

BREVE IDENTIFICAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOTUBOS DE HEMATITA ATRAVÉS DO USO DE MACHINE LEARNING

Data de aceite: 02/06/2024

Lara Vitória Galvão de Melo

Discente do Curso Técnico em Química,
Bolsista PIBIC EM CNPq, Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia do
Maranhão, Campus São Luís Monte
Castelo, São Luís – MA <https://orcid.org/0009-0004-1333-8163>

Paulo Lucas Braz

Egresso do Curso Técnico em Química,
Bolsista PIBIC EM CNPq, Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia do
Maranhão, Campus São Luís Monte
Castelo, São Luís – MA
<https://orcid.org/0009-0009-7855-4955>

Jefferson Santos Oliveira

Doutorando no Programa de Doutorado
em Química (PDQ), Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia do
Maranhão, Campus São Luís Monte
Castelo, São Luís – MA
<https://orcid.org/0000-0003-1571-8042>

Drielle Nayara Nunes Soares

Doutoranda no Programa de Doutorado
em Química (PDQ), Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia do
Maranhão, Campus São Luís Monte
Castelo, São Luís – MA
<https://orcid.org/0009-0008-5777-7503>

Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros

Pós-doutorando do Projeto Amazônia
Legal do Programa de Pós-Graduação
em Química (PPGQ), Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia do
Maranhão, Campus São Luís Monte
Castelo, São Luís – MA
<https://orcid.org/0000-0002-3072-1250>

Gilvan Pereira de Figueredo

Docente do Programa de Pós-Graduação
em Química (PPGQ), Programa de
Doutorado em Química (PDQ) e
Departamento Acadêmico de Química
(DAQ), Instituto Federal de Educação,
Ciência e Tecnologia do Maranhão,
Campus São Luís Monte Castelo, São
Luís – MA
<https://orcid.org/0000-0002-3989-1360>

1. INTRODUÇÃO

A informática dos materiais dispõe de diversas técnicas que têm auxiliado consideravelmente no descobrimento de novos materiais, o que está diretamente ligado com o grande aumento de dados e informações nos portais de busca. O escopo desse campo é descobrir esses

materiais através da combinação de algoritmos matemáticos, ciência da informação e ciência de materiais computacionais. Outrossim, o aprendizado de máquina e a mineração de dados são ferramentas dessa área que têm se mostrado alternativas atraentes para auxiliar numa busca mais criteriosa e aprimorada, que atenda às necessidades das comunidades científicas (RAMAKRISHNA et al., 2019).

O aprendizado de máquina exerce uma função fundamental na informática de materiais. Ele concede aos computadores a possibilidade de aprender com dados e fazer previsões das propriedades dos materiais. Os algoritmos aprendem com dados de materiais existentes, no qual se tem informações de entradas e respostas de saída, geralmente propriedades dos materiais (RAMAKRISHNA et al., 2019). Segundo Zhang et al., (2019) há uma categoria em algoritmos de aprendizagem de máquina conhecida como aprendizado supervisionado. Ele utiliza dados rotulados para treinar um modelo de aprendizado em que os dados são chamados de informações de treinamento e o modelo treinado terá a capacidade de prever a relação entre propriedades e recursos de destino.

A mineração de dados ainda é uma área em fase embrionária e proporciona uma maneira eficiente e promissora para se retirar padrões e informações de um grande volume de dados pluridimensionais e enigmáticos. Ela é conceituada como “processo não trivial de identificação de padrões válidos, novos e potencialmente úteis e compreensíveis em bancos de dados” (SAAKE e HEUER, 1999 apud LAUSCH et al., 2015).

