



INSTITUTO FEDERAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO

Campus Recife

Departamento de Engenharia Mecânica

Engenharia Mecânica

LUCAS COVELLO DE FREITAS

**CONSTRUÇÃO DE MODELOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA PARA  
PREDIÇÃO DE TENSÃO DE RUPTURA DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM  
GRAFENO E DERIVADOS**

Recife

2023

LUCAS COVELLO DE FREITAS

**CONSTRUÇÃO DE MODELOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA PARA  
PREDIÇÃO DE TENSÃO DE RUPTURA DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM  
GRAFENO E DERIVADOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Duarte de Menezes.

Recife

2023

F866c  
2024

Freitas, Lucas Covello de.

Construção de modelos de aprendizado de máquina para predição de tensão de ruptura de nanocompositos baseados em grafenos e derivados / Lucas Covello de Freitas. --- Recife: O autor, 2024.

69f. il. Color.

TCC (Curso de Engenharia Mecânica) – Instituto Federal de Pernambuco, 2024.

Inclui Referências.

Orientador: Professor Dr. Frederico Duarte de Menezes.

1. Engenharia Mecânica. 2. Aprendizado de máquina. 3. Nanocompositos. 4. Grafenos I. Título. II. Menezes, Frederico Duarte de. (orientador). III. Instituto Federal de Pernambuco.

CDD 620.1 (21ed.)

**CONSTRUÇÃO DE MODELOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA PARA  
PREDIÇÃO DE TENSÃO DE RUPTURA DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM  
GRAFENO E DERIVADOS.**

Trabalho aprovado. Recife, 10/01/2024

---

Prof. Dr. Frederico Duarte de Menezes  
Professor Orientador

---

Prof. Dr. José Ângelo Peixoto da Costa  
Avaliador Interno

---

Prof. Dr. Leandro Maciel Almeida  
Avaliador Externo

Recife

2023

## AGRADECIMENTOS

Ao concluir esta etapa tão importante da minha jornada acadêmica, devo expressar minha profunda gratidão àqueles que foram essenciais em todo esse processo.

Em primeiro lugar, a minha família, pelo suporte incondicional e paciência, que compartilhou comigo as dificuldades e alegrias desta caminhada.

Aos meus pais, Cristiane Covello e Edinaldo Menezes, meu eterno agradecimento, por ter dado o exemplo de dedicação e perseverança e terem sido a base principal para que esta etapa da minha vida fosse concluída.

As minhas irmãs Ana Covello e especialmente Rafaela Covello, que me ajudou diversas vezes e me deu diversos sermões durante as cadeiras do curso de engenharia, contribuindo para minha evolução acadêmica.

Ao meu orientador Frederico Duarte que depositou sua confiança em mim, oferecendo diversas oportunidades de pesquisas científicas. Estas no qual teve um papel importantíssimo, me trazendo mais motivação e paixão pela engenharia. Pelos sermões construtivos e conselhos durante a jornada acadêmica e projetos de iniciação científica.

Aos meus amigos Paulo Victor e Felipe Martins, no qual durante toda a graduação de engenharia estiveram comigo dando força e resiliência para avançar no curso.

Ao IFPE, *campus* Recife, por todas as oportunidades, suporte e infraestrutura dadas durante a graduação.

Ao CNPq e a FACEPE, pelo fomento às pesquisas científicas realizadas por mim durante a graduação de engenharia mecânica.

A todos que contribuíram de alguma forma, meu muito obrigado.

A maior glória não está em nunca cair, mas em nos levantar cada vez que caímos -  
Confúcio

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais nanocompósitos através de estudos experimentais para análise de propriedades mecânicas é uma atividade dispendiosa, que requer tempo e esforço considerável. Em paralelo, técnicas avançadas de Aprendizado de Máquina (AM) surgiram como uma alternativa promissora para gerar informações e previsões de forma eficiente, sendo utilizado também para predição de propriedades mecânicas de nanocompósitos poliméricos à base de grafeno. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo de AM para predição da tensão de ruptura de nanocompósitos poliméricos utilizando grafeno e derivados como material de reforço. Neste trabalho foi criado de forma independente uma base de dados da literatura acadêmica, onde abordou estudos da tensão de ruptura de nanocompósitos poliméricos utilizando grafeno e derivados como material de reforço, e em paralelo, fez uso da quimioinformática, baseando-se na técnica de AM não supervisionado, Mol2vec, para gerar informações baseadas na estrutura de polímeros. Com isso, formou uma base de dados única e utilizou-se o Auto-Sklearn para prever o ganho de tensão de ruptura a partir da adição de grafeno em nanocompósitos poliméricos. O Auto-sklearn, utilizando-se um modelo pré-treinado de Mol2vec com dimensão 300 obteve-se como o melhor modelo de regressão obtido o baseado em Processos Gaussianos (*Gaussian Process*), que apresentou um valor de  $R^2$  de 0.769. Esta aplicação demonstrou que o modelo de AM não supervisionado fornece informações de forma eficiente utilizando estruturas moleculares em composição com nanocompósitos, extraindo informações complementares para o processo de predição de propriedades mecânicas através de modelos de AM. Esta implementação surge como uma alternativa para reduzir a necessidade de geração de dados empíricos em problemas de análise de propriedades mecânicas, acelerando o processo de avaliação de compostos nanocompósitos.

