rede hexagonal do grafeno destacando o vetor  $\vec{C}_h$ , os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e o ângulo quiral  $\theta$ .

Figura 11 – Estrutura geométrica de um NTC em (a) representação ilustrativa da rede hexagonal do grafeno mostrando o vetor quiral  $\vec{C}_h$ , os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  de base e o ângulo quiral  $\theta$ . (b) representação das diferentes classificações dos NTCPS em função da quiralidade.



Fonte: Adaptado de Yao et al. (2016) e Galano (2010).

Os índices  $n$  e  $m$  e o vetor  $\vec{C}_h$  permitem estimar o diâmetro de um nanotubo ( $d_t$ ) por meio da relação mostrada na equação 2.2.

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}, \quad (2.2)$$

onde  $a_{C-C}$  caracteriza a diferença entre os átomos de carbono mais próximos (igual a  $0,1421 \text{ nm}$  no grafite). O ângulo quiral  $\theta$  também pode ser especificado através desses índices de Hamada por meio da relação dada na equação 2.3 (ZAPOROTSKOVA et al., 2016).

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \right) \quad (2.3)$$

Neste aspecto, um nanotubo de carbono de única parede, também chamado de Nanotubo de Carbono de Parede Simples (NTCPS) por apresentar uma única camada cilíndrica de grafeno, o qual pode ser gerado com diferentes tipos de quiralidade, onde suas propriedades dependem do seu arranjo atômico, isto é, de como a folha de grafeno será enrolada (direção do vetor quiral  $\vec{C}_h$ ), do diâmetro do tubo e do comprimento e morfologia da nanoestrutura (YAO et al., 2016; ZAPOROTSKOVA et al., 2016). A Figura 11(b) mostra as diferentes classificações de um NTCPS quanto à sua quiralidade. Assim, se um NTCPS possui índices  $(n,0)$ , isto é,  $n \neq 0$  e  $m = 0$ , com um ângulo quiral  $\theta = 0^\circ$ , o mesmo é denominado “zig-zag”. Se, o índice for  $(n,n)$ , ou seja,  $n = m \neq 0$ , com  $\theta = 30^\circ$  é classificado como “armchair”, porém, os NTCPSs compreendidos no intervalo  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  com índices  $(n,m)$ ,  $n \neq m \neq 0$ , é chamado de “chiral”.

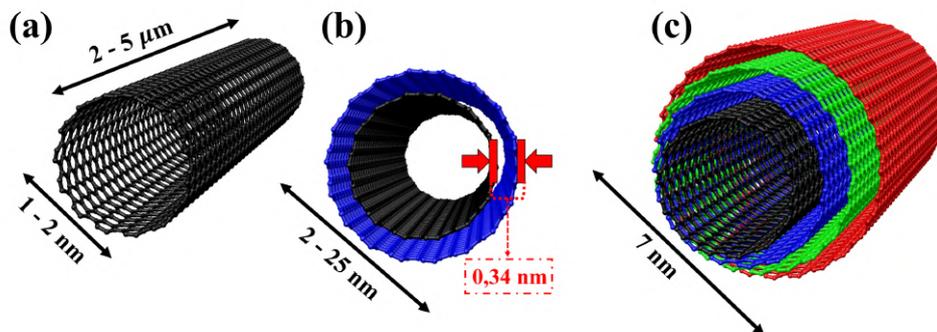
A quiralidade dos nanotubos de carbono desempenha um papel fundamental em suas propriedades físicas e eletrônicas. Estudos teóricos têm demonstrado que diferentes quiralidades resultam em diferentes estruturas de bandas eletrônicas e densidades de estados, afetando diretamente as propriedades de transporte e ópticas dos nanotubos.

Por exemplo, os nanotubos zig-zag apresentam propriedades semicondutoras com banda proibida, enquanto os nanotubos armchair são conhecidos por exibir comportamento metálico. Já os nanotubos chiral podem apresentar uma ampla gama de propriedades eletrônicas, variando de semicondutoras a metálicas, dependendo da combinação específica dos índices  $n$  e  $m$  (LÉONARD, 2008; YAO et al., 2016; ZAPOROTSKOVA et al., 2016).

Além disso, a quiralidade dos nanotubos de carbono também influencia outras características, como a estabilidade estrutural, a reatividade química e as propriedades mecânicas. Estudos experimentais têm demonstrado que os nanotubos chiral exibem maior estabilidade estrutural em comparação com os nanotubos zig-zag e armchair, o que está relacionado à minimização da energia de deformação da rede de carbono. Essa estabilidade estrutural confere aos nanotubos chiral uma maior resistência mecânica e rigidez, tornando-os promissores para aplicações em materiais compósitos de alta resistência citeYao2016, Zaporotskova2016, Onyancha2022.

Os NTCs também podem apresentar além de uma única camada (NTCPS), duas ou múltiplas camadas concêntricas “de grafeno”, sendo classificados como Nanotubo de Carbono de Parede Dupla (NTCPD) e Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPMs), respectivamente, assim como mostrado ilustrativamente na Figura 12.

Figura 12 – Ilustração da classificação dos NTCs quanto à quantidade de camadas em sua estrutura em (a) NTCPS, (b) NTCPD e (c) NTCPMs.



Fonte: Autoria própria.

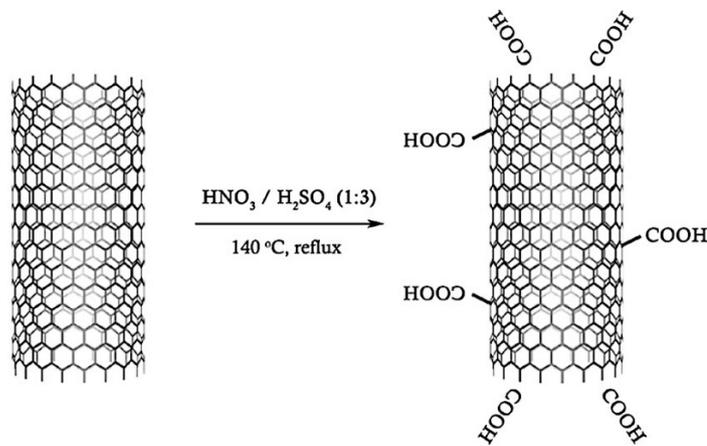
Os NTCPSs possuem diâmetros variando de 0,7 a 1,65 nm, com comprimentos da ordem de vários μm. Os NTCPMs podem apresentar diâmetros entre 4 e 30 nm, usualmente superiores a 7 nm, com comprimentos de até 1 μm e de 2 a 50 camadas com um espaçamento interplanar entre camadas adjacentes em torno de 0,34 nm que corresponde a uma distância ligeiramente maior que a distância entre as camadas de grafeno na estrutura do grafite. Esse aumento no espaçamento interplanar é atribuído à tensão gerada pelo efeito de curvatura dos tubos, que ocorre durante a síntese dos NTCPMs. A presença de múltiplas camadas confere aos NTCPMs propriedades singulares, como maior área superficial e capacidade de adsorção, tornando-os excelentes candidatos para aplicações em catálise, armazenamento de energia e materiais compostos (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021).

### 2.7.2 Funcionalização

Como discutido, os NTCs são materiais versáteis com características únicas que são atrativas para o desenvolvimento de inúmeras aplicações. No entanto, a utilização prática dos NTCs enfrenta desafios devido à sua insolubilidade em suspensões aquosas na maioria dos solventes comuns, mesmo após processos de purificação. Essa insolubilidade é resultado das fortes forças de Van der Waals entre os NTCs, que levam à formação de aglomerados hidrofóbicos. Para superar essa limitação, a funcionalização dos nanotubos de carbono é essencial, pois esse processo torna possível controlar a solubilização dos NTCs, permitindo seu uso com solventes específicos para cada aplicação. Além disso, a funcionalização aumenta sua biocompatibilidade, reduzindo riscos à saúde e possibilitando sua utilização em sistemas de carregamento de fármacos. Também permite o controle da interação com outros grupos funcionais, contribuindo para melhorar a adesão entre reforço e matriz em nanocompósitos (AFSHARI; MAZINANI; ABDOUSS, 2015; ZHOU; FANG; RAMASAMY, 2019).

Como exemplo, Ribeiro et al. (2017) apresenta um processo de funcionalização de NTCs a partir de tratamento em refluxo ácido em  $HNO_3/H_2SO_4$  (1:3) à  $140^\circ C$ , como representado na Figura 13.

Figura 13 – Funcionalização de NTCs com ácido carboxílico.



Fonte: Adaptado de Ribeiro et al. (2017).

No processo descrito, a solução ácida degrada as paredes externas dos NTCs, o que é acelerado pela temperatura utilizada. Além de gerar defeitos, que também são um tipo de funcionalização, essa degradação gera regiões mais reativas nas paredes, nas quais radicais podem se ligar. Para este caso, os NTCs são funcionalizados com radicais de carboxila (COOH), o que melhora bastante a solubilidade em solventes polares, como a água e a acetona, tornando este tipo de material o ideal para a nanoestruturação do ABS, também solúvel em acetona (AFSHARI; MAZINANI; ABDOUSS, 2015; ZHOU; FANG; RAMASAMY, 2019).

### 2.7.3 Propriedades

Por conta de sua estrutura e dos efeitos de escala, os NTCs exibem propriedades notáveis. Por exemplo, Estudos demonstram que os NTCs exibem uma resistência à tração da ordem de  $60 \text{ GPa}$ , o que os coloca acima de materiais de alto desempenho (YU et al., 2000; RUOFF; QIAN; LIU, 2003; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021). Além disso, os NTCs apresentam uma condutividade térmica elevada, alcançando até  $6000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , o que os coloca acima do diamante e do grafeno (SAMANI et al., 2012; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021). Além dessas características, os NTCs também apresentam condutividade elétrica entre  $10^2$  e  $10^6 \text{ S/m}$ , equiparável à materiais metálicos como o cobre (XIE; MAI; ZHOU, 2005; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021). A Tabela 2 apresenta algumas das propriedades dos NTCs.

Tabela 2 – Propriedades dos nanotubos de carbono de paredes simples.

Propriedade	NTCPS	Comparação
Densidade	$1,33 - 1,40 \text{ g/cm}^3$	Alumínio possui densidade de $2,7 \text{ g/cm}^3$
Resistência à tração	$\approx 45 \times 10^9 \text{ Pa}$	Ligas de aço de alta resistência quebram a $\approx 2 \times 10^9 \text{ Pa}$
Resiliência	Podem curvar em altos ângulos sem danos	Metais e fibras de carbono fraturam nos contornos de grão
Capacidade de carreamento de corrente	$\approx 10^9 \text{ A/cm}^2$	Fios de cobre queimam a $\approx 10^6 \text{ A/cm}^2$
Transmissão de calor	$\approx 6000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ à temperatura ambiente	Diamante transmite $\approx 3320 \text{ W/m}\cdot\text{K}$
Estabilidade térmica	Até $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ no vácuo e $750^\circ\text{C}$ no ar	Fios metálicos em microchips derretem a $600 - 1000^\circ\text{C}$

Fonte: Adaptada de Al-Rabadi e Mousa (2012).

Apesar das propriedades dos NTCs de paredes múltiplas não chegarem ao nível das propriedades dos NTCs de paredes simples, seu desempenho ainda é comparável a diversos materiais de alto desempenho (AL-RABADI; MOUSA, 2012; SONKAR; NARVDESHWAR; GUPTA, 2021), o que os tornam úteis na produção de nanocompósitos, como será discutido.

## 2.8 Nanocompósitos de ABS/NTCs

A utilização de nanomateriais tem dificuldades devido ao processamento, sobretudo para materiais que tendem a se aglomerar como é o caso dos NTCs. Neste sentido, a primeira alternativa para minimizar esse problema é a funcionalização dos materiais, o que além de reduzir a tendência de aglomeração dá controle sobre a solubilidade do material, como discutido. A outra alternativa é a nanoestruturação de materiais com as nanopartículas, o que gera materiais nanocompósitos com características distintas das matrizes, que podem ser cerâmicas, metálicas ou poliméricas (BOGUE, 2011; SONI; THOMAS; KAR, 2020).

Neste sentido, a literatura indica que a produção de nanocompósitos de NTCs em matrizes poliméricas gera materiais com a processabilidade e versatilidade dos polímeros, em conjunto com as propriedades mecânicas, elétricas, entre outras dos NTCs. Por exemplo, estes materiais nanocompósitos podem ser utilizados para a construção de semicondutores flexíveis, os quais têm aumento de vida útil devido a carga de NTCs. Neste sentido, a incorporação dos NTCs em matrizes poliméricas ajuda na utilização das propriedades em macroescala, o que é difícil apenas com o nanomaterial (MOSES; GANGRADE; MANDAL, 2019; ZAIDI et al., 2022).

Dentre as matrizes poliméricas pode-se destacar o ABS, em função de suas propriedades apresentadas na seção 2.5.2 e, sobretudo, pela sua aplicabilidade na manufatura aditiva. A literatura indica que a produção de filamentos nanoestruturados é uma alternativa viável para a produção de dispositivos nanoestruturados, aproveitando as possibilidades de prototipagem rápida e a liberdade criativa da MA por FDM (PODSIADŁY et al., 2021; DUL et al., 2022).

Nesta linha, Dul et al. (2022) apresentam a produção de nanocompósitos de ABS e NTCs de paredes simples e de paredes múltiplas, para comparação, através de dois métodos sem uso de solventes. Porém um método se baseia na mistura dos materiais após o derretimento do polímero e o outro na mistura durante a extrusão do filamento. Por esse motivo, é mais difícil controlar a dispersão, o que se reflete em problemas de extrusão durante a impressão, como o entupimento dos bicos, como reportado por estes autores para percentuais em massa acima de 10%.

No trabalho de Podsiadły et al. (2021), antes da extrusão para a produção dos filamentos, os NTCs e o ABS são misturados utilizando acetona e banho ultrassônicos para a produção de *pellets*, os quais são produzidos com 0,99, 1,96, 4,76 e 9,09 % em massa de NTCs. Entretanto, as temperaturas utilizadas na extrusora, 140 e 155 °C, foram baixas para derreter o polímero adequadamente, como pode ser observado pelas propriedades do ABS na seção 2.5.2.

Em outro trabalho, Gardea et al. (2020) apresenta o desenvolvimento de filamentos de ABS e NTCs produzidos pela solubilização dos materiais em tolueno, seguido de banho ultrassônico, em percentuais de massa de nanotubos de 1, 2 e 4 %. Para este caso,

a temperatura utilizada foi de 230 °C, sem problemas reportados pelos autores tanto na produção dos filamentos quanto na impressão 3D. Como nos demais trabalhos, as propriedades mecânicas das amostras foram aprimoradas pela nanoestruturação do ABS.

Com base na literatura, a nanoestruturação do ABS com NTCs é possível e aprimora das propriedades do polímero. Com base nestes trabalhos, a solubilização dos materiais e a dispersão em solvente apresenta melhores resultados para a produção de nanocompósitos, porém é importante definir bem os parâmetros de extrusão e de impressão para utilizar esses materiais sem problemas. Indo mais além, é esperado que os espectros Raman dos materiais apresentem uma assinatura única, que se enquadra como PUF, o que pode ser utilizado para gerar chaves criptográficas com dependência no processamento dos materiais.

## 2.9 Espectroscopia Raman

Em 1928, Chandrasekhara Venkata Raman desenvolveu os fundamentos do que viria a ser conhecida como espectroscopia Raman, com base no espalhamento de fótons pelos átomos de um material, o que causa alteração na frequência dos fótons de acordo com a energia dos estados de vibração dos átomos, fenômeno conhecido como efeito Raman. Quando um feixe de luz monocromática, geralmente proveniente de um laser, incide sobre uma amostra, parte dessa luz é espalhada. A maioria dos fótons espalhados tem a mesma energia (ou frequência) que o feixe incidente, chamado de espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. No entanto, uma pequena fração dos fótons é espalhados de forma inelástica, espalhamentos Stokes e anti-Stokes, e sofre uma mudança na energia, resultando no chamado deslocamento Raman. Essa mudança de energia está relacionada à interação dos fótons com as vibrações moleculares ou outras excitações do material. Para que o material apresente modos de vibração ativos no Raman, é preciso que suas moléculas apresentem polarizabilidade (SALA, 2008; JONES et al., 2019).

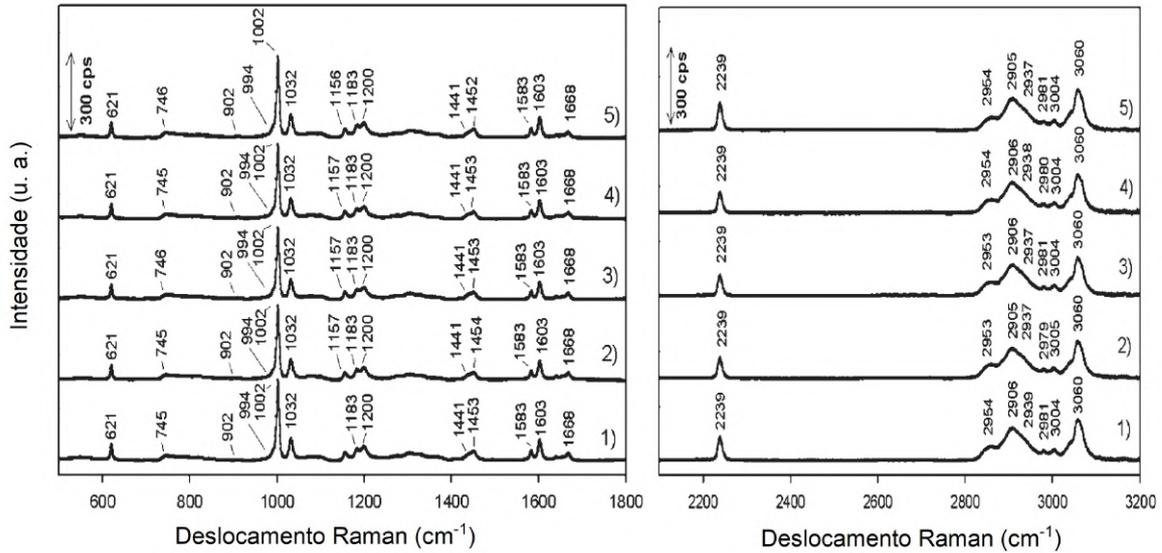
A espectroscopia Raman permite a análise desses deslocamentos Raman, que são expressos em termos de números de onda ou frequências. O espectro Raman resultante é único para cada material, revelando informações sobre sua estrutura molecular, ligações químicas, grupos funcionais e até mesmo a presença de impurezas e defeitos. Isso é possível pois cada grupo funcional apresenta regiões específicas do espectro onde podem ser observados, por exemplo, a ligação entre carbonos em compostos aromáticos e no grafeno e nos NTCs é identificada com um modo vibracional em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (SALA, 2008; JONES et al., 2019).