Paralelamente, tem-se observado que a síntese de óxidos tem sido amplamente relatada na literatura, fato esse devido às suas propriedades, estrutura e versatilidade (ARAÚJO, 2011). Em meio aos variados óxidos de ferro, a hematita é um óxido com uma ótima estabilidade e é amplamente utilizada, possuindo um traço magnético notável. Ela conta com uma estrutura hexagonal consistente e o sítio hexagonal é preenchido por íons de oxigênio e os sítios octaédricos por íons de ferro (GULZAR et al., 2022). Ademais, a hematita vem sendo aplicada em diferentes áreas como catálise, células solares, materiais magnéticos, baterias de íons de lítio, sensores de contaminantes em águas, pigmentos, dentre outras (NASSAR et al., 2018).

Nanoestruturas da hematita estão sendo largamente estudadas, dentre elas os nanotubos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se destacam. Nanotubos da hematita foram analisados como material anódico para baterias de íons de lítio devido a sua grande capacitância e demonstrou-se que uma porosidade maior, como a dos nanotubos, é melhor em relação ao ciclo repetitivo, assim, por exemplo, um nanotubo exibe melhores resultados que um nanobastão (AZEVEDO et al., 2019). Além disso, a geometria dos tubos oferece uma área de superfície maior do que outras para um certo diâmetro; os nanotubos organizados verticalmente podem auxiliar no aperfeiçoamento da composição ótica do material (XUE et al., 2020).

Ademais, há uma quantidade considerável de estudos sobre a produção dos nanotubos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dentre os métodos de síntese, pode-se mencionar os métodos

eletroquímicos de anodização, a eletrofiação e o método hidrotermal. Métodos eletroquímicos de anodização no qual os nanotubos podem ser cultivados em um substrato tem se mostrado uma boa alternativa de sintetização para esses nanotubos, entretanto o material sintetizado por anodização acaba se tornando frágil à medida em que se aumenta seu comprimento. A eletrofiação é um outro meio que tem chamado muita atenção e tem sido alvo de muitos estudos por conta do seu processo simples para obtenção de nanoestruturas, porém o rendimento desse método é limitado e há dificuldades que precisam ser transpostas para a preparação em larga escala dos nanotubos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A síntese hidrotérmica se sobressai entre todos esses métodos. Ela é um meio com um nível de produção excelente para a preparação desses nanotubos, é uma rota muito fácil e simples de operação; se destaca devido ao seu alto rendimento, aplicações para síntese de compósitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ baseados em nanotubos e vem se mostrando um meio de produção cada vez mais promissor na indústria (XUE et al., 2020).

Por conseguinte, o objetivo principal desse trabalho foi construir um banco de dados e aplicar as ferramentas do pacote *Scikit Learn* para identificar as correlações e os parâmetros críticos necessários na síntese dos nanotubos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, assim foi possível prever resultados de síntese em sistemas de materiais não incluídos no conjunto de treinamento.

2. METODOLOGIA

O presente trabalho se constitui em 4 etapas, envolvendo seleção, levantamento, tratamento de informações e processamento de artigos de periódicos indexados nas bases bibliográficas *Web of Science* e *Scopus*. O acesso às bases se deu pelo portal de periódicos da CAPES, disponível no endereço eletrônico <https://www.periodicos.capes.gov.br>. As bases reúnem artigos bem reconhecidos na área da química e materiais, envolvendo as editoras da *American Chemical Society*, *Royal Society of Chemistry*, *Sciencedirect*, *Springer* e *Wiley*.

Os artigos foram filtrados nas bases referidas utilizando os termos “ Fe_2O_3 nanotube” e “hydrothermal synthesis”, além disso, foram considerados neste levantamento os artigos que envolveram síntese de hematita na fase de nanotubos, desconsiderando-se outras nanoestruturas parecidas como nanocompósitos, nano-heterojunções, nano-bastões, nano-fibras e nano-anéis.