Palavras-chave: Aprendizado de Máquina; Nanocompósitos; Grafeno.

## ABSTRACT

The development of nanocomposite materials through experimental studies for mechanical properties analysis is a costly activity, requiring considerable time and effort. Concurrently, advanced Machine Learning (ML) techniques have emerged as a promising alternative for efficiently generating information and predictions, also being used for predicting the mechanical properties of polymer nanocomposites based on graphene. Thus, the objective of this work was to develop an ML model for predicting the rupture stress of polymeric nanocomposites using graphene and derivatives as reinforcing materials. In this study, an independent database was created from academic literature, addressing studies on the rupture stress of polymeric nanocomposites using graphene and derivatives as reinforcing materials, and in parallel, chemoinformatics was employed, based on the unsupervised ML technique, Mol2vec, to generate information based on polymer structure. Consequently, a unique database was formed, and Auto-Sklearn was used to predict the rupture stress gain from the addition of graphene to polymeric nanocomposites. Auto-Sklearn, utilizing a pre-trained Mol2vec model with a dimension of 300, identified the Gaussian Process-based regression model as the best-performing one, achieving an  $R^2$  value of 0.769. This application demonstrated that unsupervised ML models efficiently provide information using molecular structures in conjunction with nanocomposites, extracting complementary information for the prediction of mechanical properties through ML models. This implementation emerges as an alternative to reduce the need for empirical data generation in mechanical property analysis, accelerating the evaluation process for nanocomposite compounds.

Keywords: Machine Learning; Nanocomposites; Graphene.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ilustração de uma máquina para ensaio de tração.	18
Figura 2. Gráfico típico da curva tensão-deformação de um material	19
Figura 3. Típicas curvas de um polímero frágil, plástico e um elastômero.	20
Figura 4. Geometria especificada pela ASTM D638-10 para certos tipos de polímeros.	22
Figura 5. Representação da unidade repetida e das estruturas da cadeia do polietileno.	23
Figura 6. Grafeno, mãe de todas as formas gráficas.	27
Figura 7. Representação do band gap do grafeno	28
Figura 8. Representação de um neurônio biológico simplificado.	37
Figura 9. Representação de um neurônio artificial.	38
Figura 10. Redes neurais feed forward.	39
Figura 11. Representação típica de uma rede neural artificial multicamadas (MLP)	40
Figura 12. Emprego da função de ativação em um neurônio artificial.	41
Figura 13. Representação visual da função ReLU.	42
Figura 14. Função de erro variando com o peso	43
Figura 15. Underfitting, appropriate capacity e overfitting.	45
Figura 16. Típica relação entre capacidade e erro.	46
Figura 17. Fluxograma da metodologia utilizada no presente trabalho.	52
Figura 18. Comparativo entre os dados obtidos pelo software Get Graph Digitizer v2.26 e os dados reais fornecidos pelo autor.	54
Figura 19. Etapas de treinamento dos vetores Mol2vec.	58
Figura 20. Comportamento inicial dos valores da variável percentual de variação da tensão de ruptura.	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Faixa de tamanho crítico do material de adição e mudança de propriedades no material.	31
Tabela 2. Base de dados criada referente a coleta dos artigos científicos.	55
Tabela 3. Trecho da tradução de todos os polímeros da base de dados proveniente da coleta dos artigos e seus respectivos SMILES.	59
Tabela 4. Melhores resultados de predição do modelo de AutoML.	63

## LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Aprendizado de Máquina

AutoML – *Automated Machine Learning*. Em português, aprendizado de máquina automático.

ASTM - *American Society for Testing and Materials*. Em português, sociedade americana de testes e materiais.

LRT – Limite de Resistência à Tração

MAE – *Mean Absolute Error*. Em português, erro absoluto médio.

MSE – *Mean Squared Error*. Em português, erro quadrático médio.

$R^2$  – Coeficiente de determinação

RNA – Rede Neural Artificial

OHE – *One Hot Encoding*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
1.1	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA	14
1.2	OBJETIVO GERAL	15
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>16</b>
2.1	ENSAIOS MECÂNICOS	16
<b>2.1.1</b>	<b>Ensaio de tração</b>	<b>16</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Ensaio mecânico em polímeros</b>	<b>18</b>
2.2	POLÍMEROS	21
<b>2.2.1</b>	<b>Polimerização (síntese dos polímeros)</b>	<b>22</b>
2.2.1.1	<i>Polimerização por adição</i>	22
2.2.1.2	<i>Polimerização por condensação (reação em etapas)</i>	23
<b>2.2.2</b>	<b>Comportamento mecânico dos polímeros</b>	<b>23</b>
2.2.2.1	<i>Polímeros plásticos</i>	23
2.2.2.1.1	Polímeros termoplásticos	23
2.2.2.1.2	Polímeros termorrígidos (termofixo ou termoendurecido)	24
2.2.2.2	<i>Elastômeros</i>	24
2.2.2.3	<i>Fibras</i>	25
2.3	GRAFENO	25
<b>2.3.1</b>	<b>Propriedades do grafeno</b>	<b>26</b>
2.3.1.1	<i>Propriedades elétricas</i>	27
2.3.1.2	<i>Propriedades mecânicas</i>	28
2.3.1.3	<i>Propriedades térmicas</i>	29
2.4	COMPÓSITOS	29
<b>2.4.1</b>	<b>Nanocompósitos</b>	<b>29</b>
2.4.1.1	<i>Nanocompósitos poliméricos</i>	31
2.4.1.1.1	Nanocompósitos poliméricos com nanopartículas de grafeno	32
2.5	APRENDIZADO DE MÁQUINA (AM)	33
<b>2.5.1</b>	<b>Aprendizado de máquina não supervisionado</b>	<b>34</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Aprendizado de máquina supervisionado</b>	<b>35</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Aprendizado de máquina por reforço</b>	<b>35</b>