### 2.9.1 Espectro Raman ABS

Como discutido, cada material tem um espectro bem definido, que pode ser interpretado como a sua assinatura, o qual é influenciado pelas condições do material, como defeitos, deformações, impurezas, doping, entre outros (SALA, 2008). Neste sentido, o

trabalho de Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014) apresenta o espectro Raman do ABS, como mostrado na Figura 14, além de discutir os modos vibracionais que originam as principais bandas.

Figura 14 – Espectros Raman do ABS puro.



Fonte: Adaptado de Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014).

Como apresentado pelo autor, os picos com alta intensidade em  $1002\text{ cm}^{-1}$  são referentes à vibração de respiração das ligações entre carbonos dos anéis benzênicos do poliestireno, enquanto a banda em  $3060\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento das ligações  $=C-H$  desses anéis. As bandas em  $1583$  e  $1603\text{ cm}^{-1}$  indicam a vibração das ligações entre carbonos nos anéis benzênicos. Outra banda característica do ABS está em  $2239\text{ cm}^{-1}$  e é atribuído às ligações triplas entre carbono e nitrogênio da acrilonitrila. As bandas da estrutura do butadieno são identificadas em  $1640$ ,  $1653$  e  $1668\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente para os isômeros vinil, cis e trans.

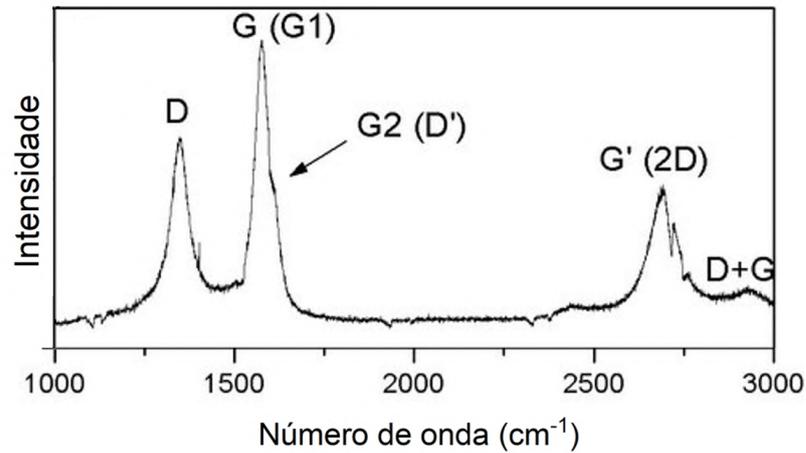
A partir da identificação destes modos vibracionais, é possível determinar a presença do ABS na estrutura de compósitos e o efeito do processamento sobre o material, como no caso do nanocompósito produzido para este trabalho. Apesar disso, pode haver peculiaridades no espectro Raman dependendo do método de síntese dos materiais, como será discutido na seção 4.4.

## 2.9.2 Espectro Raman NTC

A presença de diversos defeitos, como desordem estrutural, vacâncias e esfoliações nas paredes externas, desencadeia a ativação da banda D em nanotubos de carbono através de um espalhamento de segunda ordem, como discutido por Dresselhaus et al. (2010) e Reis et al. (2018). Esses defeitos estruturais podem surgir durante a síntese ou ser introduzidos intencionalmente por meio de processos de funcionalização química, visando modificar as

propriedades dos NTCs para aplicações específicas (KUMAR, 2011). A Figura 15 apresenta o espectro Raman de NTCs de paredes múltiplas, com suas principais bandas.

Figura 15 – Espectro Raman de NTCs de paredes múltiplas.



Fonte: Adaptado de Zdrojek et al. (2004).

Ao analisar detalhadamente os espectros Raman dos NTCs, a aplicação de técnicas de deconvolução em lorentzianas indica a presença de várias sub-bandas em compoendo banda D, fornecendo informações valiosas sobre a estrutura e propriedades desses materiais nanoestruturados. Entre as sub-bandas identificadas, destacam-se  $D''$ , relacionada ao modo de respiração do anel aromático,  $D_{LA}$  e  $D_{LO}$ , correspondentes a fônons acústicos e ópticos longitudinais, respectivamente. Além disso, são observadas as sub-bandas  $D_E$  e  $D_D$ , localizadas à esquerda e à direita da banda D, e a sub-banda  $D_{middle}$ , situada no centro entre as bandas D e G. Essa sub-banda  $D_{middle}$  revela a presença de carbono amorfo no nanomaterial, fornecendo *insights* adicionais sobre a estrutura e composição dos NTCs (REIS et al., 2018; BRITO et al., 2022).

A ocorrência dessas "bandas satélites" está estreitamente associada a mudanças estruturais na superfície dos nanotubos de carbono, as quais podem ser induzidas por processos de funcionalização química, ampliando as possibilidades de modificação e aplicação desses materiais versáteis, como discute Reis et al. (2018). A compreensão e controle dessas sub-bandas no espectro Raman dos NTCs são fundamentais para explorar suas propriedades eletrônicas, mecânicas e ópticas, abrindo caminho para uma ampla gama de aplicações em dispositivos nanoestruturados, como sensores, nanocompósitos e eletrônica molecular (KUMAR, 2011).

A banda G em nanotubos de carbono é resultante do espalhamento Raman de primeira ordem e está associada aos modos vibracionais ativos nas estruturas  $sp^2$ , que correspondem às vibrações tangenciais dos átomos de carbono nas direções axial e circunferencial. Essa banda é considerada uma assinatura da cristalinidade ou grafitação do material. Ao analisar os espectros, observa-se a presença de sub-bandas distintas, tais como  $G_{(BWF)-like}$  (Breit-Wigner-Fano),  $G_{int}$  e  $G_{ext}$ , que estão relacionadas à aglome-

ração, deformação radial e distribuição de diâmetros dos nanotubos internos e externos, respectivamente (DRESSELHAUS et al., 2010; REIS et al., 2018; BRITO et al., 2022).

Variações nas sub-bandas  $G_{int}$  e  $G_{ext}$  podem fornecer insights sobre processos de deformação, como compressões, estiramentos e deformações plásticas, uma vez que a frequência de vibração da banda principal  $G$  é sensível às mudanças nas distâncias interatômicas de carbono. Essas informações são cruciais para entender e controlar as propriedades mecânicas de materiais nanoestruturados. Além disso, destaca-se a presença da sub-banda  $D'$ , originada de um processo de dupla ressonância do espalhamento de segunda ordem, que está associada à desordem estrutural e imperfeições na rede cristalina dos nanotubos (DRESSELHAUS et al., 2010; REIS et al., 2018; BRITO et al., 2022).

Em altas frequências, existem modos vibracionais característicos originados de interações de segunda ordem das bandas  $D$  e  $G$ , conhecidos como  $2D$  e  $D + G$ . Todas estas bandas e sub-bandas dependem da estrutura e do estado dos NTCs. Por exemplo, quando eles estão comprimidos, há um deslocamento para altas frequências da sub-banda  $G_{ext}$  associada às paredes mais externas dos nanotubos, processo conhecido como *blueshift*. Inversamente, o deslocamento para frequências mais baixas é chamado de *redshift* (DRESSELHAUS et al., 2010; REIS et al., 2018; BRITO et al., 2022). As mudanças no espectro podem ser analisadas por esses deslocamentos, porém é importante levar em consideração o comprimento de onda e a potência do laser utilizado, pois alterações nestes parâmetros causam mudanças no espectro (YANG; WANG; ZHANG, 2020).

Com base nos tópicos apresentados nesta seção, a seguinte apresenta os materiais e métodos utilizados para a produção dos nanocompósitos de NTCs em matriz polimérica de ABS, assim como a modelagem e impressão dos NanoCodecs. Após isso, são apresentados os métodos de caracterização elétrica, morfológica e vibracional do material, bem como o código escrito em Python para a criação de chaves criptográficas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e os métodos utilizados para a obtenção do nanocompósito de ABS/NTC, assim como a impressão do chamado NanoCodec e dos selos circular e quadrado, nas seções 3.1 e 3.2 respectivamente. Em seguida, são apresentadas as metodologias utilizadas para a caracterização elétrica com um picoamperímetro, a morfológica por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e a vibracional por espectroscopia Raman.

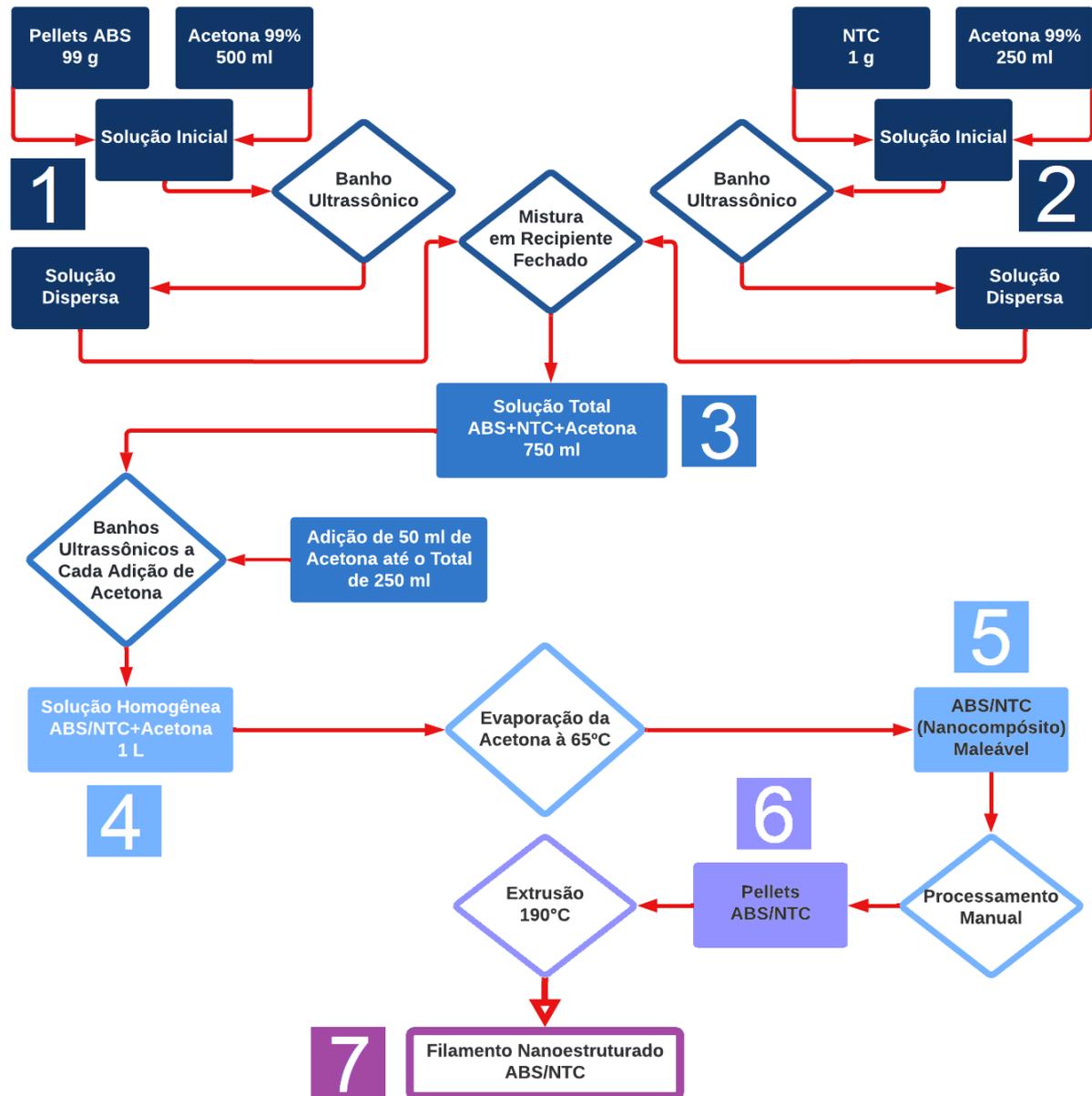
#### 3.1 Nanocompósito ABS/NTCs

De acordo com a literatura, nanocompósitos de matriz polimérica apresentam assinaturas espectrais Raman únicas, as quais dependem não só dos materiais usados como também do método de produção. Neste sentido, a possibilidade de produção de peças complexas por manufatura aditiva motivou a seleção do ABS como matriz polimérica, por ser um dos materiais mais comuns nessa área, além de apresentar propriedades suficientes para aplicações práticas, como apresentado na seção 2.5.

Também pelas propriedades, foram utilizados nanotubos de carbono no trabalho. Além disso, a literatura apresenta resultados promissores na preparação de nanocompósitos de ABS/NTCs, como apresentado na seção 2.8. Para possibilitar a mistura com o ABS, os NTCs utilizados foram de paredes múltiplas e funcionalizados com ácido carboxílico, o que possibilita sua dispersão em solventes polares, como a acetona. A produção do nanocompósito de ABS/NTCs foi realizada no Laboratório de Nanoestruturação 3D (LabNano 3D), localizado no campus da UFPA em Belém.

O método de produção dos nanocompósitos consiste em preparar duas soluções, uma com *pellets* de ABS solubilizados em acetona com 99 % de pureza e outra com NTCs solubilizados em acetona com mesma pureza. Após a mistura e secagem dos solventes, é possível produzir *pellets* de ABS/NTCs e extrudá-los para produção de filamentos prontos para a MA por FDM. Por este método foram produzidos filamentos com 1% e 2% em massa de NTCs, materiais respectivamente denominados de ABS/NTC1%*m/m* e ABS/NTC2%*m/m*. O processo completo de produção do filamento de ABS/NTC1%*m/m* é apresentado no fluxograma da Figura 16.

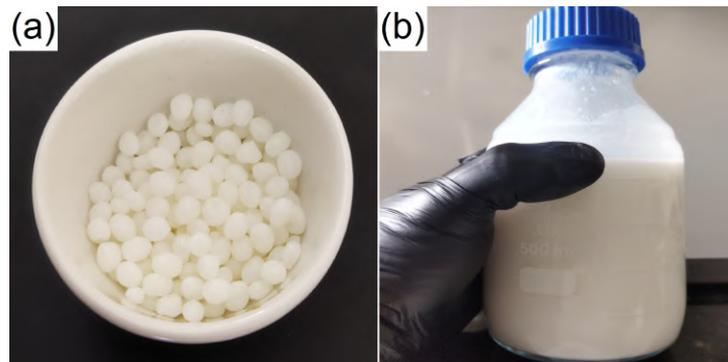
Figura 16 – Fluxograma do método de preparação do nanocompósito ABS/NTC.



Fonte: Autoria Própria.

Para a produção do filamento de ABS/NTC1%*m/m*, na Etapa 1 foram utilizados 99 *g* de *pellets* de ABS comercial para preparar uma solução em 500 *ml* de acetona, a qual ficou inicialmente em repouso por 24 horas. Este processo garante o início da dissolução dos *pellets* mostrados na Figura 17(a), o que é fundamental para a dispersão posterior dos NTCs.

Figura 17 – Fotografias dos (a) *Pellets* de ABS e (b) da Solução Inicial de ABS e Acetona.



Fonte: Autoria Própria.

Em seguida, a solução foi levada para uma lavadora ultrassônica Schulster L100, em 10 ciclos de 480 segundos à uma frequência de 42  $kHz$ , o que finaliza a dissolução do ABS na acetona, como observado na Figura 17(b). Na Etapa 2, um processo semelhante foi realizado com os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico mostrados na Figura 18, com a preparação de uma solução com 1  $g$  de NTCs em 250  $ml$  de acetona para posterior banho ultrassônico. Os NTCs utilizados foram adquiridos do Centro de Ciências Biológicas e da Natureza (CCBN) da Universidade Federal do Acre (UFAC) com 99,80% de pureza, foram sintetizados por CVD à 750  $^{\circ}C$  e posteriormente tratados em refluxo de  $HNO_3/H_2SO_4$  na proporção 3 : 1 para sua funcionalização.

Figura 18 – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizados com Ácido Carboxílico.

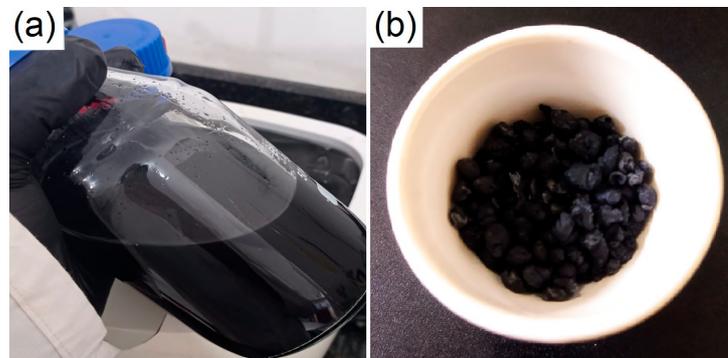


Fonte: Autoria Própria.

Quando dispersos em acetona e colocados em ciclos banho ultrassônico, os efeitos mecânicos sobre os NTCs geram funcionalizações e defeitos nas paredes dos nanotubos, o que prejudica em parte suas propriedades, porém melhora sua interação com o ABS. Após a preparação, na Etapa 3 estas duas soluções foram misturadas em um recipiente fechado e, na Etapa 4, foram levadas para mais cinco ciclos de 480 segundos em banho ultrassônico, para homogeneizar a mistura. Neste processo, foi adicionado 50  $ml$  de acetona após cada ciclo, para acelerar a solubilização dos materiais.