Utilizando o próprio site das duas bases de dados, foram exportados arquivos CSV com os dados bibliográficos dos artigos, incluindo título, nome dos autores, periódico, DOI e ano. Todos os artigos foram baixados. Os arquivos CSV foram tratados no Excel, sendo produzida uma planilha única com dados das duas bases, armazenada em nuvem na plataforma google drive juntamente com todos os artigos em formato PDF. No Excel, foram encontrados artigos em duplicata, retornados pelas duas bases. Foram excluídas as

duplicatas, e foram deletados os artigos que, embora contivessem os dois termos filtrados citados anteriormente, não cumpriam os requisitos de síntese dos nanotubos pelo método hidrotermal, ou que fossem artigos de revisão.

A partir da leitura dos artigos, foram extraídos e organizados na planilha parâmetros de síntese ou propriedades dos nanotubos de Fe_2O_3 , a saber: tipo de precursor, que pode ser cloreto de ferro III ou nitrato de Ferro III; temperatura do reator; tempo de síntese no reator; diâmetro do tubo; comprimento do tubo.

Após isso, os dados foram submetidos a algoritmos de aprendizado de máquina, utilizando a linguagem *python* e biblioteca *scikit-learn*, para obtenção de clusterização dos dados. Realizou-se a seleção e limpeza do conjunto de dados de treinamento, onde o modelo consumiu uma boa quantidade desses dados. Depois, escolheu-se o algoritmo (árvore de decisão) para executar o conjunto de dados de treinamento. Foram geradas visualizações dos dados obtidos com a biblioteca *matplotlib*, sob a forma de gráficos de dispersão agrupando dados com similaridades entre sua síntese e resultados. O esquema dessas etapas pode ser observado na Figura 1.

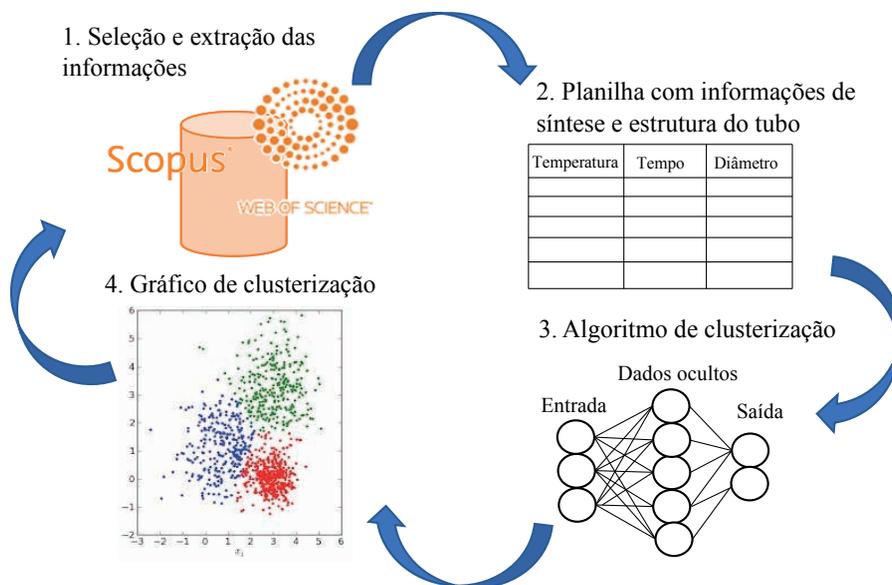


Figura 1. Fluxograma da metodologia aplicada

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados bibliográficos dos artigos baixados das bases foram tratados para remoção de duplicatas, e compiladas as informações conforme a Tabela 1.

Foram selecionados 33 artigos, entretanto, por conveniência de espaço disponível para este documento, são mostrados apenas os 5 primeiros artigos. Com base nos dados bibliográficos, foi possível gerar visualizações de publicação por ano - o que poderá ser observado na Figura 2.