	12
<b>2.5.4 Redes neurais artificiais</b>	<b>36</b>
2.5.4.1 <i>Função de ativação</i>	40
2.5.4.1.1 Rectified Linear Units (ReLU)	41
2.5.4.2 <i>Otimização</i>	42
2.5.4.2.1 Algoritmo de otimização AdaGrad	43
<b>2.5.5 Underfitting e Overfitting</b>	<b>44</b>
<b>2.5.6 Avaliação de modelos de regressão</b>	<b>46</b>
2.5.6.1 <i>Erro absoluto médio (MAE)</i>	46
2.5.6.2 <i>Erro quadrado médio (MSE)</i>	47
2.5.6.3 <i>Coefficiente de determinação R<sup>2</sup></i>	48
2.6 QUIMIOINFORMÁTICA E CONCEITOS RELACIONADOS A COMPUTAÇÃO APLICADA À QUÍMICA	48
<b>2.6.1 Descritores moleculares</b>	<b>49</b>
<b>2.6.2 Morgan Fingerprint</b>	<b>49</b>
<b>2.6.3 SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry System)</b>	<b>50</b>
<b>2.6.4 Mol2vec</b>	<b>50</b>
2.7 AUTOMATED MACHINE LEARNING (AUTOML)	51
<b>3 METODOLOGIA</b>	<b>52</b>
3.1 CONSTRUÇÃO DA BASE DE DADOS	53
<b>3.1.1 Coleta de artigos científicos</b>	<b>53</b>
<b>3.1.2 Análise da base de dados</b>	<b>56</b>
3.2 IMPLEMENTAÇÃO DO ALGORITMO MOL2VEC NO DATASET	56
<b>3.2.1 Importação dos dados do PubChem</b>	<b>57</b>
<b>3.2.2 Criação dos descritores</b>	<b>57</b>
<b>3.2.3 Conversão dos polímeros em SMILES</b>	<b>59</b>
3.3 TREINAMENTO DE MODELOS PARA REGRESSÃO	60
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>60</b>
4.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	60
4.2 CONSTRUÇÃO DO CONJUNTO DE TREINAMENTO PARA AM	61
4.3 CRIAÇÃO DE DESCRITORES	61
4.4 TREINAMENTO DE MODELOS DE REGRESSÃO	62
<b>5 CONSIDERAÇÕES</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Quando se depara com qualquer projeto de engenharia, é necessário um estudo aprofundado das características, propriedades, e comportamento dos materiais disponíveis. De acordo com as propriedades mecânicas desejadas para um projeto, para ser feita a escolha de um material para aquela aplicação, pode ser avaliada pela realização de ensaios mecânicos. Estes, são testes onde tem o objetivo de encontrar as propriedades mecânicas sob condições normalizadas, podendo encontrar diversas propriedades, como por exemplo resistência, elasticidade, tenacidade etc. (Garcia; Spim; Santos, 2012).

O aprendizado de máquina é um conceito que aborda computadores para simular atividades de aprendizagem. No processo de AM é modelado um programa de computador que constrói o seu conhecimento através de dados obtidos, ou seja, aprende através da experiência passada. Modelos de AM empregam um princípio de inferência, denominado de indução, obtendo conclusões genéricas a partir de um conjunto particular de exemplos. Atualmente, há diversas aplicações de pleno sucesso do aprendizado de máquina, como o diagnóstico de câncer, condução de automóveis de forma autônoma em rodovias, detecção do uso fraudulento de cartões de crédito etc. (Ludemir, 2021; Faceli *et al.*, 2011).

Recentemente, ganhou notoriedade a aplicação de algoritmos baseados em aprendizado de máquina nas mais diversas aplicações tanto na ciência como na de engenharia, provando o seu valor de previsão de maneira rápida e precisa. Tratando-se de questões onde a solução analítica venha a ser inviável, o uso do aprendizado de máquina vem a trazer soluções cada vez mais eficazes. Algoritmos de AM estão sendo usados para prever a tensão-deformação de sistemas de materiais dúcteis ou frágeis como também para classificar se um material é dúctil ou frágil. O avanço no campo da análise dos dados, utilizando inteligência artificial é válido para reduzir as utilizações de testes experimentais em laboratório, fabricações de amostras e condições de testes, tornando uma ferramenta promissora no desenvolvimento de novos materiais (Alsoruji *et al.*, 2023; Malley, 2022).