Após a homogeneização da solução, na Etapa 5 o solvente precisou ser evaporado, o que foi feito gradualmente com um agitador magnético com mesa aquecedora, ajustado para 65 °C e na sua rotação máxima. Após a evaporação de quantidade suficiente de acetona, o nanocompósito apresenta as características de uma pasta, permitindo o início da Etapa 6: a produção manual de novos *pellets*, com diâmetros entre 3 e 5 milímetros. Inicialmente, o material foi despejado em uma superfície de vidro lavada com água destilada e álcool isopropílico, para a produção dos *pellets* e estes, após prontos, foram postos em uma capela química por uma hora, para a secagem final à temperatura ambiente pelo fluxo de ar do exaustor. A solução de ABS, NTCs e acetona é mostrada juntamente com os pellets produzidos na Figura 19.

Figura 19 – Fotografia da (a) Solução de ABS, NTCs e Acetona e (b) dos pellets produzidos.



Fonte: Autoria Própria.

Com os *pellets* prontos, na Etapa 7 eles foram utilizados para a produção de filamentos em uma máquina extrusora modelo CV da marca Filmac 3D, mostrada na Figura 20. Ela atinge temperaturas de até 400 °C, com taxa de extrusão de 2,2 m/min o que equivale a 350 g de filamento por hora, os quais são produzidos com diâmetro aproximado de 1,75 mm para se adequar ao padrão das impressoras do tipo FDM.

Figura 20 – Máquina extrusora utilizada na produção dos filamentos de ABS/NTC.



Fonte: Autoria Própria.

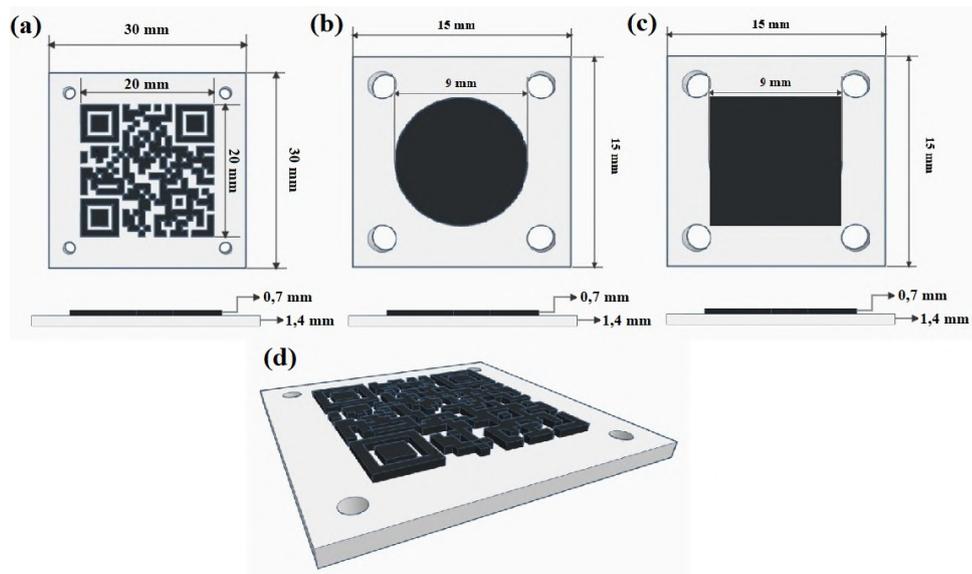
Para a produção dos filamentos, a temperatura usada foi de até 195 °C, a qual permite a extrusão do material sem danificá-lo. No decorrer do processo, o filamento

foi sendo enrolado em uma bobina, evitando seu rompimento e garantindo um diâmetro relativamente uniforme de  $1,75 \text{ mm}$ . Este mesmo processo foi replicado para a produção do filamento de ABS/NTC2%/m, com a alteração da quantidade de material nas Etapas 1 e 2. Para este caso, foram utilizados  $98 \text{ g}$  de *pellets* de ABS e  $2 \text{ g}$  de NTCs para a preparação das soluções iniciais. Além disso, também foi produzido um filamento de ABS puro a partir dos *pellets*, para comparação com o filamento comercial utilizado.

### 3.2 Impressão

Após a produção dos filamentos de ABS/NTC1%/m e ABS/NTC2%/m, foram produzidos os modelos tridimensionais, um QR code e dois selos, um circular e outro quadrado, os quais são apresentados na Figura 21. As dimensões foram definidas para que as peças sejam as menores possíveis, levando em consideração as limitações das impressoras 3D utilizadas, de modo que a qualidade de impressão seja garantida.

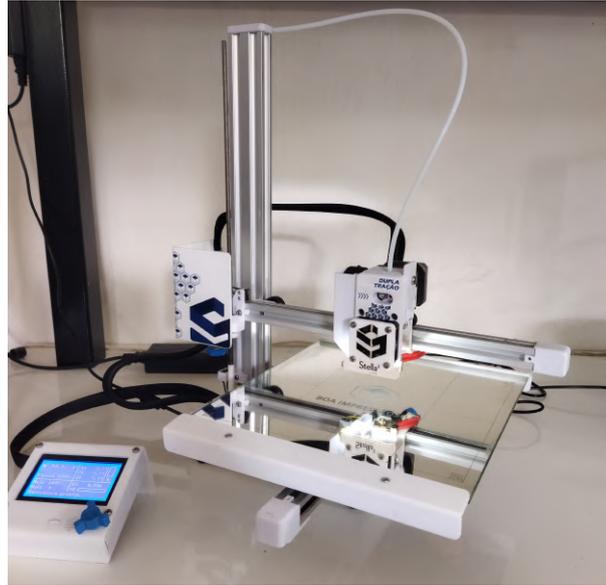
Figura 21 – Vistas superior e lateral do (a) QR code com NanoCodec, (b) Selo Circular, (c) Selo Quadrado e (d) visão em perspectiva do QR code com NanoCodec.



Fonte: Autoria Própria.

Com estes modelos prontos, é possível configurar os parâmetros de impressão no software PrusaSlicer, responsável por fatiar o modelo tridimensional, convertendo-o em um conjunto de comandos conhecidos como G-codes, que controlam o movimento e a deposição do polímero na impressora 3D. Dentre esses parâmetros, o mais importante foi a temperatura de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , mais elevada do que o usual para o ABS, por conta dos NTCs. A impressora utilizada foi uma Stella 3 Lite da marca nacional Boa Impressão 3D, mostrada na Figura 22, a qual não conta com mesa aquecida, mas permite a impressão de peças pequenas de ABS, como o NanoCodec e os selos. A velocidade máxima de impressão deste equipamento é  $80 \text{ mm/s}$ , porém a velocidade utilizada foi mais baixa, de  $20 \text{ mm/s}$ , para facilitar a adesão entre as camadas de polímero e melhorar a qualidade das peças.

Figura 22 – Impressora 3D Stella 3 Lite.



Fonte: Autoria Própria.

Cada modelo apresentado na Figura 21 foi inicialmente impresso seis vezes, três para cada concentração de NTCs, com tempos de impressão aproximados de 30 minutos para os *QR codes* e de 10 minutos para os selos. Após isso, foram impressos mais dois conjuntos de selos com filamento de ABS puro comercial e de ABS puro produzido com a extrusora a partir de *pellets*, nomeados por simplicidade como ABS comercial e ABS extrudado, respectivamente. A caracterização elétrica, morfológica e vibracional do material utilizou grupos destas amostras, como descrito nas seções seguintes.

### 3.3 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica das amostras foi feita com um picoamperímetro Keithley modelo 6487, apresentado na Figura 23, do Laboratório de Nanoestruturação 3D da Universidade Federal do Pará, campus do Belém.

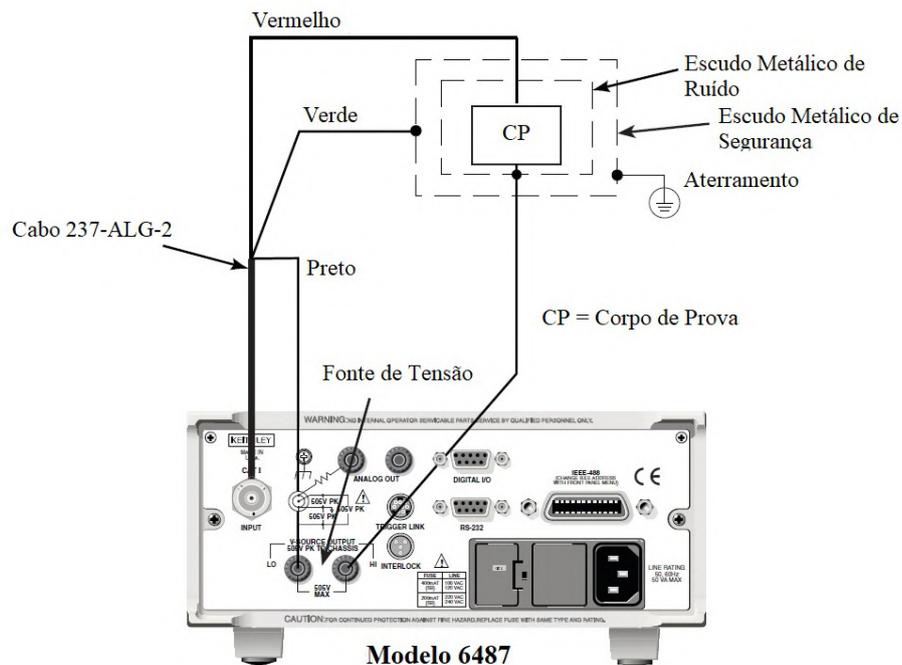
Figura 23 – Picoamperímetro Keithley modelo 6487.



Fonte: Autoria Própria.

Este equipamento foi utilizado para a medição da resistência elétrica de quatro amostras, as duas primeiras impressas com ABS comercial e ABS extrudado, e as outras duas com filamentos de ABS/NTC1%/m/m e ABS/NTC2%/m/m. O picoamperímetro possibilita essas medições mesmo nas amostras de polímero puro, as quais devem apresentar resistências elétricas elevadas, uma vez que o equipamento é capaz de medir correntes elétricas de até  $2\text{ nA}$ . Para isso, foi utilizada a conexão de duas pontas para a medição de resistência elétrica, como descrita no manual do picoamperímetro e apresentada na Figura 24.

Figura 24 – Conexão dos dispositivos ao picoamperímetro pelo método de duas pontas.



Fonte: Adaptado do manual do equipamento<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> KEITHLEY. Model 6487 Picoammeter/Voltage Source User's Manual. Disponível em: <[https://www.keithley.com/~/media/Files/Manuals/6487\\_Picoammeter\\_Voltage\\_Source\\_User's\\_Manual.pdf](https://www.keithley.com/~/media/Files/Manuals/6487_Picoammeter_Voltage_Source_User's_Manual.pdf)>

As medições foram realizadas em uma cuba de isopor forrada com papel alumínio, atuando como escudo metálico mostrado na figura a fim de diminuir o ruído no sinal obtido. Além disso, para garantir a medição da resistência elétrica resultante da rede de NTCs no material, a superfície foi atacada quimicamente com ácido sulfúrico com 98 % de pureza antes da construção de terminais para medição feitos com tinta condutiva de prata.

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a caracterização morfológica das amostras, foram feitas análises na superfície e análises na região de fratura das amostras. Análises preliminares indicaram a dificuldade de identificar NTCs na superfície das amostras, em função da sua dispersão por todo o volume da amostra, por esse motivo também foi utilizado um ataque químico superficial com ácido sulfúrico (98 %) nas amostras para expor os NTCs. Além disso, para a análise das fraturas as amostras foram primeiramente resfriadas à temperaturas criogênicas com nitrogênio líquido, para gerar fraturas evitando a deformação plástica da matriz polimérica.

Para estas análises foram utilizadas partes dos NanoCodecs, porém as análises indicaram dificuldade de identificar NTCs nas micrografias superficiais, de modo que foi necessário realizar a raspagem do material para investigar a presença do nanomaterial no pó resultante. Após o preparo das amostras, elas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura MIRA 3 da TESCAN, o qual pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG), mostrado na Figura 25. Para isso, elas foram fixadas em *stubs* de 1,2 cm de diâmetro com fita de carbono e tinta condutiva de prata para aterrâ-las, evitando acúmulos de carga e facilitando o foco do equipamento.

Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN MIRA 3.



Fonte: Autoria Própria.

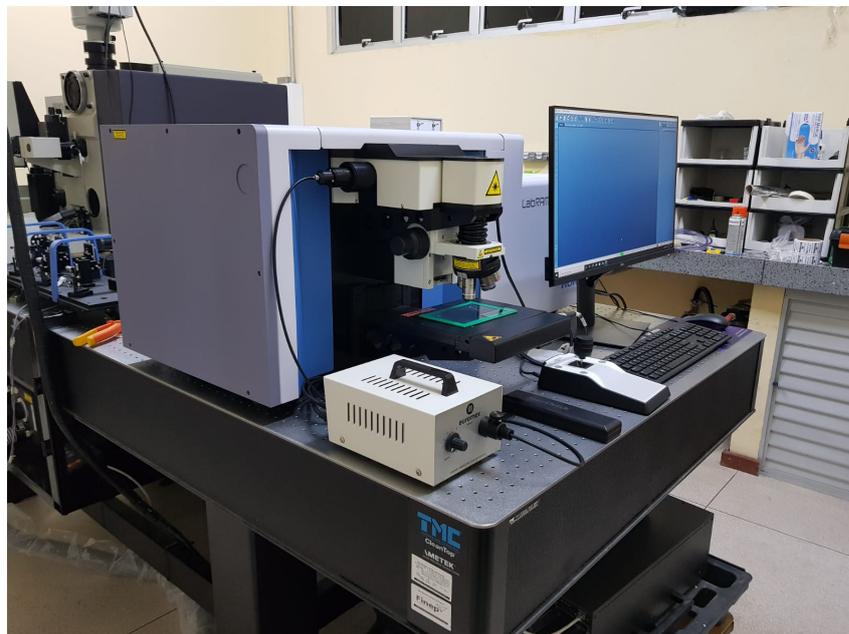
//download.tek.com/manual/6487-900-01(C-Mar2011)(User).pdf>. Acesso em: 13 maio 2023.

As micrografias foram obtidas utilizando o modo de elétrons secundários, cujo feixe é gerado por um canhão de emissão de campo (FEG), o que possibilita maior resolução nas imagens obtidas. O feixe foi gerado com um potencial de aceleração de 15 kV e as micrografias foram obtidas com ampliações progressivas de 2,77 k $\times$ , 11,1 k $\times$  e 27,7 k $\times$ , o que equivale a *view fields* respectivamente de 100, 25 e 10  $\mu\text{m}$ , para analisar a superfície de forma geral e depois investigar detalhes de sua morfologia, em particular a presença de NTCs. Para obter o foco nestas análises, o *work distance* foi ajustado entre 9,72 e 18,77 mm de acordo com as necessidades das amostras.

### 3.5 Espectroscopia Raman

A caracterização das amostras por espectroscopia Raman foi realizada com um equipamento LabRAM HR Evolution da Horiba Scientific, apresentado na Figura 26, utilizando lasers de 633 nm e 514 nm de comprimentos de onda e potências de 9,46 e 2,88 mW respectivamente. Este equipamento foi utilizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) da UFPA e as amostras utilizadas foram levadas diretamente após a sua impressão e armazenamento.

Figura 26 – Espectrômetro Raman Horiba Scientific LabRAM HR Evolution.



Fonte: Autoria Própria.

O espectro Raman foi obtido de três pontos de cada amostra produzida com o filamento de ABS/NTC1%/m para avaliar a homogeneidade das peças impressas. No caso das amostras preparadas com o filamento de ABS/NTC2%/m, foi possível obter os espectros de uma região apenas dos selos e do NanoCodec. Isso permite avaliar o resultado da extrusão para a produção do filamento e da impressão, além de permitir a comparação com uma das amostras impressas do filamento de ABS/NTC1%/m.

As amostras preparadas com o filamento de ABS/NTC1%/m foram obtidas com o laser vermelho, de comprimento de onda 633 *nm*, entretanto o equipamento não mostrou resultados relevantes para as amostras do filamento ABS/NTC2%/m, de modo que foi utilizado o laser verde, de comprimento de onda 514 *nm* para a aquisição de seu espectro. Isso pode influenciar nas posições e na intensidade dos modos vibracionais no espectro, como discutido na seção 2.9.2, porém ainda é possível inferir sobre a interação entre matriz e reforço nos nanocompósitos produzidos.

Adicionalmente, os espectros Raman do ABS extrudado e dos NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico como recebidos também foram obtidos. Isso foi feito para que eles sejam usados de referência para a análise dos nanocompósitos produzidos, porque é esperado que o seu espectro Raman seja ao menos uma sobreposição dos espectros dos materiais iniciais. Em ambos os casos foi utilizado o laser de comprimento de onda 633 *nm*.

Para as medições utilizou-se um filtro de potência de 5 %, pois as amostras são poliméricas e podem ser danificadas por frações maiores da potência do laser. As medições foram realizadas com número de acumulação de 2 e tempo de acumulação de 200 segundos, para a obtenção de espectros mais precisos, medidos na região de 900 a 3200  $cm^{-1}$ . Esses ajuste da configuração e a operação são feitos no software LabSpec 6 fornecido com o equipamento. Após isso, tratamento dos dados obtidos foi feito no software Peakfit, para o ajuste do espectro por subbandas lorentzianas, como apresentados nos seção 4.4.