Tabela 1. Dados bibliográficos dos artigos selecionados

Autores	Título	Ano	DOI	BASE
Gong J.-Y., Guo S.-R., Qian H.-S., Xu W.-H., Yu S.-H.	A general approach for synthesis of a family of functional inorganic nanotubes using highly active carbonaceous nanofibres as templates	2009	10.1039/b811523k	Scopus
Gong, JY., Guo, SR., Qian, HS., Xu, WH., Yu, SH.	A general approach for synthesis of a family of functional inorganic nanotubes using highly active carbonaceous nanofibres as templates	2009	10.1039/b811523k	Web of Science
Su, C., Li, Y., He, Y., Liu, L., Wang, XS., Liu, LL.	Al ₂ O ₃ -doped for enhancing ethanol sensing properties of alpha-Fe ₂ O ₃ nanotubes	2015	10.1016/j.mssp.2015.04.043	Web of Science
Liu, J., Wu, W., Tian, QY., Dai, ZG., Wu, ZH., Xiao, XH., Jiang, CZ.	Anchoring of Ag ₈ Si ₂ O ₇ nanoparticles on alpha-Fe ₂ O ₃ short nanotubes as a Z-scheme photocatalyst for improving their photocatalytic performances	2016	10.1039/c6dt02499h	Web of Science
Liu Y., Luo D., Shi K., Michaud X., Zhitomirsky I.	Asymmetric supercapacitor based on MnO ₂ and Fe ₂ O ₃ nanotube active materials and graphene current collectors	2018	10.1016/j.nanos.2017.08.010	Scopus

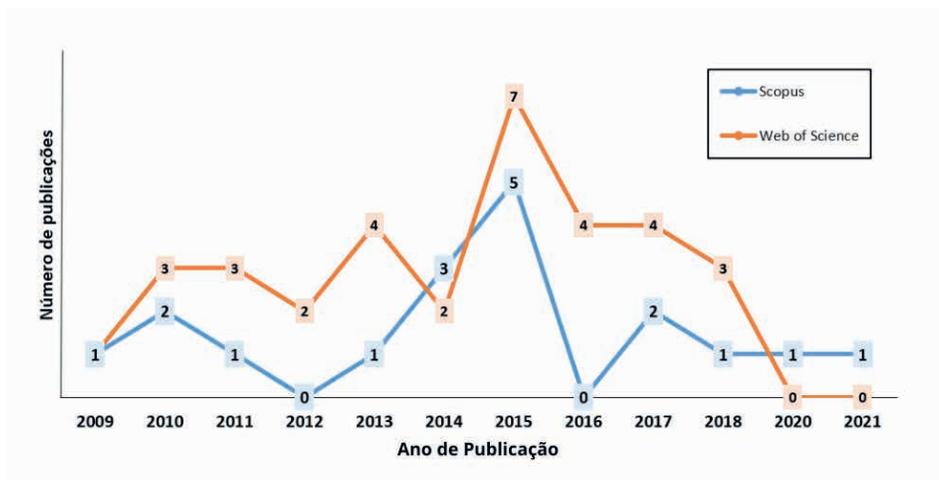


Figura 2. Retenção de artigos por base no ano (considerando duplicados).

A tendência de artigos encontrados para os nanotubos de hematita se mostra crescente até o ano de 2015. A partir desse ano é registrado um decréscimo, que se tornou bem expressivo nos anos 2019 e 2020, provavelmente por conta da pandemia de COVID-19. Também se registra que a base *Web of Science* tem uma retenção maior de artigos na área, com média de 2,75, enquanto a base *Scopus* retornou 1,5 artigos em média por ano no período de 2009 a 2021. Destaca-se que a síntese hidrotérmal juntamente com o uso de Fe₂O₃ é numerosa em artigos publicados, entretanto quando se considera o contexto de nanotubos é que a quantidade de publicações retornada é mais modesta.

A partir da leitura dos artigos foram compiladas informações adicionais a respeito da síntese e estrutura, conforme Tabela 2.