Atualmente com o advento da nanotecnologia em todas as áreas da ciência e da tecnologia, os nanomateriais e nanocompósitos ganham destaque, tendo

aplicações nas mais diversas áreas, como medicina, embalagens de alimentos, cosméticos, agricultura, indústria automotiva e engenharia aeroespacial. Seja na indústria ou na academia, os nanocompósitos ganham atenção pelas suas propriedades incomuns, capacidade de design única. Quando se incorpora nanopartículas em uma matriz polimérica, pode-se obter um ganho superior nas propriedades mecânicas do material, como na tenacidade, flexibilidade, módulo de Young, estabilidade dimensional etc. (Kumar *et al.*, 2018).

Tratando-se de materiais de reforço para nanocompósitos, temos o grafeno como um material promissor para melhorar as propriedades deste nanomaterial. O grafeno consiste em folhas atômicas espessas de átomos de carbono ligados covalentemente  $sp^2$  em um arranjo similar a um favo de mel (hexagonal), traz a atenção de pesquisadores para a geração de nanocompósitos poliméricos. A sua escolha se dá pelas suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Essas propriedades são significativamente superiores a outros reforços inorgânicos comumente usados em nanocompósitos. Uma única camada de grafeno que esteja livre de defeitos possui módulo de Young de 1,0 TPa, tensão de ruptura de 130 GPa, condutividade térmica de aproximadamente 5000 W/m\*K, mobilidade elétrica de 25000  $cm^2/V*s$ . Tais propriedades tornam este material revolucionário para o desenvolvimento de novos nanocompósitos (Mittal, 2014; Shah *et al.*, 2015).

## 1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

Diante do exposto, com a constante necessidade de desenvolvimento de materiais mais acessíveis, onde possuam propriedades mecânicas superiores e sejam desenvolvidos em tempo hábil, este trabalho tem o objetivo de trazer uma abordagem utilizando inteligência artificial para otimização do desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica utilizando o grafeno como material de reforço. Estes nanocompósitos vem se provando efetivamente como um material inovador, trazendo ganhos substanciais de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas com apenas a adição de pequenos percentuais em peso de grafeno. Para trazer agilidade, redução de custos e uma maior eficiência no desenvolvimento deste material, buscando principalmente reduzir a necessidade de fabricação de amostras e de

diversos testes experimentais em laboratórios, vem a tornar promissor o uso de modelos baseados em aprendizado de máquina como uma ferramenta para otimizar o processo do desenvolvimento deste material.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Construir um modelo baseado em aprendizado de máquina em Python, onde a partir de descritores de propriedades moleculares, e dados das propriedades mecânicas e proporções em peso de nanocompósitos reforçado por grafeno ou derivado (óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido), obtidas através de artigos científicos, prever a tensão de ruptura de um nanocompósito baseado na sua composição.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar o levantamento bibliográfico, tendo como regra, artigos científicos em que os autores abordaram o estudo da tensão de ruptura de um nanocompósito com uma matriz polimérica reforçada por grafeno ou seus derivados em diferentes proporções em peso.
2. Gerar os descritores moleculares dos polímeros coletados nos artigos científicos, obtendo diversas propriedades químicas destes materiais.
3. Construir uma base de dados a partir destas variáveis obtidas do levantamento bibliográfico e dos descritores moleculares gerados. E realizar o devido pré-processamento necessário para aplicação em modelo de aprendizado de máquina.
4. Aplicar modelos de AM para encontrar a melhor taxa de predição.
5. Analisar os resultados obtidos através de métricas consolidadas para avaliação de modelos de aprendizado de máquina supervisionado para regressão, como erro absoluto médio (MAE), erro quadrático médio (MSE) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ENSAIOS MECÂNICOS

As propriedades mecânicas dos materiais podem ser obtidas pela realização de experimentos de laboratório precisamente executados. Alguns dos fatores para serem considerados são a natureza da carga aplicada e a duração da aplicação, podendo ser de tração, compressão ou cisalhamento, a sua magnitude pode ser constante ao longo do tempo, ou variar continuamente. O tempo pode variar entre uma fração de segundo ou até anos. A temperatura de trabalho também pode ser abordada para o estudo, podendo observar o comportamento do material quando é exposto a diferentes temperaturas.

As propriedades Mecânicas dos materiais, são características que ganham a atenção de diversos grupos, como a comunidade científica, produtores e consumidores de materiais. Com isso se faz necessário uma normalização da maneira que são conduzidos os testes para a obtenção destas propriedades, e como serão interpretados os seus resultados. Como uma das referências de normas para ensaios de materiais, temos a Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (*ASTM – American Society for Testing and Materials*) (Callister; Rethwish, 2016).