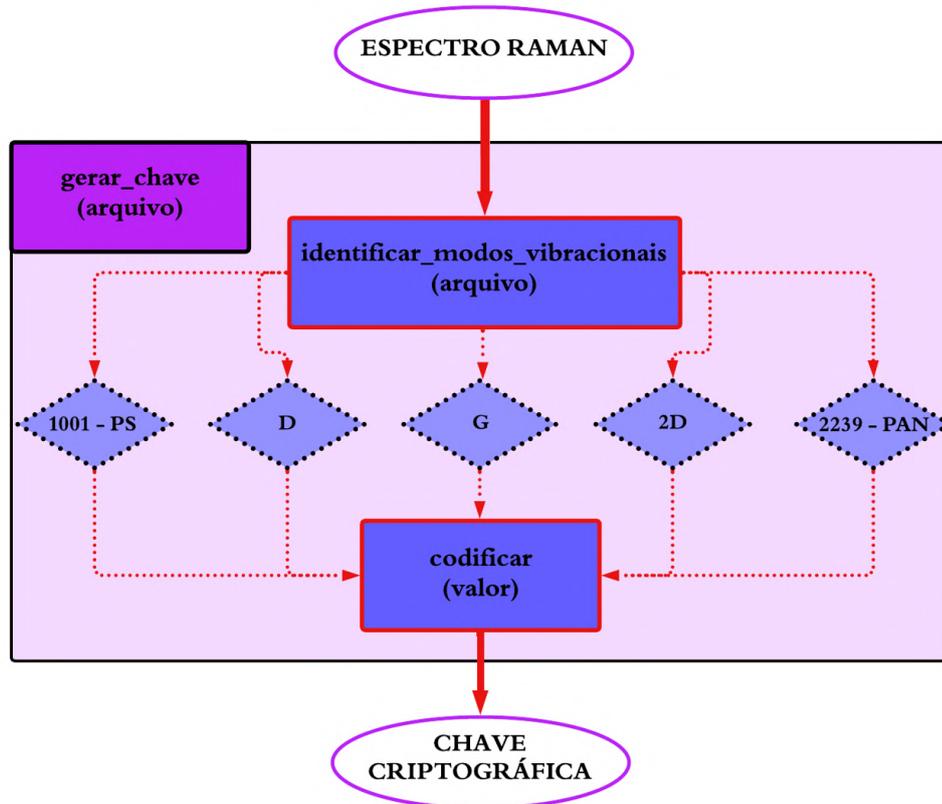
### 3.6 Codificação dos Espectros Raman

Para a produção de chaves criptográficas baseadas em PUFs de NTCs, foi desenvolvido um código em linguagem Python de programação para encriptar as informações do espectro Raman dos materiais obtidos, como apresentado no apêndice B. Este código utiliza dois pacotes para seu funcionamento: *numpy*<sup>2</sup>, o qual é fundamental para computação científica em Python; e *scipy*<sup>3</sup>, o qual é uma coleção de algoritmos matemáticos de funções de conveniência construídas com o *numpy*. A Figura 27 apresenta o fluxograma do funcionamento deste código.

<sup>2</sup> NumPy. **NumPy documentation**. Disponível em: <<https://numpy.org/doc/stable/>>. Acesso em: 07 jun. 2023.

<sup>3</sup> SciPy. **SciPy documentation**. <<https://docs.scipy.org/doc/scipy/>>. Acesso em: 07 jun. 2023.

Figura 27 – Fluxograma do código em Python para a encriptação de espectros Raman.



Fonte: Autoria Própria.

O objetivo deste código é receber um espectro Raman como entrada e retornar uma chave criptográfica com base neste espectro, o que é feito por três funções: *identificar\_bandas(arquivo)*; *codificar(valor)* e *gerar\_chave*. Para isso, o espectro Raman deve estar em formato .txt com duas colunas, a primeira para o deslocamento Raman e a segunda para a identidade. Apesar de construído desta forma, o código pode ser ajustado facilmente para outros formatos.

A partir disso, a função *identificar\_bandas(arquivo)*, a qual precisa do nome do arquivo como parâmetro, suaviza o sinal e identifica o valor máximo da intensidade do espectro, levando em conta o *background* do sinal. Essa suavização é feita utilizando o método de Savitzky-Golay, por meio de um polinômio de terceira ordem, o que permite a redução do ruído aleatório do sinal, assim como a remoção de *spikes* (WIERZBA et al., 2010). Feito isso, essa função identifica todas as bandas com intensidade de até 12 % desse valor, o que possibilita identificar as bandas D, G e 2D dos NTCs, aproximadamente em 1330, 1583 e 2660  $cm^{-1}$ , bem como as bandas em 1001 e 2235  $cm^{-1}$  do ABS. Por fim, esta função retorna o índice (basicamente a linha no arquivo .txt) com os dados de posição e intensidade dessas cinco bandas.

A função *codificar(valor)* recebe um valor numérico como parâmetro e muda seu sistema numérico para uma arbitrária, o qual foi definido neste trabalho como de base 37, utilizando os símbolos de 0 a 9 e de *a* a *z*. Deste modo, o número 10 passa a ser representado por *a* e assim por diante. No código, além de criptografar os dados, esta

função permite representar números de seis dígitos com quatro. Por exemplo, uma banda no espectro do ABS em  $1001,28 \text{ cm}^{-1}$  pode ter seu valor representado por  $c952$  nessa base. Assim, para qualquer valor numérico inserido, esta função retorna o valor na nova base.

Por fim, a função *gerar\_chave(arquivo)* usa a primeira função para identificar as cinco principais bandas do espectro e a segunda função para encriptar cada posição em no sistema de base 37, gerando cinco valores de quatro caracteres, os quais são unidos na chave final de 20 caracteres. Esta chave pode ser classificada como uma função fisicamente não clonável, pois o espectro Raman do nanocompósito depende, entre outros, dos materiais utilizados e do processo de preparação. Desta forma, a identificação de um número de bandas diferente de cinco gera um erro automático na geração da chave.

Além disso, esta chave deverá ser enviada para um servidor para validação, o qual deve utilizar a “função inversa” da *codificar(valor)* para transformar o valor da base de volta para a base decimal como mostrado na Figura 28, recuperando as informações das posições de cada banda.

Figura 28 – Fluxograma da validação dos códigos em um servidor.



Fonte: Autoria Própria.

Neste modelo, o NanoCodec (1) tem seu espectro obtido por um espectrômetro Raman portátil (2) e pode ser lido como *QR code* por um App (3), o qual utiliza o espectro Raman para gerar uma chave criptográfica (4). Esta chave é utilizada para a comunicação com um servidor (5), o qual identifica os dados do espectro e retorna um aviso de erro (6) caso o material não seja registrado na sua base de dados. Caso o espectro seja identificado (7) pelo servidor, as informações solicitadas (8) podem ser enviadas para o App ou alteradas. Estas informações podem ser da origem de produtos, da compra e venda, das condições de transporte etc. Desta forma, mesmo que um código falso seja enviado com número correto de caracteres, sem a informação correta do espectro Raman do material dos NanoCodecs a chave não será aceita, de modo que as informações não serão fornecidas e/ou alteradas.

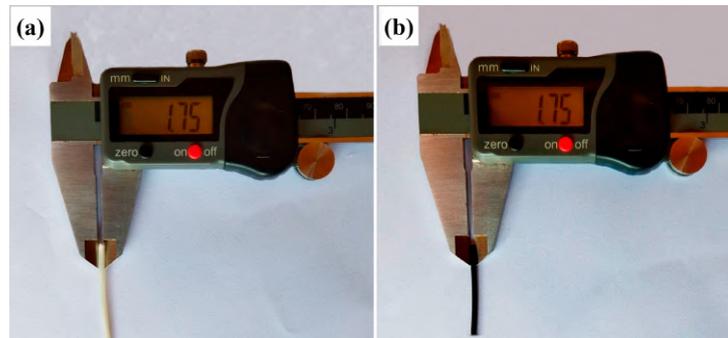
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados deste trabalho, referentes à preparação dos nanocompósitos de ABS/NTC1%/m e ABS/NTC2%/m, a impressão dos modelos 3D por FDM, a caracterização elétrica das amostras, a caracterização morfológica e a caracterização por espectroscopia Raman. Por fim, são apresentados os resultados da execução do código em Python para codificar os espectros Raman dos nanocompósitos.

### 4.1 Produção dos Filamentos de ABS/NTC e Impressão das Amostras

Além do ABS comercial, adquirido já em forma de filamento, também foi produzido um filamento de ABS puro pela extrusão de *pellets* comerciais de ABS, nomeados respectivamente como ABS comercial e ABS extrudado, como discutido na seção 3. Além disso, pela metodologia apresentada na seção 3.1, também foram produzidos filamentos nanoestruturados de ABS/NTC1%/m e ABS/NTC2%/m. Todos os filamentos manufaturados apresentaram diâmetro aproximado de 1,75 mm, como mostrado na Figura 29.

Figura 29 – Fotografia dos filamentos manufaturados de (a) ABS extrudado e de (b) ABS/NTC2%/m.



Fonte: Autoria Própria.

Este diâmetro é o padrão utilizado pela impressora 3D utilizada para impressão das amostras. No processo de extrusão, estes filamentos são enrolados simultaneamente em bobinas, como mostrado na Figura 30, o que pode gerar irregularidades na forma do filamento.

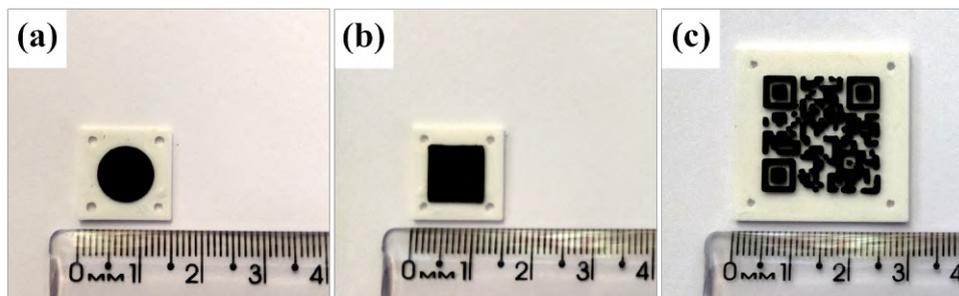
Figura 30 – Fotografia de uma bobina com o filamento manufactured de ABS/NTC1%/m/m.



Fonte: Autoria Própria.

As pequenas variações no diâmetro do filamento devido às suas irregularidades ocorreram por conta do processo de enrolamento durante a extrusão, realizado manualmente. Quando há diferenças entre as velocidades de extrusão e de enrolamento, o diâmetro do filamento se altera, o que pode ser resolvido pela mecanização do enrolamento. A Figura 31 apresenta as amostras dos selos quadrado e circular e do NanoCodec impressos com filamento de ABS/NTC1%/m/m. Como a variação no diâmetro do filamento foi pequena, não houve problemas durante sua impressão quanto à entupimentos do bico extrusor ou deformações dos NanoCodecs, as quais podem impedir sua leitura.

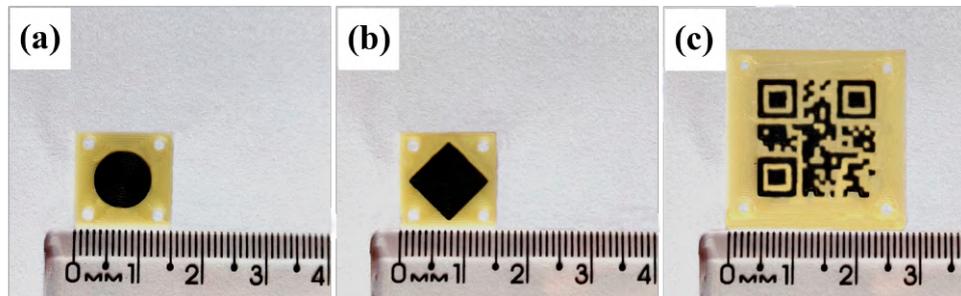
Figura 31 – Fotografias dos selos (a) circular e (b) quadrado e do (c) NanoCodec impressos com o filamento de ABS/NTC1%/m/m.



Fonte: Autoria Própria.

Visualmente, tanto os filamentos quanto as amostras impressas apresentaram uniformidade na coloração, o que já indica uma boa dispersão dos NTCs na matriz polimérica, mesmo após a refusão do material no bico extrusor da impressora 3D. A Figura 32 apresenta os mesmos tipos de amostras, porém impressas com o filamento de ABS/NTC2%/m/m.

Figura 32 – Fotografias dos selos (a) circular e (b) quadrado e do (c) NanoCodec impressos com o filamento de ABS/NTC2% $m/m$ .



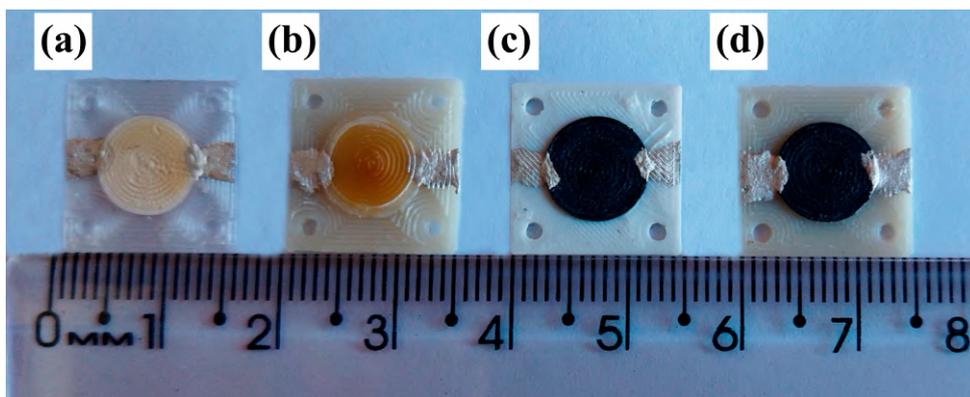
Fonte: Autoria Própria.

Como no primeiro caso, as amostras apresentaram uniformidade aparente e foram impressas sem problemas. Para discutir melhor a dispersão dos NTCs na matriz polimérica, no entanto, é preciso analisar os resultados elétricos, morfológicos e vibracionais. Ainda assim, pela capacidade de refusão, é possível afirmar que os nanocompósitos produzidos mantêm sua característica termoplástica, ao menos na maior parte da estrutura.

## 4.2 Caracterização Elétrica

Após impressas, a resistência elétrica de quatro selos circulares foi medida, sendo eles impressos com os filamentos de ABS comercial e de ABS extrudado, de ABS/NTC1% $m/m$  e de ABS/NTC2% $m/m$ , como apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Fotografias dos selos circulares de (a) ABS comercial, (b) ABS extrudado, (c) ABS/NTC1% $m/m$  e (d) ABS/NTC2% $m/m$  destinados à caracterização elétrica.



Fonte: Autoria Própria.

Posteriormente, a superfície dos materiais foi atacada com ácido sulfúrico para expor os NTCs e terminais foram preparados nas amostras utilizando tinta condutiva de prata. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resistência elétrica dos selos circulares de ABS comercial, ABS extrudado, ABS/NTC1%/m e ABS/NTC2%/m.

Amostra	Resistência Elétrica ( $M\Omega$ )
ABS Comercial	$15,56 \pm 0,26$
ABS Extrudado	$10,29 \pm 0,37$
ABS/NTC1%/m	$6,51 \pm 0,37$
ABS/NTC2%/m	$0,13 \pm 0,01$

Fonte: Autoria Própria.

Pode-se observar que o ABS extrudado apresenta resistência elétrica 36,87 % menor em relação ao ABS comercial. Além disso, esses dados mostram que à medida que a concentração de NTCs nos nanocompósitos aumenta a resistência elétrica diminui. Utilizando o ABS extrudado como referência, a resistência elétrica diminui 36,73 % quando se adiciona 1% de percentual em massa de NTCs. Similarmente, resistência elétrica diminui 98,01 % do ABS/NTC1%/m para o ABS/NTC2%/m.

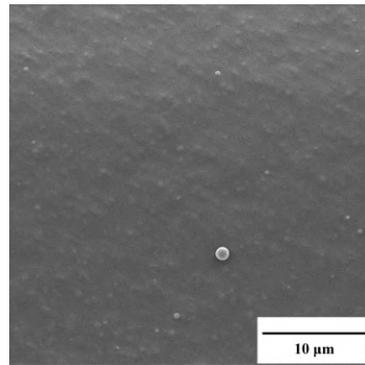
Essas reduções ocorrem em função da formação de uma rede de nanotubos na matriz polimérica, capaz de gerar a condução de corrente elétrica quando a tensão de medição é aplicada. Vale destacar que estes resultados indicaram que os NTCs estão imersos na matriz, uma vez que testes preliminares não indicaram alterações significativas na resistência elétrica das amostras, o que significa que superficialmente a concentração de nanotubos é baixa. Para avaliar essa afirmação, as amostras também foram analisadas por MEV-FEG e por espectroscopia Raman.

### 4.3 Caracterização Morfológica

Análises preliminares indicaram dificuldades de identificar NTCs na superfície do material, tanto nos nanocompósitos com 1% quanto nos de 2% de percentual em massa de nanotubos. Dada a quantidade de NTCs utilizada e os resultados iniciais de espectroscopia Raman, esperava-se a presença deles na superfície do material. Porém, a ausência pode ser explicada pela dispersão do nanomaterial por todo o volume macroscópico do ABS, bem como pelo processo de obtenção do nanocompósito via extrusão, o que faz que a quantidade em regiões específicas possa ser baixa. Por esse motivo, a superfície das amostras destinadas à caracterização morfológica por MEV-FEG também foi atacada com ácido sulfúrico, para expor os nanotubos.

Neste contexto, a Figura 34 mostra uma micrografia de uma amostra de ABS extrudado e sem ataque ácido.

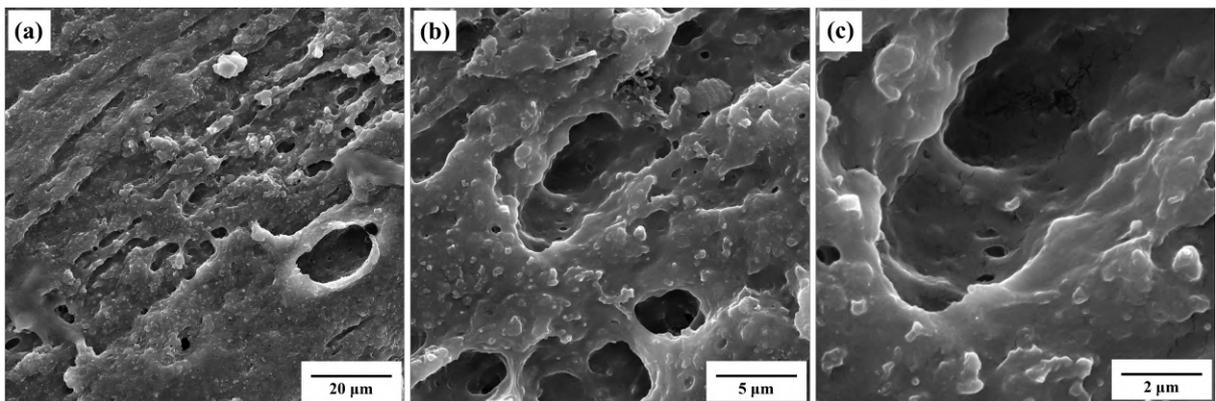
Figura 34 – Micrografia de uma amostra de ABS extrudado com ampliação de  $7,91 \text{ k}\times$ .