Com relação ao tipo de precursor são verificados dois tipos, o nitrato e o cloreto de ferro III. Em relação a presença de co-formador, variam entre compostos orgânicos como o ácido fumárico e a Dimetilformamida (DMF), e sais inorgânicos de sódio como o dihidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) e sulfato de sódio (Na_2SO_4), e espécies químicas de caráter fortemente básico como hidróxido de potássio (KOH) e dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Com relação a temperatura, encontraram-se valores entre 60-260°C para síntese em reator hidrotermal, sendo que a maior parte dos trabalhos operou com a temperatura de 220°C. Os trabalhos selecionados também foram executados com tempos diversos, entre 5 e 48h, sendo 48h a metodologia mais adotada.

Tabela 2. Input de dados para *machine learning*, contendo dados bibliográficos, de síntese e de estrutura.

DADOS BIBLIOGRÁFICOS		SÍNTESE					ESTRUTURA	
número	título	Precursor	co-formador	solvente	temperatura	tempo	diâmetro	comprimento
1	Hollow Fe2O3 nanotubes derived from metal-organic framework for enhanced lithium storage and dye adsorption	FeCl3	fumaric Acid	water	65	16	400	-
3	Tube-like ternary α-Fe2O3@SnO 2@Cu2O sandwich heterostructures: Synthesis and enhanced photocatalytic properties	FeCl3·6H2O	NaH2PO4·2H2O and Na2SO4	water	220	12	237	547
4	Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite (γ-Fe2O3) Short-Nanotubes	FeCl·6H2O	NaH2PO4·2H2O and Na2SO4	water	220	12	-	-
5	Tube-like alpha-Fe2O3@Ag/AgCl heterostructure: controllable synthesis and enhanced plasmonic photocatalytic activity	FeCl3·6H2O	NaH2PO4 and Na2SO4	water	220	12	237	547

Quanto aos resultados estruturais dos nanotubos obtidos, foram compilados dados de diâmetro e comprimento dos nanotubos. Para a primeira propriedade, os trabalhos obtiveram materiais variando entre 40 e 450 nm, e nanotubos com 100 nm de diâmetro foram os mais obtidos. Para o comprimento, foram colhidos dos artigos resultados variando entre 115 e 900 nm, com os nanotubos de comprimento igual a 600 nm os mais obtidos considerando os métodos de síntese reportados.

Os dados foram processados por algoritmo de clusterização, dispondo esses elementos em visualizações em plano cartesiano do diâmetro de tubo em função da temperatura (Figura 3) e diâmetro de tubo em função do tempo (Figura 5). Elementos com similaridades em seus parâmetros de síntese, ou propriedades estruturais são classificados em um mesmo cluster, representado pelas cores de plano de fundo das referidas visualizações.

O cloreto férrico foi empregado em sínteses com maior diversidade de diâmetros, enquanto trabalhos com uso de nitrato férrico foram referidos a apenas a nanotubos com diâmetros em torno de 100 nm. Isto pode estar associado ao comportamento dos nitratos para a síntese hidrotermal, entretanto como não foram encontrados muitos trabalhos com este tipo de precursor, necessita-se a busca de mais trabalhos utilizando este precursor para poder afirmar com maior certeza essa possibilidade.