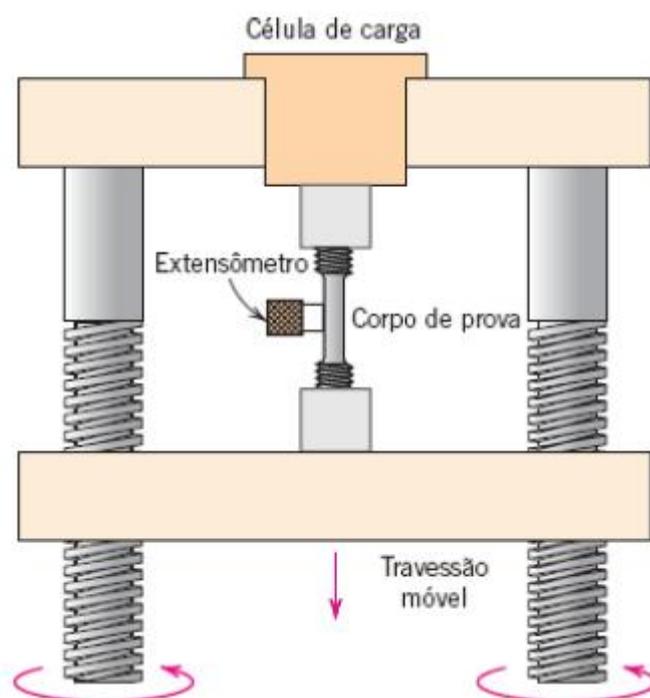
#### 2.1.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração, entre os diversos tipos de ensaios mecânicos existentes, é o mais utilizado. Isso ocorre devido a sua praticidade de execução, obtenção de propriedades mecânicas principais para o projeto e fabricação de componentes. Para a realização deste ensaio, utiliza-se corpos de provas preparados, segundo normas técnicas convencionais. O objetivo principal consiste na aplicação gradativa de uma carga uniaxial crescente nas extremidades de um corpo de prova padronizado com o objetivo de provocar deformações (Garcia; Spim; Santos, 2012).

Na **Figura 1** temos a representação esquemática do dispositivo usado para a condução de ensaios tensão-deformação sob tração. O corpo de prova é alongado

pelo travessão móvel; uma célula de carga e um extensômetro medem, respectivamente, a magnitude da carga aplicada e o alongamento (Callister; Retwisch, 2016).

**Figura 1. Ilustração de uma máquina para ensaio de tração.**



Fonte: (Callister; Retwisch, 2016).

Durante a aplicação desse esforço, tem-se como produto, a deformação longitudinal do corpo de prova em relação com o esforço aplicado, gerando uma curva de tensão de tração pela deformação sofrida pelo corpo de prova, como resultado deste ensaio mecânico (Garcia; Spim; Santos, 2012).

As principais vantagens deste ensaio são:

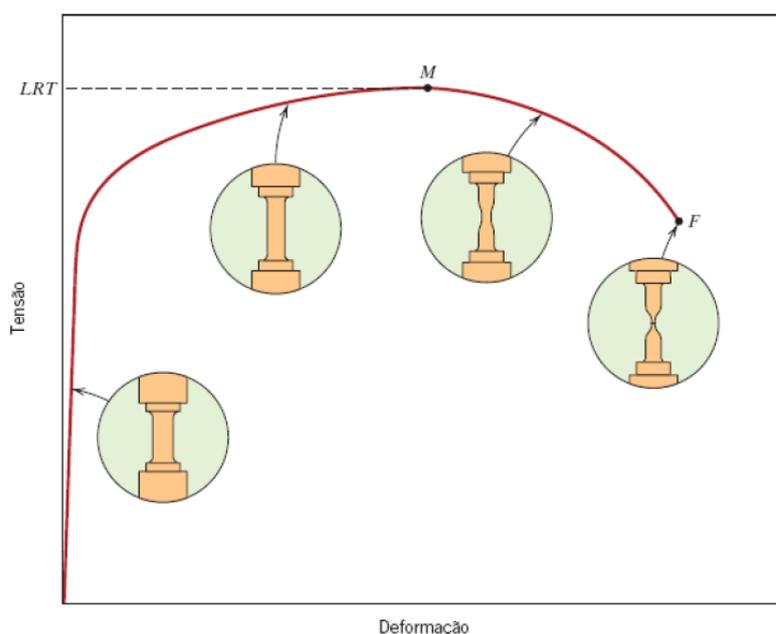
- Grande extensão de flexibilidade do método, podendo se utilizar corpos de prova de diversas formas.
- Diversas propriedades mecânicas obtidas, podendo ser a ductilidade, módulo de tenacidade, módulo de resiliência, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura, limite de escoamento ou elasticidade. Quanto à caracterização dos materiais, podendo ser utilizado em praticamente todos os tipos de materiais

de aplicação no campo da engenharia (metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, madeiras etc.)

- Facilidade de interpretação e aplicação (Garcia; Spim; Santos, 2012).

A **Figura 2** mostra o comportamento típico da curva tensão-deformação de engenharia até a fratura, no ponto *F*. O limite de resistência à tração (LRT) está indicado pelo ponto *M*. Os detalhes dentro dos círculos representam a geometria do corpo de prova deformado em vários pontos ao longo da curva (Callister; Retwisch, 2016).

**Figura 2. Gráfico típico da curva tensão-deformação de um material**



Fonte: (Callister; Retwisch, 2016).