Fonte: Autoria Própria.

Como resultado do ataque ácido, a Figura 35 apresenta as micrografias de uma amostra de ABS/NTC1%*m/m*.

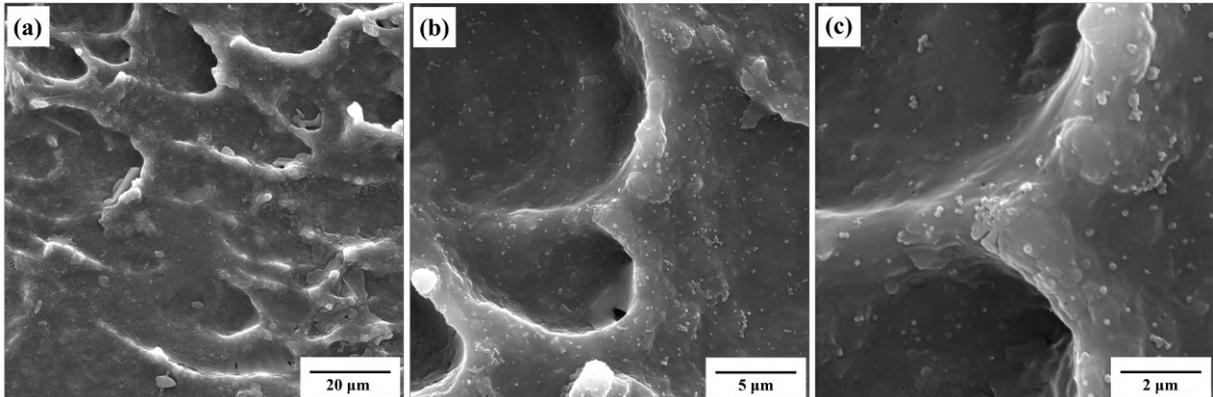
Figura 35 – Micrografias de uma amostra de ABS/NTC1%*m/m* com ampliações de (a)  $2,77$ , (b)  $11,1$  e (c)  $27,7 \text{ k}\times$ .



Fonte: Autoria Própria.

Em baixa ampliação, pode ser observada a degradação do material pelo ataque ácido, o que se torna mais claro pela comparação com a 34. Por este exemplo, a estrutura irregular observada na Figura 35 pode ser associado à ação do ácido sobre a amostra. Como pode ser observado, no entanto, não é possível identificar NTCs na região analisada, mesmo com este ataque. Similarmente, a Figura 36 apresenta micrografias de uma amostra de ABS/NTC2%*m/m*.

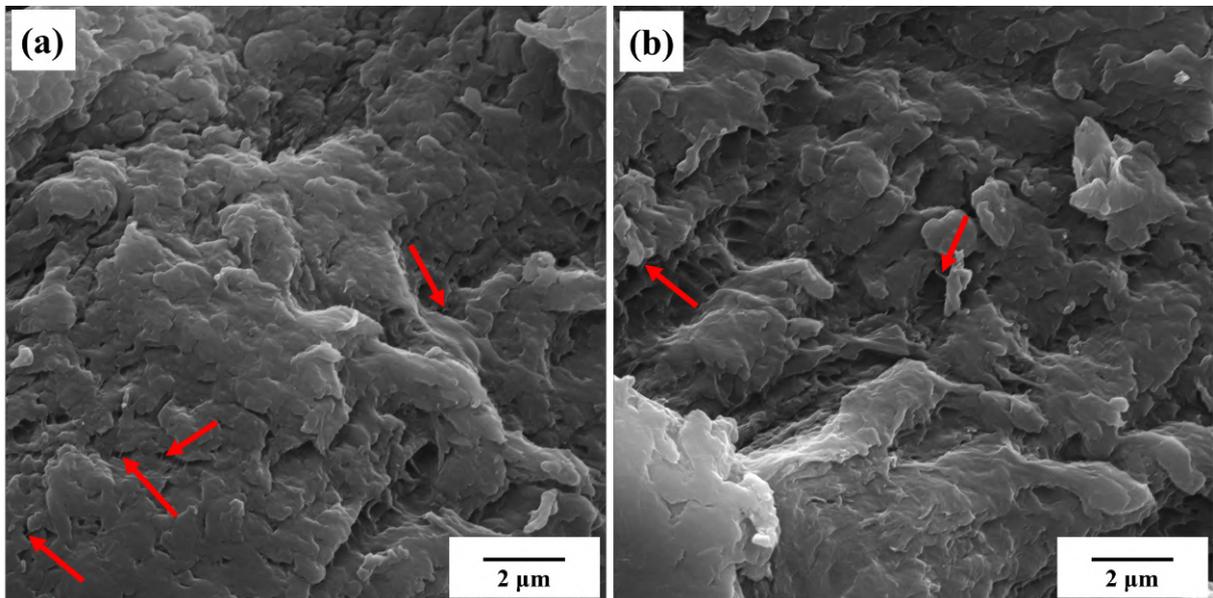
Figura 36 – Micrografias de uma amostra de ABS/NTC2%*m/m* com ampliações de (a) 2,77, (b) 11,1 e (c) 27,7 *k*×



Fonte: Autoria Própria.

Neste caso, também são geradas estruturas irregulares na superfície do material por conta do ataque ácido, além de se formarem mais estruturas esféricas no material, as quais são mais raras na morfologia do ABS extrudado sem ataque, como indicado pela Figura 34. Conseqüentemente, também não foi possível observar os NTCs e, por esse motivo, as amostras utilizadas nesta caracterização precisaram ser raspadas, para a análise dos fragmentos produzidos. Como resultado, são apresentadas as duas micrografias na Figura 37.

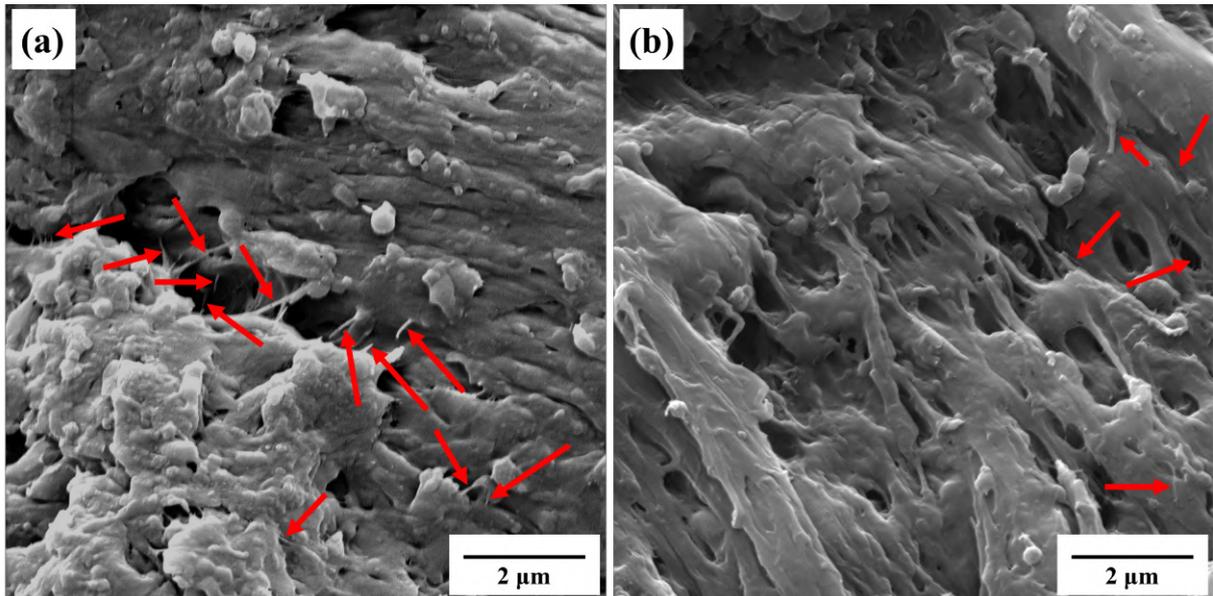
Figura 37 – Micrografias dos fragmentos de ABS/NTC1%*m/m* com aplicação 18,4 *k*× em duas regiões (a) e (b). As setas vermelhas indicam os nanotubos de carbono na matriz polimérica.



Fonte: Autoria Própria.

Neste resultado é possível notar a alteração na morfologia do material por conta do processo mecânico utilizado na preparação da amostra, além da presença de NTCs, porém em baixa quantidade. Por fim, a Figura 38 apresenta duas micrografias dos fragmentos produzidos a partir da amostra de ABS/NTC2%*m/m*.

Figura 38 – Micrografias dos fragmentos de ABS/NTC2%/m com ampliação  $27,7 k\times$  em duas regiões (a) e (b). As setas vermelhas indicam os nanotubos de carbono na matriz polimérica.



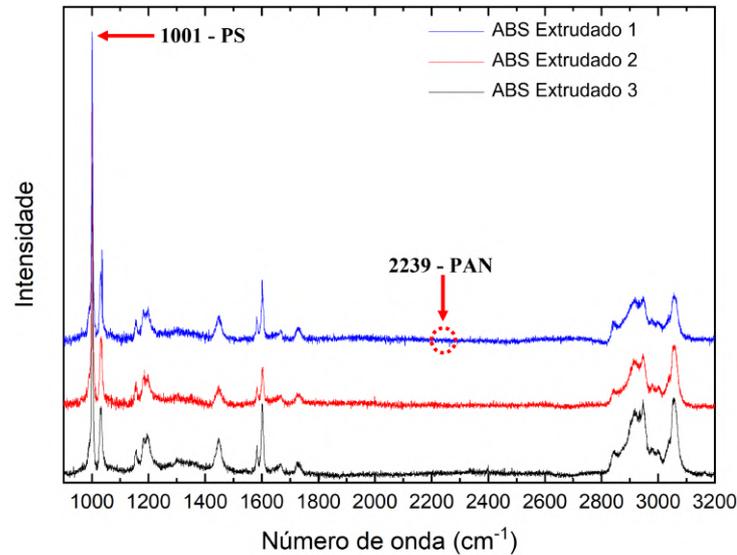
Fonte: Autoria Própria.

Por conta da maior concentração de NTCs neste nanocompósito, foi possível observar alguns nanotubos, em particular na Figura 38(a), na qual o estresse mecânico do processo de raspagem abriu a matriz, destacando os NTCs por eles resistirem à esse processo em função de suas propriedades mecânicas. Desta forma, é possível observar vários tubos entre as áreas separadas da matriz, incluindo alguns rompidos por esse processo. Esta micrografia confirma a presença dos NTCs dispersos na matriz polimérica, o que justifica a dificuldade na sua observação, bem como os resultados apresentados na caracterização elétrica. Para complementar estes resultados, a seção seguinte apresenta os espectros Raman desses materiais.

#### 4.4 Espectroscopia Raman

Para analisar os nanocompósitos, primeiramente foram obtidos três espectros Raman da amostra de ABS extrudado, como é apresentado na Figura 39.

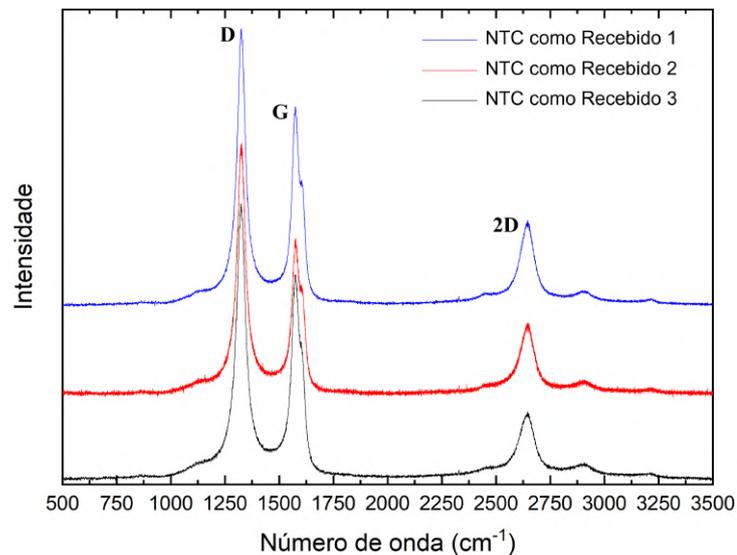
Figura 39 – Espectro Raman das amostras de ABS extrudado.



Fonte: Autoria Própria.

Este espectro mostra os modos vibracionais esperados para o ABS, como apresentados na seção 2.9.1, com exceção da banda associada à ligação tripla entre o carbono e o nitrogênio da acrilonitrila, em cerca de  $2239\text{ cm}^{-1}$ . Complementarmente, a Figura 40 apresenta três espectros Raman dos NTCs como recebidos.

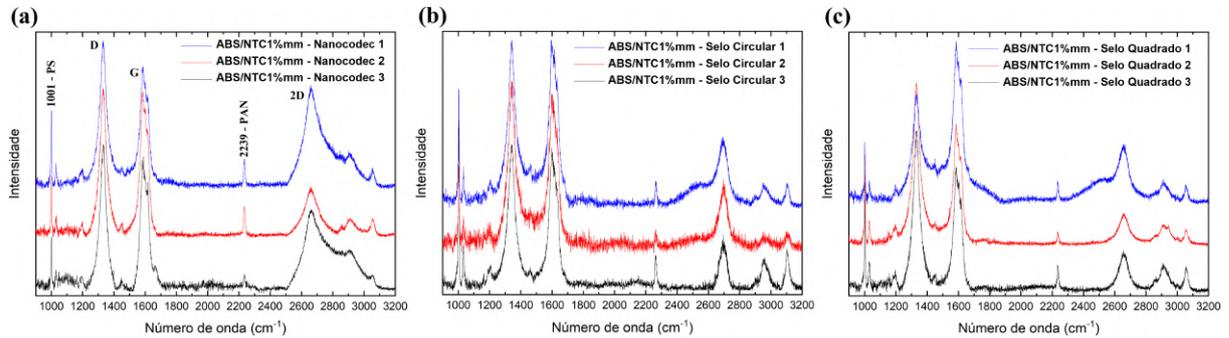
Figura 40 – Três Pontos do espectro Raman dos NTCs como recebidos.



Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado, ambas amostras apresentam boa homogeneidade, com poucas diferenças nos espectros dos três pontos medidos. No caso dos NTCs, a banda D mais intensa do que a G apenas indica que os NTCs são de paredes múltiplas e apresentam funcionalização, o que aumenta a desordem em suas estruturas. Para avaliar a homogeneidade da dispersão dos NTCs pelo material, para os selos e o NanoCodec foram obtidos três espectros Raman de pontos distintos das amostras de ABS/NTC1%/m/m, com resultado apresentado na Figura 41.

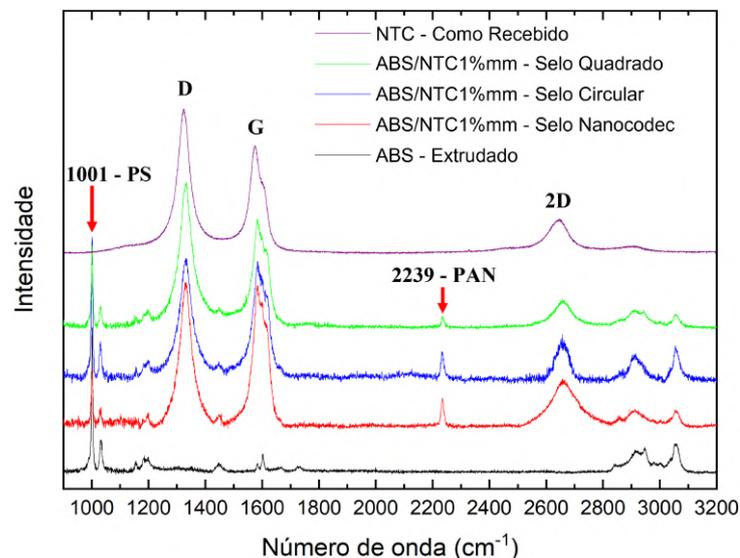
Figura 41 – Três Pontos do espectro Raman (a) do NanoCodec, (b) do selo circular e (c) do selo quadrado impressos com filamento de ABS/NTC1%/m/m.



Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado, todos os espectros apresentam os mesmos modos vibracionais, com destaque para a identificação do modo vibracional da acrilonitrila em  $2239\text{ cm}^{-1}$ , o qual não foi observado no espectro Raman do ABS extrudado. As diferenças entre os espectros são originadas principalmente da qualidade do sinal obtido, alguns dos quais apresentaram alto ruído e aumentos e reduções lineares do *background*, os quais são causados por modos vibracionais. Para sumarizar estes resultados, a Figura 42 apresenta a comparação entre cinco espectros, um de cada tipo de amostra do filamento de ABS/NTC1%/m/m, um dos NTCs como recebidos e um do ABS extrudado.

Figura 42 – Espectros Raman dos NTCs como recebidos, do ABS extrudado e das amostras de ABS/NTC1%/m/m.



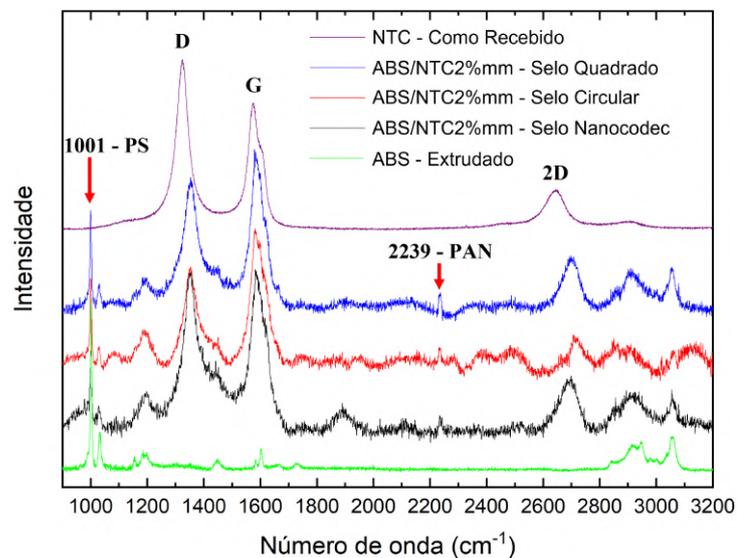
Fonte: Autoria Própria.