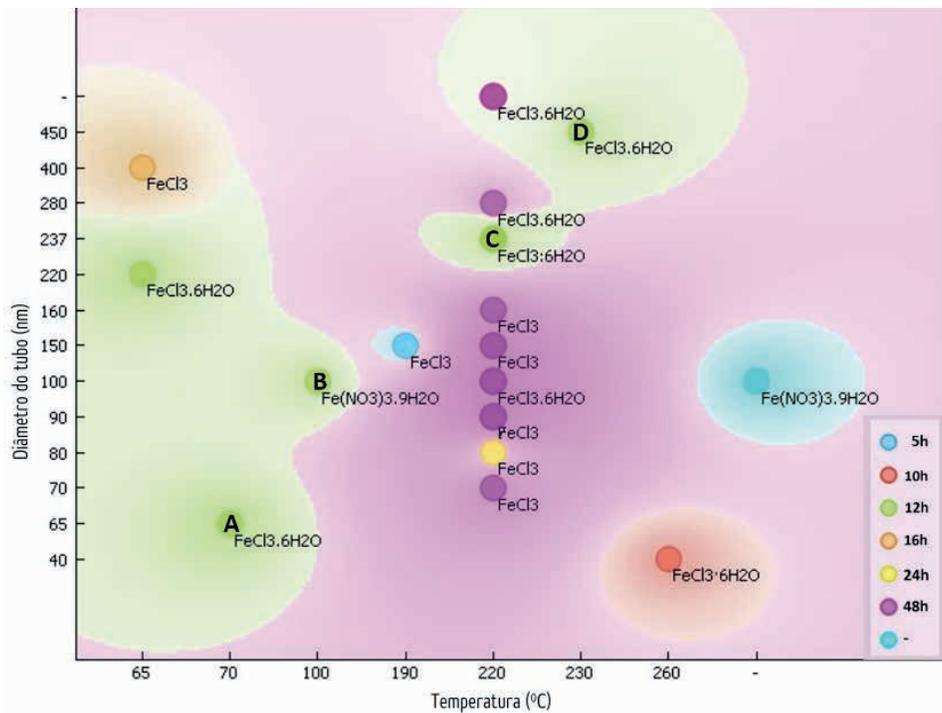


Figura 3. Correlação entre as variáveis diâmetro de tubo e temperatura de síntese.

É observável que na menor temperatura disponível, que é 65°C, sob 12h, é possível a síntese de nanotubos de médio e alto diâmetro, com valores de 220 nm e 400 nm (ZHANG et al., 2021).

Os trabalhos de Sun (2017), Zhang (2016), Liu (2016) e Li (2018) com seus colaboradores, também tratam de sínteses com a duração de 12h, porém com diferentes variações de temperatura. Nestes, percebe-se uma dependência crescente da temperatura com o diâmetro de tubo, que está representada na Figura 4 respectivamente pelos pontos A, B, C e D. Os materiais foram sintetizados pelos autores em temperaturas entre 70 e 230°C, resultando em nanotubos com diâmetros de entre 65 e 450 nm. Percebe-se ainda que esta dependência é linear para os elementos A a C, conforme exposto na Figura 4.

Foi percebida pouca seletividade de diâmetros para a rota de síntese a 220°C por 48 horas, pois metodologias com esses parâmetros podem originar nanotubos com diâmetros variando entre 70 e 160 nm. Essa diversidade de valores deve-se a outros parâmetros, como a utilização dos aditivos, que podem interferir no diâmetro dos nanotubos, além da utilização de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Na_2SO_4 , ou uma mistura dos dois como agente oxidante. Apenas uma das sínteses com estes mesmos parâmetros destoou destes valores, apresentando nanotubo com diâmetro muito maior que os demais, aproximadamente 280 nm, e isso pode ser atribuído à calcinação posterior a síntese, que os autores relatam ter realizado a uma temperatura de 380°C por 5h (CHÁVEZ et al., 2017).

É perceptível na Figura 5 pouca seletividade do diâmetro de tubo em relação ao tempo, pois a maioria das metodologias são executadas com 12 ou 48 horas, e para metodologias com esses parâmetros são encontrados nanotubos com praticamente todos os diâmetros registrados, sendo o fator mais determinante a temperatura. Para sínteses com 12h de duração, é percebido que o cloreto férrico influencia nanotubos com maior diâmetro em comparação a nanotubos com nitrato férrico. Pois utilizando nitrato férrico, obtém-se nanotubos com 100 nm a 100°C, enquanto utilizando cloreto férrico, é possível obter nanotubos com 220 nm de diâmetro ainda na temperatura de 65°C, e nanotubos ainda maiores utilizando a síntese hidrotermal em temperaturas maiores.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme relatada ao longo desse breve estudo, é possível observar um campo forte de aplicações do aprendizado de máquina (*machine learning*) na área de informática dos materiais, sendo uma excelente ferramenta no que diz respeito a identificação de correlações e definição de condições ótimas para síntese e preparação de materiais, desde que se tenha uma quantidade considerável de dados para cruzamento das informações.