### 2.1.2 Ensaios mecânicos em polímeros

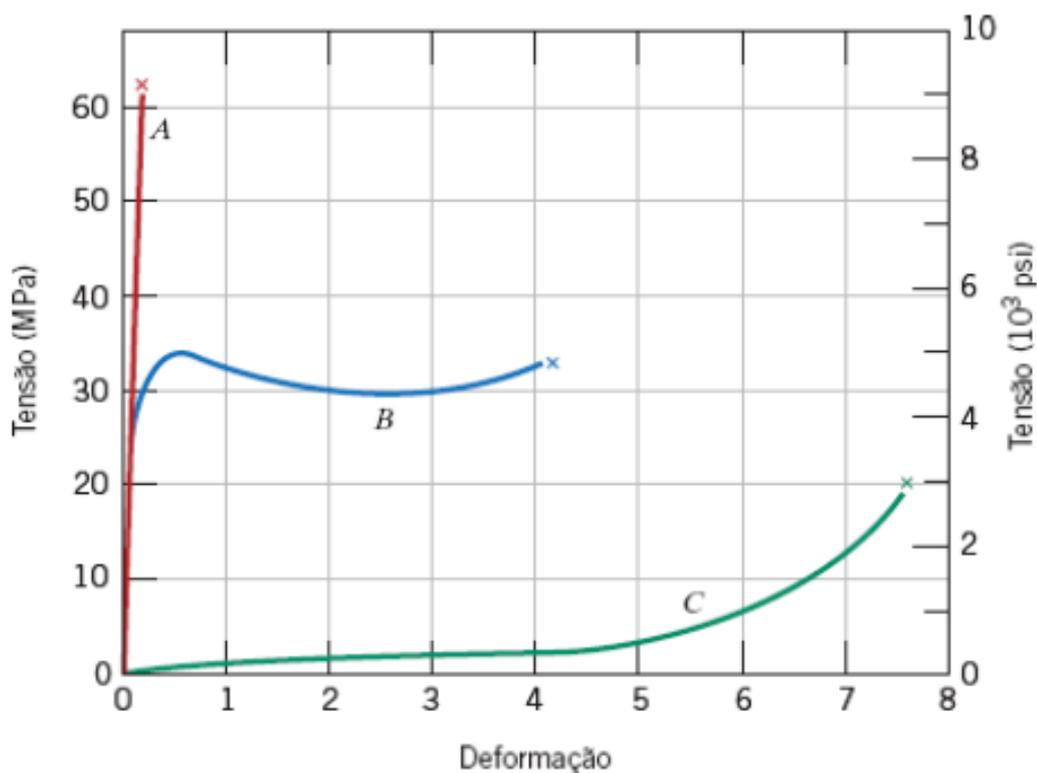
As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas por grande parte dos mesmos parâmetros que são usados para os metais, como por exemplo o módulo de elasticidade, limite de escoamento e resistência à tração. Para certos tipos de polímeros são necessárias algumas modificações nas técnicas de ensaio, por serem altamente elásticos, em relação aos metais (Callister; Retwisch, 2016). Dentre os

ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros, ganha-se destaque os estáticos, dinâmicos, destrutivos e não destrutivos. Quando se vem a solicitar um polímero de forma estática, o ensaio de tração é o mais popular de todos (Canevarolo, 2006).

Os materiais poliméricos possuem três tipos diferentes de comportamento tensão-deformação quando submetidos a tração, podendo ser frágil, onde o material fratura quando é sujeito a deformações mínimas, dúctil (plástico), onde tem a sua curva de deformação similar aos materiais metálico, onde a deformação inicial é elástica, seguida por escoamento e uma região de deformação plástica, e totalmente elástico, no caso dos elastômeros (Callister; Retwisch, 2016).

Na **Figura 3** podemos ver a deformação de diferentes tipos de materiais em decorrência do aumento de tensão. Na Curva A, temos um polímero frágil. Curva B, polímero plástico, e na curva C, um polímero altamente elástico (elastomérico).

**Figura 3. Típicas curvas de um polímero frágil, plástico e um elastômero.**



Fonte: (Callister; Retwisch, 2016).

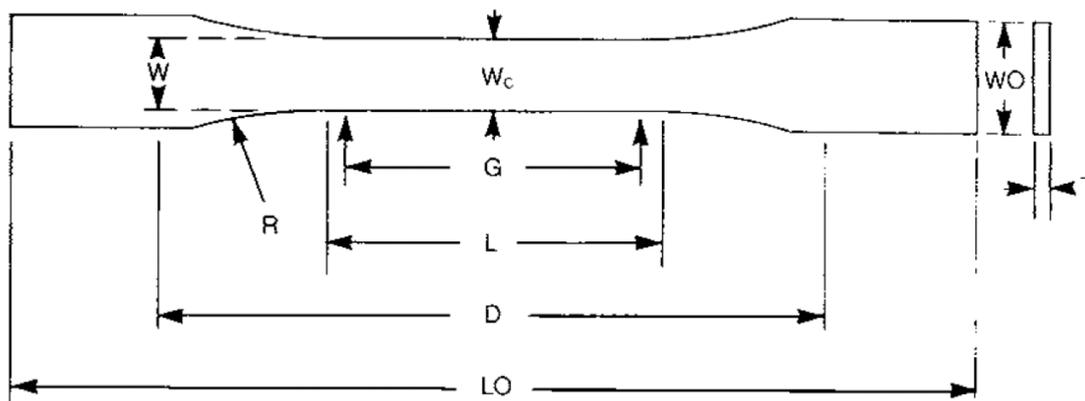
Quando um material é submetido a uma tensão resultando em uma deformação elástica, e esta tensão é retirada, o material volta para a sua geometria inicial, porém, dentro de um período de tempo finito. Este comportamento elástico em função do tempo é chamado de anelasticidade. Para os metais, esta componente é desprezível para a maioria dos casos, porém para alguns polímeros, quando sofrem algum tipo de deformação elástica o tempo pode ser significativamente maior. Esta condição é denominada comportamento viscoelástico (Callister; Retwisch, 2016).