Estes resultados deixam clara a sobreposição dos modos vibracionais do ABS e dos NTCs no espectro do nanocompósito, além de indicar o deslocamento da banda D para altas frequências, o chamado *blueshift*, o que indica um aumento nos defeitos e/ou funcionalizações nas paredes dos nanotubos, o que pode ser atribuído à utilização de acetona como solvente na preparação dos nanocompósitos, assim como ao banho ultrassônico utilizado para dispersar os materiais nas soluções produzidas. A redução da

intensidade da banda D com relação à G indica que esses efeitos aumentam a organização estrutural dos NTCs, de modo que o *blueshift* deve ocorrer por funcionalizações induzidas pelo processamento do material.

Outro ponto a se destacar é a sobreposição entre os modos vibracionais em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , a banda G dos NTCs e os modos vibracionais das ligações entre carbonos dos anéis benzênicos do poliestireno no ABS, como será discutido com mais detalhes ainda nesta seção. Para as amostras produzidas com o filamento de ABS/NTC2%/m/m não foi possível fazer o mesmo número de análises, porém uma comparação como a da Figura 42 foi feita para os selos e o NanoCodec, o que é apresentado na Figura 43.

Figura 43 – Espectros Raman dos NTCs como recebidos, do ABS extrudado e das amostras de ABS/NTC2%/m/m.



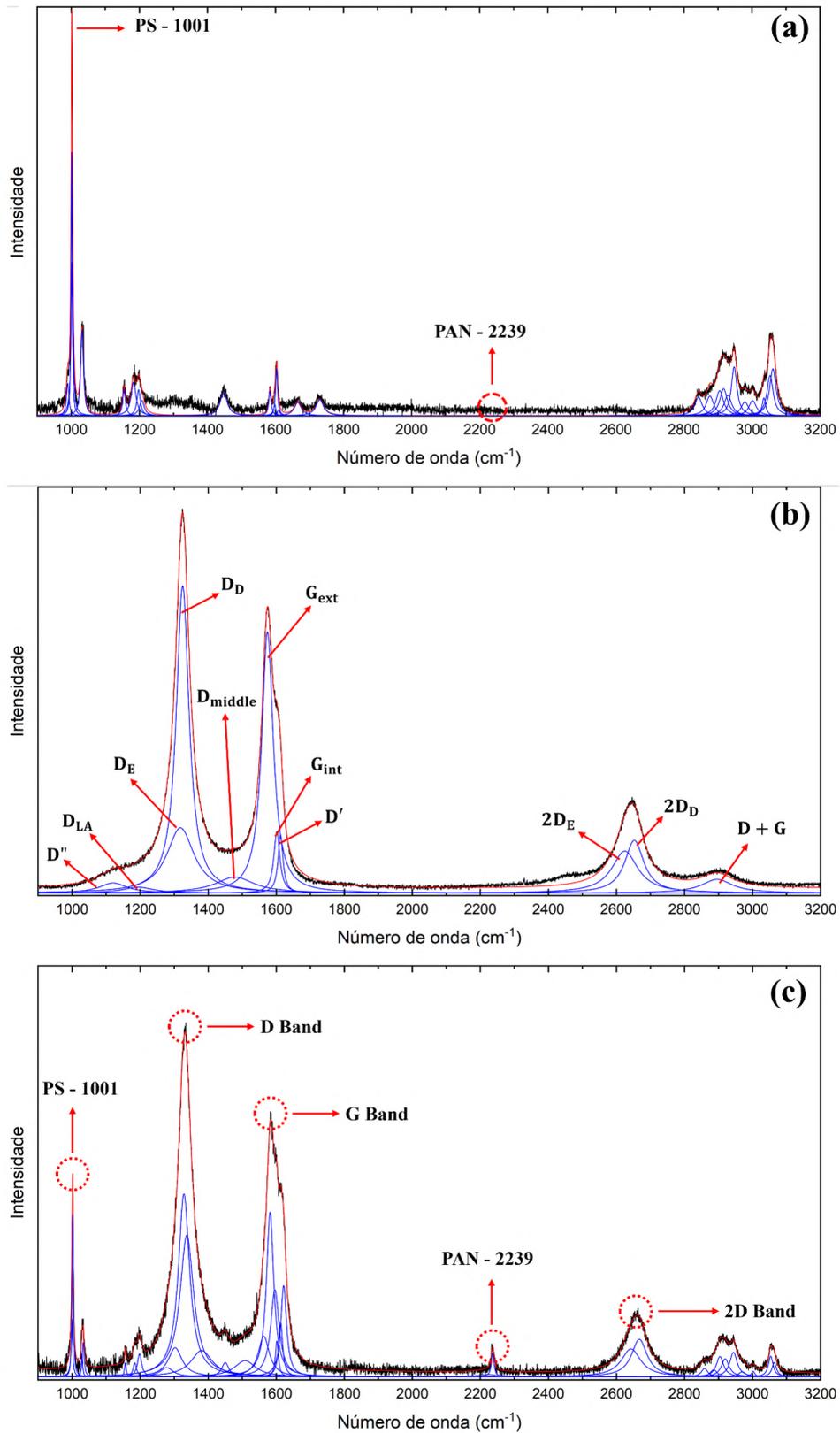
Fonte: Autoria Própria.

Para este caso, em testes iniciais o sinal obtido com o laser de  $633\text{ nm}$  não permitiu a identificação de modos vibracionais, de modo que foi necessário mudar para o laser de  $514\text{ nm}$ . Como discutido na seção 2.9.2, isso gera *blueshift* no espectro, em particular na banda D e na 2D. Além disso, o sinal gerado pelo equipamento apresentou problemas com o *background*, gerando ondulações não associadas à modos vibracionais. Por esses motivos, não é possível comparar quantitativamente com os espectros dos NTCs como recebidos e do ABS extrudado. Apesar disso, qualitativamente é possível observar assinaturas espectrais com características similares aos obtidos para as amostras de ABS/NTC1%/m/m, indicando que o aumento do percentual em massa de NTCs não reduz a homogeneidade do material.

Para uma análise mais detalhada desses materiais, foi feita a deconvolução em sub-bandas lorentzianas dos espectros dos NTCs como recebidos, do ABS extrudado e de uma amostra de ABS/NTC1%/m/m. Esta análise não foi feita para o ABS/NTC2%/m/m por conta da troca de laser e da irregularidade do sinal, como discutido. A Figura 44 apresenta estes resultados, com a indicação das sub-bandas do espectro Raman dos NTCs e do ABS. Os dados detalhados destes espectros estão no apêndice A, nas Tabelas 8, 9 e

10.

Figura 44 – Deconvolução dos espectros Raman do (a) ABS extrudado, (b) NTCs como recebidos e (c) nanocompósito de ABS/NTC1%/m.



Fonte: Autoria Própria.

No caso do ABS, existem quatro sub-bandas associadas ao modo vibracional de respiração dos anéis benzênicos presentes no estireno, respectivamente em 989, 1001, 1002 e 1031  $cm^{-1}$ . As próximas quatro bandas, em 1155, 1182, 1197 e 1207  $cm^{-1}$ , são associadas às vibrações das cadeias de alcanos, enquanto o modo em 1447  $cm^{-1}$  é associado às ligações entre carbono e hidrogênio. Em 1583, 1597, 1603 e 1609  $cm^{-1}$  estão os modos associados às ligações entre carbonos dos anéis benzênicos do estireno. O modo em 1665  $cm^{-1}$  é associado ao butadieno, enquanto o modo em 1729  $cm^{-1}$  não foi descrito por Bikulčius, Ignatjev e Ručinskienė (2014). Em altas frequências, foram ajustadas 11 sub-bandas associadas a modos vibracionais diversos das cadeias do ABS, principalmente de ligações entre carbono e hidrogênio, entre 2842 e 3061  $cm^{-1}$ .

No espectro dos NTCs, foram identificadas as sub-bandas  $D'$  e  $D_{LA}$  em 1120 e 1194  $cm^{-1}$ , associadas à respiração das ligações entre carbono dos nanotubos e a fônons longitudinais acústicos. As sub-bandas  $D_E$  e  $D_D$  compõem a banda D dos NTCs e foram identificadas em 1318 e 1324  $cm^{-1}$ . Entre as bandas D e G foi identificada em 1478  $cm^{-1}$  a sub-banda conhecida como  $D_{middle}$ , associada por Reis et al. (2018) ao grau de carbono amorfo dos NTCs. Na banda G foram observadas as sub-bandas  $G_{ext}$  em 1574  $cm^{-1}$  e  $G_{int}$  em 1601  $cm^{-1}$ , associadas às vibrações dos nanotubos mais externos e mais internos, respectivamente. A baixa intensidade de  $G_{int}$  em relação à  $G_{ext}$  indica que os NTCs não têm um número grande de paredes, o que destaca mais esta sub-banda. Em 1612  $cm^{-1}$ , foi identificada a sub-banda  $D'$  associada ao grau de desordem nas paredes dos tubos. Em altas frequências foram identificadas ainda as bandas  $2D_E$ ,  $2D_D$  e  $D+G$ , respectivamente em 2624, 2652 e 2895  $cm^{-1}$ , que são originadas por modos vibracionais de segunda ordem dos NTCs.

Para o nanocompósito de ABS/NTC1%/m/m foram identificados diversos desses modos vibracionais, porém não todos. Além disso, duas sub-bandas em 2222 e 2236  $cm^{-1}$  associadas à ligação tripla entre nitrogênio e carbono foram observadas, apesar de não estarem presentes no espectro do ABS extrudado. Houve sobreposição das bandas em torno de 1200  $cm^{-1}$ , entre as bandas D e G, com o modo vibracional das ligações de carbono e hidrogênio das cadeias do ABS. Além disso, na banda G houve uma sobreposição com as bandas do ABS associadas às ligações entre carbonos nos anéis benzênicos do estireno, bem como o destacamento da sub-banda  $G_{BWF-like}$  em 1563  $cm^{-1}$ . Em altas frequências, as sub-bandas de 2D sofreram *blueshift*, isto é, se deslocaram para frequências mais altas, a banda  $D+G$  não foi observada e alguns modos do ABS também não puderam ser identificados.

Além destes efeitos, alguns modos vibracionais se deslocaram para frequências mais altas ou mais baixas. Como destaque, na banda D dos NTCs, a banda  $D_E$  teve aumento de assimetria e foi ajustada com duas bandas,  $D_{E_1}$  e  $D_{E_2}$ , respectivamente em 1302 e 1328  $cm^{-1}$ , indicando o deslocamento para frequências mais altas da sub-banda  $D_E$ , o que é conhecido como *blueshift*. A banda  $D_D$  apresentou assimetria e foi ajustada

com das bandas  $D_{D_1}$  e  $D_{D_2}$ , respectivamente em 1337 e 1380  $cm^{-1}$ , o que também corresponde a *blueshift* para este modo vibracional. Estes deslocamentos são indícios de aumento nos defeitos nas paredes dos NTCs, o que pode ser devido ao processamento dos nanocompósitos, no qual é utilizada acetona e o material é submetido a banhos ultrassônicos, o que pode gerar tanto defeitos quanto funcionalizações nas paredes dos NTCs. A banda  $D_{middle}$  também apresentou *blueshift*, sendo identificada em 1508  $cm^{-1}$ , o que também é devido à presença de um modo vibracional em 1450  $cm^{-1}$  do ABS, que aparece destacado entre as bandas D e G dos NTCs.

Na banda G, o aumento de assimetria da banda  $G_{ext}$  destacou a banda  $G_{BWF-like}$ , também reportada por Reis et al. (2018), em 1563  $cm^{-1}$ . As bandas  $G_{ext}$  e  $G_{int}$  foram identificadas em 1582 e 1596  $cm^{-1}$ , respectivamente, com *blueshift* da primeira e *redshift* da segunda (deslocamento para frequências mais baixas). Esse deslocamento de  $G_{ext}$  pode ser associado à compressão das paredes mais externas dos NTCs pela matriz polimérica, enquanto o deslocamento de  $G_{int}$  deve levar em consideração a sobreposição dos modos em 1601 e 1612  $cm^{-1}$  do ABS, nesta mesma região. A banda D' foi identificada em 1621  $cm^{-1}$ , também com deslocamento para altas frequências que pode ser associado aos modos do ABS. Apesar disso, o aumento da intensidade deste modo e seu deslocamento indicam o aumento da desordem estrutural das ligações entre carbono nas paredes dos tubos.

Em altas frequências, as bandas  $2D_E$  e  $2D_D$  foram observadas em 2642 e 2667  $cm^{-1}$ , ambas com *blueshift* assim como a banda D, por serem modos vibracionais de segunda ordem. Como observado nesta seção, o espectro dos nanocompósitos é basicamente uma sobreposição dos espectros do ABS e dos NTCs, com cinco bandas com mais destaque, D, G e 2D dos NTCs e 1001-PS e 2239-PAN do ABS. As quatro primeiras se destacam pela intensidade e a última por só ser observada após o processamento do ABS utilizado. Desta forma, essas bandas foram selecionadas para gerar as chaves criptográficas neste trabalho, como será discutido na seção seguinte.

#### 4.5 Codificação dos Espectros Raman

Após a caracterização dos nanocompósitos foi possível identificar as cinco principais bandas presentes neles, são elas as D, G e 2D dos nanotubos e as chamadas de 1001-PS e 2239-PAN do ABS. Para aplicar o código criado em linguagem Python, apresentado na seção B, foram utilizados todos os espectros Raman obtidos das amostras de ABS/NTC1%/m/m (selos e NanoCodec) e de uma amostra de ABS/NTC2%/m/m, a qual apresentou melhor resultado, todos sem tratamentos como o ajuste das linhas de base e a suavização do sinal, para garantir que o código seja utilizado com dados brutos de espectroscopia Raman. Neste sentido, a Tabela 4 mostra a posição dos modos vibracionais identificados pelo código para os espectros Raman dos NanoCodecs.

Tabela 4 – Modos vibracionais e chaves criptográficas geradas pelo espectro Raman dos NanoCodecs.

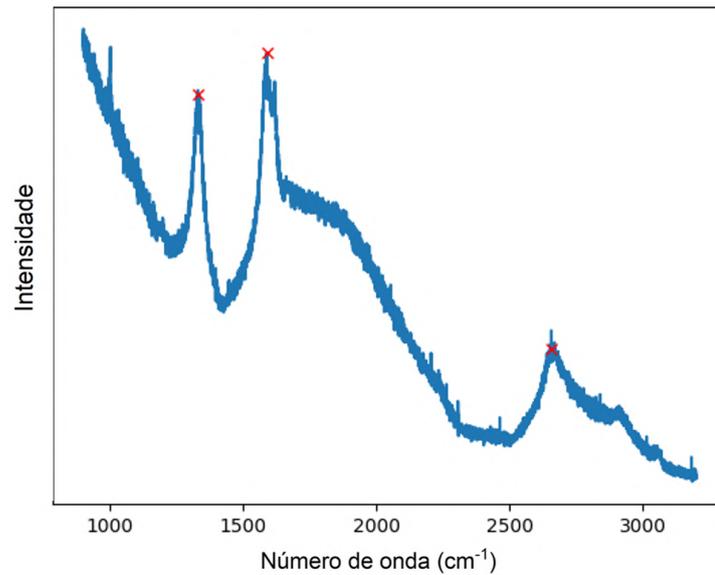
NanoCodec 1					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	Espectro Raman Desconhecido				
Codificação					
Chave Criptográfica					
NanoCodec 2					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	1001,28	1330,52	1583,57	2235,40	2657,68
Codificação	<i>c952</i>	<i>xnu2</i>	<i>t6e3</i>	<i>ghs4</i>	<i>g2p5</i>
Chave Criptográfica	<i>c952xnu2t6e3ghs4g2p5</i>				
NanoCodec 3					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	1001,29	1332,15	1583,32	2235,85	2658,08
Codificação	<i>d952</i>	<i>fsu2</i>	<i>46e3</i>	<i>pis4</i>	<i>k3p5</i>
Chave Criptográfica	<i>d952fsu246e3pis4k3p5</i>				

Fonte: Autoria Própria.

Pela forma como foi escrito, o código gera chaves apenas se o espectro apresentar cinco modos vibracionais nos parâmetros utilizados. Para isso, é identificado o modo com maior proeminência do espectro, para ser utilizado de referência para a proeminência mínima para que um modo seja identificado, o que foi definido como 12% desse valor. A intensidade dos modos vibracionais não foi utilizada diretamente por conta dos problemas com o *background* que podem ocorrer com o sinal. Neste sentido, a utilização da proeminência no comando utilizado leva em consideração os valores vizinhos ao modo do espectro, para determinar o deslocamento Raman de uma banda.

Por esse motivo, o código retornou um erro para o espectro Raman do NanoCodec 1. Para compreender esse erro, foi gerado o gráfico apresentado na Figura 45 com o espectro Raman dessa amostra e os modos identificados pelo código.

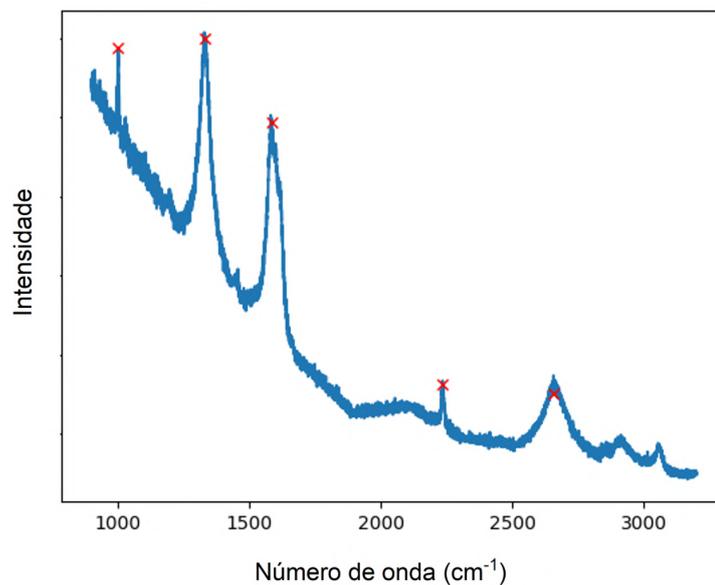
Figura 45 – Espectros Raman do NanoCodec 1 gerado em Python com base no código utilizado.



Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado, foram identificados apenas três modos para esse espectro, por conta da irregularidade do sinal obtido. Desta forma, a própria execução do código serve como uma etapa inicial de segurança, pois caso sejam identificados mais ou menos do que cinco modos, a chave criptográfica não será gerada. Para exemplificar, a Figura 46 apresenta o espectro Raman do NanoCodec 2, com os cinco modos vibracionais identificados corretamente.

Figura 46 – Espectros Raman do NanoCodec 2 gerado em Python com base no código utilizado.



Fonte: Autoria Própria.

Neste caso, mesmo com a variação do *background*, o código identificou os modos necessários para o seu funcionamento, gerando a chave criptográfica `c952xnu2t6e3ghs4g2p5`, a qual tem a informação das posições de cada modo com duas casas decimais de precisão. No caso dos selos circulares, a Tabela 5 apresenta os resultados obtidos.

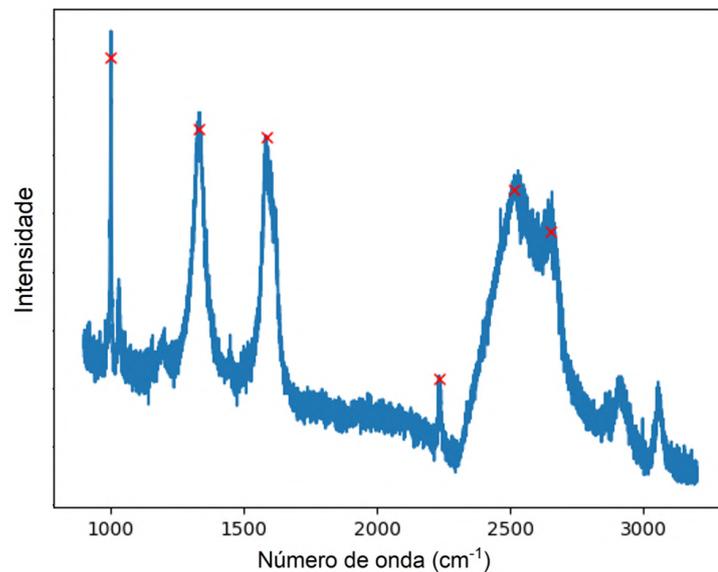
Tabela 5 – Modos vibracionais e chaves criptográficas geradas pelo espectro Raman dos Selos Circulares.

Selo Circular 1					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	Espectro Raman Desconhecido				
Codificação					
Chave Criptográfica					
Selo Circular 2					
midrule Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	1001,29	1334,59	1581,52	2234,27	2660,11
Codificação	<i>d952</i>	<i>7zu2</i>	<i>41e3</i>	<i>bes4</i>	<i>79p5</i>
Chave Criptográfica	<i>d9527zu241e3bes479p5</i>				
Selo Circular 3					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	1001,58	1330,26	1583,83	2236,07	2657,47
Codificação	<i>6a52</i>	<i>6nu2</i>	<i>j7e3</i>	<i>bjs4</i>	<i>v1p5</i>
Chave Criptográfica	<i>6a526nu2j7e3bjs4v1p5</i>				

Fonte: Autoria Própria.

Para este caso, apenas o selo circular 1 apresentou erro na geração de sua chave criptográfica. O motivo deste erro pode ser identificado na Figura 47.

Figura 47 – Espectros Raman do Selo Circular 1 gerado em Python com base no código utilizado.



Fonte: Autoria Própria.

Este resultado mostra que a irregularidade do *background* levou o código a identificar um modo vibracional a mais, o que inviabiliza a geração da chave pela forma na qual o código foi escrito. Para prosseguir com estas análises, os resultados obtidos para os selos quadrados estão organizados na Tabela 6.

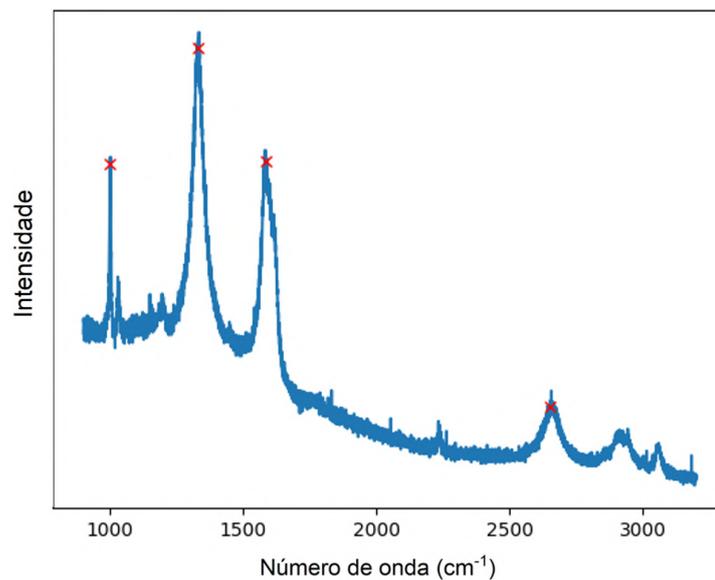
Tabela 6 – Modos vibracionais e chaves criptográficas geradas pelo espectro Raman dos Selos Quadrados.

Selo Quadrado 1					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	1001,58	1330,26	1584,35	2235,85	2653,39
Codificação	6a52	6nu2	z8e3	pis4	jgo5
Chave Criptográfica	6a526nu2z8e3pis4jgo5				
Selo Quadrado 2					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )					
Codificação	Espectro Raman Desconhecido				
Chave Criptográfica					
Selo Quadrado 3					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	1001,58	1329,45	1584,59	2234,06	2655,23
Codificação	6a52	wku2	n9e3	qds4	nvo5
Chave Criptográfica	6a52wku2n9e3qds4nvo5				

Fonte: Autoria Própria.

Neste grupo de amostras, o espectro Raman do Selo Quadrado 2 não gerou chave criptográfica, o que pode ser investigado pelas informações da Figura 48.

Figura 48 – Espectros Raman do Selo Quadrado 2 gerado em Python com base no código utilizado.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando este espectro, é possível observar a presença do modo vibracional da ligação tripla entre carbono e nitrogênio, da estrutura da acrilonitrila no ABS. Porém, o código não identificou a presença deste modo pela sua baixa intensidade com relação ao *background*, o que indica que a produção do nanocompósito deve ser a mais homogênea possível, para garantir que todos os modos possam ser observados e, também, apresentem intensidade considerável para exigir menos ajustes no código.

Por fim, a Tabela 7 apresenta a chave criptográfica gerada para o nanocompósito de ABS/NTC2%/m/m.

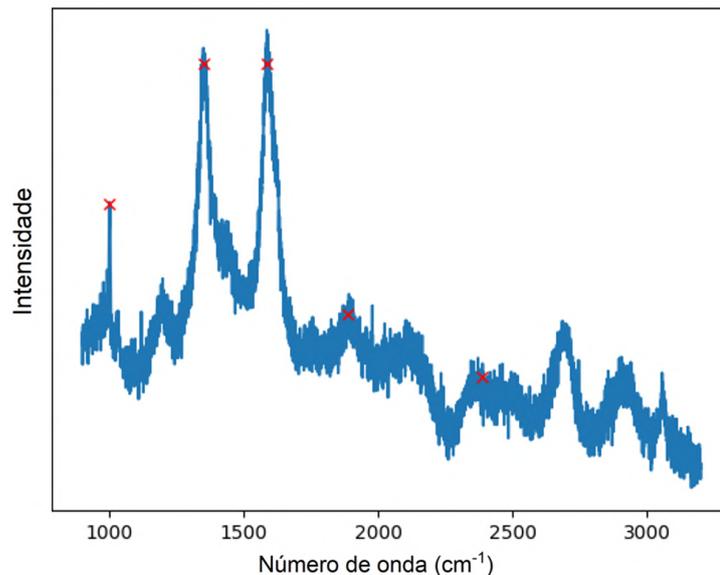
Tabela 7 – Modos vibracionais e chave criptográfica geradas pelo espectro Raman de uma amostra de ABS/NTC2%/m/m.

ABS/NTC2%/m/m					
Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ )	1001,39	1352,99	1583,97	1888,27	2386,72
Codificação	<i>n952</i>	<i>bex2</i>	<i>w7e3</i>	<i>7p14</i>	<i>r545</i>
Chave Criptográfica	<i>n952bex2w7e37p14r545</i>				

Fonte: Autoria Própria.

Apesar do sucesso em gerar a chave criptográfica, a irregularidade do sinal do espectro Raman das amostras de ABS/NTC2%/m/m gerou problemas na identificação dos modos vibracionais, como indicado pela Figura 49.

Figura 49 – Espectros Raman da amostra de ABS/NTC2%/m/m gerado em Python com base no código utilizado.



Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado, não foram identificados os modos vibracionais corretos, por conta da irregularidade do sinal. Por esse motivo, mesmo que a chave seja gerada, quando ela precisar ser validada por um servidor será identificado esse erro. Esta situação serve para ilustrar a segunda camada de segurança do código, pois mesmo que o seja gerada uma chave aleatória com caracteres alfanuméricos, sua decodificação irá indicar modos vibracionais sem relação com os dos nanocompósitos. O mesmo ocorre caso o material seja diferente, como por exemplo filamentos de PLA ou de ABS pretos, os quais visualmente produzem peças semelhantes às deste trabalho.

Com base nestes resultados, os selos e NanoCodecs produzidos com os nanocompósitos de ABS/NTC1%/m/m e ABS/NTC2%/m/m podem ser utilizados para gerar chaves

criptográficas, as quais podem ser validadas por um servidor com base nas informações guardadas por seus caracteres alfanuméricos. Neste sentido, cada peça impressa com estes nanocompósitos pode ser considerada uma função fisicamente não-clonável, pois seu espectro Raman depende dos NTCs e do ABS utilizado

Desta forma, as variações praticamente aleatórias nas propriedades dos nanocompósitos geradas pelos materiais e pelo seu processamento, as quais são apresentadas na literatura como dificuldades para a utilização de nanomateriais em escala industrial, servem como princípio básico para a geração de PUFs pelo método apresentado neste trabalho. Com isso, o espectro Raman destes nanocompósitos pode ser utilizado como uma camada de segurança para informações, diretamente ou em conjunto com os códigos de resposta rápida. Neste sentido, um modelo conceitual de aplicação é apresentado no apêndice D, para a identificação e o rastreamento de produtos florestais com o auxílio de um aplicativo para ler os *QR codes* e validar os NanoCodecs em servidor.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de nanocompósitos de matriz polimérica baseados em nanotubos de carbono gera materiais com aplicações em diversas áreas, como a produção de peças estruturais com melhor desempenho mecânico e de sensores altamente precisos. Neste sentido, este trabalho apresentou a produção de nanocompósitos de ABS/NTC1%<sub>m/m</sub> e ABS/NTC2%<sub>m/m</sub> através da incorporação de NTCs na matriz polimérica via solubilização de ambos em acetona, com o auxílio de banho ultrassônico. Como resultado, estes nanocompósitos apresentaram a processabilidade e o comportamento termoplástico do ABS, o que permite sua extrusão para a produção de filamentos para uso na impressão 3D por FDM, método este com elevado custo-benefício para prototipagem rápida.

Os filamentos produzidos apresentaram diâmetro em torno de 1,75 mm, o padrão para o modelo de impressora 3D utilizado. As amostras produzidas foram construídas em formato de selos circulares e quadrados e de um código de resposta rápida (*QR code*), os quais foram impressos com os dois filamentos nanoestruturados, com filamento comercial de ABS puro e com filamento extrudado a partir de *pellets* de ABS puro.

A caracterização elétrica mostrou a redução da resistência elétrica das amostras em função do aumento da concentração de nanotubos no material. Apesar disso, esta análise precisou de um ataque químico superficial, realizado com ácido sulfúrico, para expor os nanotubos e melhorar a condução elétrica do material. Em testes iniciais, a resistência elétrica não se alterou significativamente, em função da dispersão dos NTCs por todo o volume das amostras, o que faz com que a quantidade de nanotubos na superfície seja baixa, mesmo para 2% de percentual em massa de NTCs.

A caracterização morfológica corroborou com esta análise, pois não foi possível identificar facilmente os nanotubos de carbono na superfície das amostras, mesmo aquelas atacadas quimicamente com ácido sulfúrico. Por esse motivo, foram produzidos fragmentos das amostras por raspagem, o que gerou regiões com rompimento da matriz e expôs alguns dos NTCs. Isso indica que os nanotubos estão dispersos por toda a amostra, de modo que sua proporção com relação ao volume total impede a identificação de regiões com grandes quantidades destas nanopartículas.

Complementarmente, a espectroscopia Raman mostrou a presença dos NTCs da matriz polimérica por conta da sobreposição dos espectros dos NTCs e do ABS nos nanocompósitos, principalmente na região das bandas D e G dos nanotubos. Além disso, nos espectros Raman das amostras processadas foi possível observar um modo vibracional em 2239  $cm^{-1}$ , associado à vibração das ligações triplas entre carbono e nitrogênio na acrilonitrila, o qual não foi observado no espectro do ABS extrudado. Além disso, o *blueshift* da banda  $G_{ext}$  indica a compressão dos NTCs na matriz, o que é um indicativo da interação entre os materiais no nanocompósito.

Por estes resultados, pode-se afirmar que o espectro Raman dos nanocompósitos tem influência direta do processamento do material durante sua síntese. Por esse motivo, este

trabalho apresentou a utilização desses materiais como PUFs, gerando chaves criptográficas a partir dos espectros Raman com um código computacional escrito em linguagem Python, o qual utiliza as informações dos modos D, G e 2D dos nanotubos e dos modos em  $1001\text{ cm}^{-1}$  associado ao estireno e em  $2239\text{ cm}^{-1}$  associado à acrilonitrila, na estrutura do ABS. Com esse código, foi possível gerar chaves a partir da maioria dos espectros Raman dos nanocompósitos, com as falhas associadas à irregularidade no sinal obtido para algumas amostras, o que faz com que o código identifique modos vibracionais em quantidade diferente da definida.

Neste sentido, o código filtra automaticamente espectros que não identifiquem os cinco modos definidos, retornando um erro. Ainda assim, caso um espectro apresente esta quantidade, a chave gerada contém a informação da posição de cada modo, o que permite sua validação em um servidor. Como o código foi construído de modo simples, ele pode ser implementado com facilidade em aplicativos móveis e em servidores, para garantir a segurança. Vale destacar que os parâmetros utilizados para identificar os modos vibracionais podem ser ajustados de acordo com os espectros utilizados, possibilitando a utilização de outros materiais. Além disso, a robustez da segurança pode ser aumentada com outras etapas na codificação, como a randomização dos caracteres ou a utilização de um registro de tempo no envio das informações para um servidor.

Desta forma, os NanoCodecs podem ser utilizados como dupla codificação, guardando informações pelo *QR code* e dando segurança no seu uso pelas informações de suas PUFs, as quais podem ser obtidas com um espectrômetro Raman portátil, como discutido. Neste sentido, os NanoCodecs podem ser utilizados para rastreabilidade em cadeias de produção baseadas na Indústria 4.0, que precisam de segurança digital, assim como de informações da origem dos produtos até o consumidor final. Para trabalhos futuros, o primeiro passo é a utilização de protótipos dos NanoCodecs em campo, o que exige uma versão de testes do aplicativo proposto. Além disso, a produção e caracterização de filamentos com outros percentuais em massa de NTCs é importante para determinar o efeito desse parâmetro sobre o espectro Raman do material, assim como o menor valor para o qual os NanoCodecs funcionem como proposto.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACQUAH, S. F. A. et al. Carbon nanotubes and graphene as additives in 3D printing. In: BERBER, M. R.; HAFEZ, I. H. (Ed.). **Carbon Nanotubes: Current progress of their polymer composites**. London: IntechOpen, 2016. cap. 8.

AFSHARI, R.; MAZINANI, S.; ABDOUSS, M. Nanohybrid nanoparticles based on chitosan/functionalized carbon nanotubes as anti-HIV nanocarrier. **Nano**, v. 10, p. 1550010(1)–1550010(12), 2015.

AL-RABADI, A.; MOUSA, M. Field emission - based many-valued processing using carbon nanotube controlled switches - part 2: Architecture effectuation. **FACTA UNIVERSITATIS Series Electronics and Energetics**, v. 25, p. 15–30, 01 2012.

ANDERSON, C. **Makers: A nova revolução industrial**. São Paulo: Elsevier Campus, 2012. 304 p.

AZHAR, M. A. M. et al. Review on fused deposition modelling extruder types with their specialities in filament extrusion process. In: MALEQUE, M. A. et al. (Ed.). **Proceeding of 5th International Conference on Advances in Manufacturing and Materials Engineering**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. p. 407–413.

BAI, C. et al. Industry 4.0 technologies assessment: A sustainability perspective. **International Journal of Production Economics**, v. 229, p. 107776, 2020.

BIKULČIUS, G.; IGNATJEV, I.; RUČINSKIENĖ, A. Rapid method to determine suitability of abs plastics for metallisation. **Transactions of the IMF**, v. 92, p. 47–51, 01 2014.

BOGUE, R. Nanocomposites: a review of technology and applications. **Assembly Automation**, Emerald Group Publishing Limited, v. 31, n. 2, p. 106–112, 2011.

BRITO, P. R. O. et al. Cast aluminum surface reinforced with carbon nanotube via solubilization treatment. **Metals and Materials International**, v. 28, n. 3, p. 802–810, 2022.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Incorporated, 2017. 975 p.

CARRAHER JR., C. **Introduction to Polymer Chemistry**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017. 588 p.

CHA, J. et al. Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin. In: MARGOLIS, J. (Ed.). **Engineering Plastics Handbook: Current progress of their polymer composites**. New York: McGraw-Hill Professional, 2005. cap. 8, p. 436.

DIZON, J. R. C. et al. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. **Additive Manufacturing**, v. 20, p. 44–67, 2019.

DODDA, A. et al. Graphene-based physically unclonable functions that are reconfigurable and resilient to machine learning attacks. **Nature Electronics**, v. 4, n. 5, p. 364–374, 2021.