As correlações implementadas nesse estudo indicam que as características dos nanotubos da hematita podem ser controladas através da adequação das condições experimentais de síntese hidrotérmica, especialmente as condições de temperatura, tempo, precursores e co-formadores.

Por fim, este estudo pode ser ampliado através da construção de um banco de dados maior, com a possibilidade de visualização de outras correlações importantes.

5. AGRADECIMENTOS

As agências de Fomento CNPq, CAPES e FAPEMA. Ao IFMA campus São Luís - Monte Castelo. Ao Programa Pós-graduação em Química (PPGQ) e ao Programa Doutorado em Química Associativa UFMA-IFMA (PDQ). Ao Departamento Acadêmico de Química (DAQ). Ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento da Pós-graduação na Amazônia Legal (Edital/CAPES N° 13/2020). Ao Grupo de Pesquisa em Tecnologia de Materiais Avançados (GPTecMat) e ao Laboratório de Processamento de Materiais Cerâmicos (LaPMAC).

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, D. R. **Síntese e caracterização de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de biodiesel**. UnB – Universidade de Brasília, 2011.

AZEVEDO, J. et al. Double-walled iron oxide nanotubes via selective chemical etching and Kirkendall process. *Sci Rep* **9**, 11994 (2019).

CHÁVEZ, G. et al. Polyamido amine (PAMAM)-grafted magnetic nanotubes as emerging platforms for the delivery and sustained release of silibinin. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9269-9281, agos 2017.

GAO, G. et al. CNTs in situ attached to α -Fe₂O₃ submicron spheres for enhancing lithium storage capacity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 1, 14, p. 340-350, jan 2015.

GULZAR, A. et al. In vitro and in vivo MRI imaging and photothermal therapeutic properties of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanorods. **J Mater Sci: Mater Med** 33, 10, 2022.

LAUSCH, A; SCHMIDT, A; TISCHENDORF, L. Data Mining and linked open data – New perspectives for data analysis in environmental research, **Ecological Modelling**, V. 295, p 5-17, 2015.

LI, B. et al. Morphology-Controlled Synthesis of Hematite Nanocrystals and Their Optical, Magnetic and Electrochemical Performance. **Nanomaterials**, v. 8, n. 1, Jan 2018.

LIU, Z. et al. Tube-like α -Fe₂O₃@Ag/AgCl heterostructure: controllable synthesis and enhanced plasmonic photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 86, p. 82854-82861, 2016.

NASSAR, M. Y.; AHMED, I. S.; HENDY, H. S. A facile one-pot hydrothermal synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures and cephalixin antibiotic sorptive removal from polluted aqueous media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 271, p. 844-856, 2018.

RAMAKRISHNA, S. et al. **Materials informatics**. *J Intelll Manuf* **30**, 2307-2326 (2019).

SUN, M. et al. Porous Fe₂O₃ Nanotubes as Advanced Anode for high performance Lithium-Ion Batteries. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 363-367, Jan 2017.

XUE, Y.; WANG, Y. A review of the α -Fe₂O₃ (hematite) nanotube structure: recent advances in synthesis, characterization, and applications. **Nanoescale**, v. 12, n. 10912, 2020.

ZHANG, C. et al. Hollow Fe₂O₃ nanotubes derived from metal-organic framework for enhanced lithium storage and dye adsorption. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 3, p. 673-681, jun 2021.

ZHANG, Y. et al. The α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ heterostructural nanocomposites with enhanced ethanol gas sensing performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 84-90, 15, nov 2016.