As propriedades mecânicas dos polímeros são extremamente dependentes das condições de teste. O mesmo polímero pode apresentar as características de um sólido vítreo e quebradiço, de uma borracha elástica ou de um líquido viscoso, apenas variando a taxa de aplicação da carga, temperatura e o percentual da sua deformação. Em baixas temperaturas, um polímero pode ser semelhante a vidro com módulo de Young de 1–10 GPa e irá quebrar ou fluir em deformações superiores a 5%. Em altas temperaturas, o mesmo polímero pode ser semelhante a borracha com um módulo de 1–10 MPa, suportando grandes extensões (~100%) sem deformação permanente. Em temperaturas ainda mais altas, ocorre deformação permanente sob carga e o polímero se comporta como um líquido altamente viscoso (Sweeney; Ward, 2012).

Para a realização de ensaios mecânicos de tração em materiais poliméricos com o objetivo de avaliar e comparar o desempenho de diferentes materiais plásticos com precisão, devem ser regulamentados por normas, como a ASTM D638-10, onde especifica diversas etapas do processo do ensaio de tração, como dimensões e geometria do corpo de prova, fixação do corpo de prova na máquina, aptidão da máquina para realização dos ensaios, velocidade de tração, condições de operação, como temperatura e umidade etc. (ASTM, 2014).

Na **Figura 4** temos a ilustração da geometria normalizada pela ASTM D638-10 Para os plásticos rígidos, semi rígidos, compósitos reforçados e plásticos não rígidos com espessura (T) menor que 4mm.

Figura 4. Geometria especificada pela ASTM D638-10 para certos tipos de polímeros.



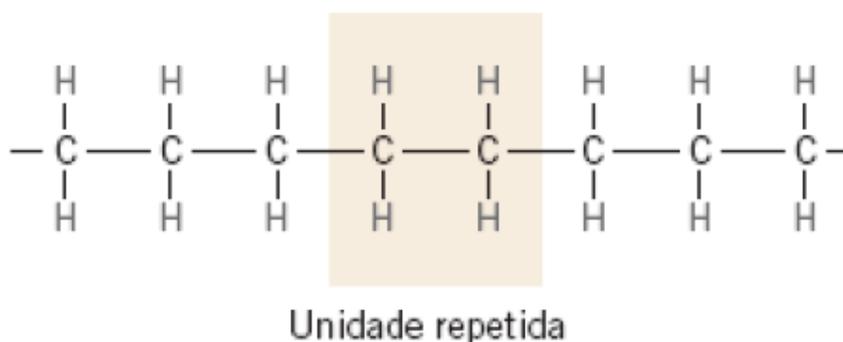
Fonte: (ASTM, 2014).

## 2.2 POLÍMEROS

Os polímeros podem ser derivados de plantas ou animais, sendo esses de origem natural, ou ser sintetizados em laboratório, sendo classificados como orgânicos ou inorgânicos. Os orgânicos podem ser seda ou couro por exemplo, e para os inorgânicos temos os plásticos. A partir da segunda guerra mundial, o campo dos materiais foi revolucionado pelo advento dos polímeros sintéticos. Os materiais sintéticos podem ser produzidos a baixo custo, e suas propriedades podem ser moldadas para a aplicação desejada, muitos deles podendo ser superior aos seus análogos naturais, podendo substituir materiais como metais e madeiras em algumas aplicações (Callister; Retwisch, 2016).

A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero. Este, consiste em uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo da estrutura química do monômero, do número de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, podemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (Canevarolo, 2006).

Figura 5. Representação da unidade repetida e das estruturas da cadeia do polietileno.



Fonte: (Callister; Retwisch, 2016).

### 2.2.1 Polimerização (síntese dos polímeros)

Consiste na série de reações químicas que são responsáveis pela união de monômeros entre si para gerar longas cadeias compostas por unidades repetidas. As reações que vem a ocorrer a polimerização se divide em duas classes: adição e condensação.