- DRESSELHAUS, M. S. et al. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1932, p. 5355–5377, 2010.
- DUL, S. et al. 3d printing of abs nanocomposites. comparison of processing and effects of multi-wall and single-wall carbon nanotubes on thermal, mechanical and electrical properties. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 121, p. 52–66, 2022.
- GALANO, A. Carbon nanotubes: promising agents against free radicals. **Nanoscale**, The Royal Society of Chemistry, v. 2, p. 373–380, 2010.
- GARDEA, F. et al. Energy dissipation characteristics of additively manufactured cnt/abs nanocomposites. **Rapid Prototyping Journal**, Emerald Publishing Limited, v. 26, n. 3, p. 509–517, 2020.
- GAYVORONSKAYA, T.; MEINEL, C. **Blockchain: Hype or innovation**. Cham: Springer International Publishing, 2021. 126 p.
- GILCHRIST, A. **Industry 4.0: The Industrial Internet of Things**. Nova York: Apress, 2016. 250 p.
- GIUBILEO, F. et al. Field emission from carbon nanostructures. **Applied Sciences**, v. 8, p. 526, 03 2018.
- GORKHALI, A.; LI, L.; SHRESTHA, A. Blockchain: a literature review. **Journal of Management Analytics**, Taylor & Francis, v. 7, n. 3, p. 321–343, 2020.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.
- JEHLIČKA, J.; CULKA, A. Critical evaluation of portable raman spectrometers: From rock outcrops and planetary analogs to cultural heritage – a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1209, p. 339027, 2022.
- JONES, R. R. et al. Raman techniques: Fundamentals and frontiers. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 231, 2019.
- KATSIKEAS, S. et al. Research communities in cyber security: A comprehensive literature review. **Computer Science Review**, v. 42, p. 100431, 2021.
- KAUR, J.; RAMKUMAR, K. R. The recent trends in cyber security: A review. **Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences**, v. 34, n. 8, Part B, p. 5766–5781, 2022.
- KROTO, H. W. et al.  $c_{60}$ : Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- KUMAR, M. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. In: YELLAMPALLI, S. (Ed.). **Carbon Nanotubes**. Rijeka: IntechOpen, 2011. cap. 8.
- LÉONARD, F. **Physics of Carbon Nanotube Devices**. New York: William Andrew Inc., 2008. 310 p.

- LOFLIN, W. A. et al. Effect of print layer height on the assessment of 3D-printed models. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 156, n. 2, p. 283–289, 2019.
- MANSOORI, G. A. An introduction to nanoscience & nanotechnology. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2017. v. 48.
- MANSUROV, Z. Recent achievements and future challenges in nanoscience and nanotechnology. **Eurasian Chemico-Technological Journal**, v. 22, n. 4, p. 241–253, 2020.
- MOON, D. et al. Physically unclonable function by an all-printed carbon nanotube network. **ACS Applied Electronic Materials**, American Chemical Society, v. 1, n. 7, p. 1162–1168, 2019.
- MOSES, J. C.; GANGRADE, A.; MANDAL, B. B. Chapter 5 - carbon nanotubes and their polymer nanocomposites. In: KARAK, N. (Ed.). **Nanomaterials and Polymer Nanocomposites**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 145–175.
- MUÑOZ, J. et al. Effect of nozzle diameter on mechanical and geometric performance of 3D printed carbon fibre-reinforced composites manufactured by fused filament fabrication. **Rapid Prototyping Journal**, v. 27, 2021.
- ONYANCHA, R. B. et al. A methodical review on carbon-based nanomaterials in energy-related applications. **Adsorption Science & Technology**, Hindawi, v. 2022, p. 4438286, 2022.
- PODSIADŁY, B. et al. Carbon nanotube-based composite filaments for 3d printing of structural and conductive elements. **Applied Sciences**, v. 11, n. 3, 2021.
- REIS, M. A. L. dos et al. Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling. **AIP Advances**, v. 8, n. 1, 2018.
- RIBEIRO, B. et al. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review. **Polímeros**, v. 27, 09 2017.
- ROSSATO, J. H. H.; LEMOS, H. G.; MANTOVANI, G. L. The influence of viscosity and composition of abs on the abs/sbs blend morphology and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 8, p. 47075, 2019.
- RUOFF, R. S.; QIAN, D.; LIU, W. K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. **Comptes Rendus Physique**, v. 4, n. 9, p. 993–1008, 2003. Dossier: Carbon nanotubes: state of the art and applications.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008. 276 p.
- SAMANI, M. K. et al. Thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 62, p. 40–3, 12 2012.
- SHAIK, Y. P.; SCHUSTER, J.; SHAIK, A. A scientific review on various pellet extruders used in 3D printing FDM processes. **Open Access Library Journal**, v. 23, p. 6863–6897, 2021.

SOARES, P. A. **Caracterização da reologia no estado fresco de pastas de cimento Portland fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer**. 176 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

SOLOMON, I. J.; SEVVEL, P.; GUNASEKARAN, J. A review on the various processing parameters in FDM. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 509–514, 2021. International Conference on Newer Trends and Innovation in Mechanical Engineering: Materials Science.

SONE, T. Industrial synthetic method of the rubbers. 1. butadiene rubber. **International Polymer Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 49–54, 2016.

SONI, S. K.; THOMAS, B.; KAR, V. R. A comprehensive review on cnts and cnt-reinforced composites: Syntheses, characteristics and applications. **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101546, 2020.

SONKAR, P. K.; NARVDESHWAR; GUPTA, P. K. Characteristics of carbon nanotubes and their nanocomposites. In: THOMAS, S.; KALARIKKAL, N.; ABRAHAM, A. R. (Ed.). **Fundamentals and Properties of Multifunctional Nanomaterials**. [S.l.]: Elsevier, 2021, (Micro and Nano Technologies). p. 99–118.

WIERZBA, P. et al. Algorithms of chemicals detection using raman spectra. **Metrology and Measurement Systems**, n. 4, p. 549–559, 2010.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. Second edition. [S.l.]: ChemTec Publishing, 2016. 705 p.

XIE, X.-L.; MAI, Y.-W.; ZHOU, X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 49, n. 4, p. 89–112, 2005.

XU, M.; CHEN, X.; KOU, G. A systematic review of blockchain. **Financial Innovation**, v. 5, n. 1, p. 27, 2019.

XU, X. et al. Effects of polybutadiene-g-san impact modifiers on the morphology and mechanical behaviors of abs blends. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 8, p. 1919–1926, 2005.

YANG, F.; WANG, S.; ZHANG, Y. Effects of laser power and substrate on the raman shift of carbon-nanotube papers. **Carbon Trends**, v. 1, p. 100009, 2020.

YAO, F. et al. Structure-property relations in individual carbon nanotubes. **J. Opt. Soc. Am. B**, Optica Publishing Group, v. 33, n. 7, p. C102–C107, 2016.

YU, M.-F. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 637–640, 2000.

ZAIDI, B. et al. Polymer/carbon nanotube based nanocomposites for photovoltaic application: Functionalization, structural, and optical properties. **Polymers**, v. 14, n. 6, 2022.

ZAPOROTSKOVA, I. V. et al. Carbon nanotubes: Sensor properties. a review. **Modern Electronic Materials**, v. 2, n. 4, p. 95–105, 2016.

ZDROJEK, M. et al. Studies of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Solid State Phenomena**, v. 99, p. 265–268, 07 2004.

ZHOU, T. et al. Quantum cryptography for the future internet and the security analysis. **Security and Communication Networks**, Hindawi, v. 2018, p. 8214619, 2018.

ZHOU, Y.; FANG, Y.; RAMASAMY, R. P. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes for electrochemical biosensor development. **Sensors (Basel)**, v. 19, n. 2, 2019.

## APÊNDICE A – DADOS SUPLEMENTARES

Tabela 8 – Deslocamento Raman, Intensidade e Largura à meia altura (FWHM) dos modos vibracionais do ABS Puro.

Modo	D. Raman ( $cm^{-1}$ )	Intensidade (U.A.)	FWHM ( $cm^{-1}$ )
1	989,66	95,47	8,71
2	1001,12	775,08	3,83
3	1002,51	451,46	7,13
4	1031,82	250,81	9,64
5	1155,12	77,67	9,64
6	1182,67	98,06	17,82
7	1197,85	76,54	12,21
8	1207,26	45,95	16,50
9	1447,69	71,04	23,76
10	1583,66	71,84	8,42
11	1597,77	33,98	6,93
12	1603,12	137,70	7,00
13	1609,26	17,96	7,92
14	1665,47	39,32	24,75
15	1729,95	47,57	26,73
16	2842,74	54,37	26,73
17	2876,40	58,25	26,73
18	2905,12	73,79	26,73
19	2916,67	79,61	26,73
20	2929,21	60,19	26,73
21	2947,69	143,69	19,80
22	2979,04	40,78	26,73
23	3001,82	44,66	26,73
24	3035,15	52,43	12,54
25	3053,30	118,45	21,78
26	3061,55	137,86	23,10

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 9 – Deslocamento Raman, Intensidade e Largura à meia altura (FWHM) dos modos vibracionais dos NTCs como recebidos.

Modo	D. Raman ( $cm^{-1}$ )	Intensidade (U.A.)	FWHM ( $cm^{-1}$ )
$D''$	1120,80	39,63	97,57
$D_{LA}$	1194,49	22,95	108,30
$D_E$	1318,35	257,09	97,46
$D_D$	1324,95	1210,02	45,24
$D_{middle}$	1478,54	63,03	138,11
$G_{ext}$	1574,39	1028,58	41,04
$G_{int}$	1601,80	242,02	21,45
$D'$	1612,72	228,54	17,62
$2D_E$	2624,71	165,26	93,28
$2D_D$	2652,70	207,73	67,47
$D+G$	2895,99	53,78	111,23

Fonte: Autorial Própria.

Tabela 10 – Deslocamento Raman, Intensidade e Largura à meia altura (FWHM) dos modos vibracionais do nanocompósito de ABS/NTC1%.

Modo	D. Raman ( $cm^{-1}$ )	Intensidade (U.A.)	FWHM ( $cm^{-1}$ )
1	999,43	196,44	5,38
2	1001,93	552,92	4,61
3	1029,35	79,80	4,42
4	1032,94	116,96	6,60
5	1156,49	48,43	5,95
6	1184,18	47,92	11,91
7	1198,18	78,30	14,98
$D_{LA}$	1277,94	31,43	47,72
$D_{E_2}$	1302,86	99,15	49,48
$D_{E_1}$	1328,77	622,95	39,96
$D_{D_1}$	1337,26	483,23	48,43
$D_{D_2}$	1380,83	90,02	76,71
13	1450,13	48,70	25,64
$D_{middle}$	1508,56	55,29	75,85
$G_{BWF-like}$	1563,53	138,39	39,46
$G_{ext}$	1582,06	560,73	26,00
$G_{int}$	1596,21	295,85	30,07
18	1601,94	122,90	10,54
19	1612,96	187,08	14,27
$D'$	1621,94	310,51	20,40
21	2222,35	8,23	71,53
22	2236,13	80,54	9,60
$2D_E$	2642,88	95,41	69,57
$2D_D$	2667,38	128,30	55,21
25	2859,15	28,63	23,17
26	2885,99	24,44	24,23
27	2904,28	69,35	25,87
28	2919,71	61,54	27,60
29	2944,11	83,78	26,48
30	2969,51	17,13	26,22
31	3001,73	18,72	12,73
32	3053,69	70,04	16,76
33	3063,95	48,88	16,20

Fonte: Autoria Própria.

## APÊNDICE B – CÓDIGO-FONTE PARA CODIFICAÇÃO DE ESPECTROS RAMAN

```

# Pacotes
import numpy as np
from scipy.signal import find_peaks, savgol_filter

# Função para identificação dos principais modos vibracionais no espectro
Raman
def identificar_modos_vibracionais(arquivo):
    dados = np.loadtxt(arquivo)
    deslocamento_raman, intensidade = dados[:, 0], dados[:, 1]
    dados_suavizados = savgol_filter(dados[:-1500, 1], 21, 3)
    intensidade_máxima, propriedades = find_peaks(dados_suavizados[1000:],
                                                    distance=len(dados_suavizados),
                                                    prominence=10)

    limiar_de_proeminência = propriedades["prominences"][0] * 0.12
    indices, propriedades = find_peaks(dados_suavizados, distance=490,
                                        prominence=limiar_de_proeminência
                                        )

    deslocamento_raman_modos_vibracionais = dados[indices,0]
    return deslocamento_raman_modos_vibracionais

# Função de codificação de valores
def codificar(valor):
    caracteres = "0123456789abcdefghijklmnopqrstuvxyz"
    código = ""
    while valor:
        código += caracteres[valor % len(caracteres)]
        valor //= len(caracteres)
    return código

# Função para a geração de chaves criptográficas a partir de espectros
Raman
def gerar_chave(arquivo):
    chave = identificar_modos_vibracionais(arquivo)
    if len(chave) == 5:
        chave2 = [int(100*round(identificar_modos_vibracionais(arquivo)[i],
                               2)) for i in range(5)]
        chave3 = [codificar(chave2[i]) for i in range(5)]
        chave_final = ''.join(chave3)
        return chave_final
    else:
        return "Erro: Espectro Raman Desconhecido"

```

```
# Função de decodificação
def decodificar(valor):
    caracteres = "0123456789abcdefghijklmnopqrstuvxyz"
    chave_decodificada = 0
    for c in reversed(valor):
        chave_decodificada *= len(caracteres)
        chave_decodificada += caracteres.index(c)
    return chave_decodificada
```

## APÊNDICE C – PEDIDO DE PATENTE



### Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 008813 9

#### Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: CAAETECATU TECNOLOGIAS AMBIENTAIS LTDA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 44144204000171

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Empresa de Pequeno Porte assim definidas em lei

Endereço: R AVERTANO ROCHA

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66023-120

País: Brasil

Telefone:

Fax:

Email: caaetecatu@gmail.com

#### Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): CÓDIGO TRIDIMENSIONAL NANOESTRUTURADO E PROCESSO PARA SUA OBTENÇÃO

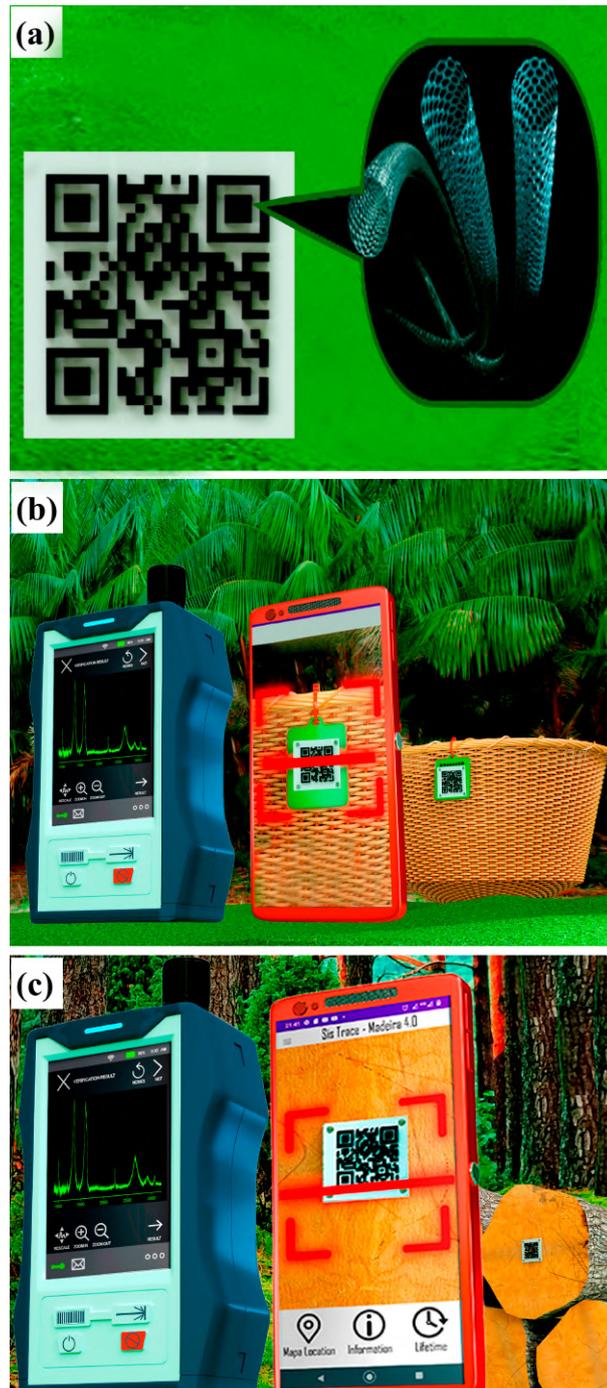
Resumo: A presente invenção se refere a um Nanocódigo 3D (1) com área ativa constituída por camadas de nanocompósito baseado em copolímero termoplástico misturado com NTCPM-COOH (2) sobre um substrato polimérico (3), o qual possui furos (4) para fixação de rebites ou encaixes aos produtos rastreáveis. O Nanocódigo 3D é impresso em X, Y e Z por manufatura aditiva, onde a camada ativa nanoestruturada (2) possui dupla codificação: a primeira é obtida pela distribuição tridimensional dos barramentos do código na superfície e pode ser decodificada por um aplicativo instalado em dispositivo móvel com câmera; a segunda é obtida pelo espectro vibracional das nanopartículas distribuídas aleatoriamente na camada ativa (2) que é obtida por um espectrômetro Raman portátil. Esses espectros podem ser criptografados para geração de uma chave de segurança, tornando o Nanocódigo 3D autenticável e inviolável em sistemas de rastreabilidade.

**PETICIONAMENTO ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 08/05/2023 às 20:17, Petição 870230038558

## APÊNDICE D – MODELO CONCEITUAL DE APLICAÇÃO DOS NANOCODECS

Figura 50 – Modelo conceitual da aplicação dos (a) Nanocodecs na rastreabilidade para as indústrias (b) madeireira e (c) do açaí. Os Nanocodecs impressos com filamentos nanoestruturados codificam informações, como números de série, em seu *QR code* e, para validar a procedência dos produtos via App, tem um PUF baseado nos nanotubos de carbono. O espectro Raman é obtido com um espectrômetro portátil e utilizado para gerar uma chave criptográfica a ser validada em um servidor com as informações de rastreio.



Fonte: Autoria Própria.