#### 2.2.1.1 Polimerização por adição

É o processo no qual as unidades monoméricas se ligam uma por vez em forma de cadeia, compondo assim uma macromolécula linear. O produto final molecular é um múltiplo exato do monômero reagente original. Esta polimerização é composta por três estágios distintos: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação um centro ativo que seja capaz de propagar é formado através de uma reação entre um catalisador e uma unidade monomérica. A propagação se dá pelo crescimento linear da cadeia polimérica pela adição sequencial de unidades do monômero a essa cadeia molecular com crescimento ativo. E por fim, a terminação pode ser pela ligação das duas extremidades ativas de duas cadeias, formando uma molécula ou duas moléculas que estão em crescimento e reagem para formar duas “cadeias mortas”. Este tipo de polimerização é empregado na síntese do polietileno, polipropileno e do poliestireno (Callister; Retwisch, 2016).

### *2.2.1.2 Polimerização por condensação (reação em etapas)*

Consiste na formação de polímeros por reações químicas intermoleculares, ocorrendo em duas etapas, podendo envolver mais do que uma espécie de monômero. A água geralmente é um subproduto que é eliminado dessa reação. Neste tipo de polimerização nenhum componente reagente apresenta fórmula química da unidade repetida, e a reação intermolecular ocorre sempre que a unidade repetida é formada. Os poliésteres e os fenóis-formaldeídos termorrígidos, náilons e os policarbonatos são produzidos através desta polimerização (Callister; Retwisch, 2016).

## **2.2.2 Comportamento mecânico dos polímeros**

Os polímeros podem ser classificados quanto ao comportamento mecânico, dividindo-se em plásticos, elastômeros e fibras.

### *2.2.2.1 Polímeros plásticos*

Quando um polímero é submetido a forças mecânicas a temperaturas elevadas a sua resposta está associada à sua estrutura molecular dominante. De acordo com o seu comportamento quando são submetidos a estas condições podem ser classificados em polímeros termoplásticos ou termorrígidos (Callister; Retwisch, 2016).

#### **2.2.2.1.1 Polímeros termoplásticos**

Quando estes polímeros são submetidos a altas temperaturas amolecem (podendo se liquefazer) e à medida que se retira calor deste, volta a endurecer. São processos totalmente reversíveis e que podem ser repetidos. Tratando de uma escala molecular, conforme a temperatura é elevada, as forças de ligação secundárias diminuem pelo maior movimento das moléculas, resultando na facilitação do movimento relativo das cadeias adjacentes quando o material é submetido a uma

tensão. Porém, quando se aumenta excessivamente a temperatura nestes polímeros já fundidos, ocorre uma degradação irreversível. Uma característica dominante nestes polímeros é pela sua baixa dureza, se tornando relativamente macios. Os polímeros que possuem estrutura linear ou que possuem algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis são termoplásticos. Quando o polímero é semicristalino, o amolecimento se dá com a fusão da fase cristalina. Os polímeros termoplásticos são processáveis por fusão térmica, solúveis e recicláveis. Alguns exemplos destes polímeros são o polietileno (PE), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno)(PET) e o poli(cloreto de vinila)(PVC) (Callister; Retwisch, 2016).

#### 2.2.2.1.2 Polímeros termorrígidos (termofixo ou termoendurecido)

São polímeros em rede, ou seja, são monômeros multifuncionais com três ou mais ligações covalentes ativas formando redes tridimensionais. Quando estes polímeros são submetidos a altas temperaturas, as suas ligações cruzadas prendem as cadeias umas nas outras, resistindo aos movimentos de vibração e rotação da cadeia. Desta forma, um aquecimento mais tênue não irá amolecer ou fundir este material, diferente dos termoplásticos. Somente em aquecimentos excessivos irá causar o rompimento destas ligações cruzadas e degradará o polímero. De maneira geral, os polímeros termorrígidos são mais resistentes e rígidos que os termoplásticos, possuindo também uma maior estabilidade dimensional. Alguns exemplos destes materiais são a resina fenol-formaldeído (baquelite) e epóxi (Callister; Retwisch, 2016; Canevarolo, 2006).

#### 2.2.2.2 *Elastômeros*

São polímeros que na temperatura ambiente quando submetidos a esforços de tração podem no mínimo dobrar o seu comprimento inicial, e ao cessar este esforço, retorna ao seu comprimento original rapidamente. Para a possível existência deste comportamento elástico, normalmente os elastômeros possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com uma baixa densidade de ligações cruzadas. Tendo

como principal exemplo, tem-se a borracha vulcanizada, onde ganha destaque na aplicação em pneus automotivos (Canevarolo, 2006).

### 2.2.2.3 Fibras

São polímeros que têm a capacidade de serem estirados na forma de longos filamentos, tendo uma razão entre o comprimento e o diâmetro de pelo 100:1. Grandes aplicações das fibras poliméricas são na indústria têxtil, sendo costurada em tecidos, ou em materiais compósitos, no caso das fibras aramidadas. Estas fibras possuem uma alta resistência a diversos tipos de esforços mecânicos, como tração, torção, cisalhamento e abrasão. O peso molecular destas fibras deve ser relativamente alto, caso contrário, o material quebrará durante o processo de estiramento. Estes materiais possuem cadeias lineares sem ramificações, sendo simétricas e que tenham unidades repetidas regulares, consistindo em um polímero altamente cristalino com um alto limite de resistência à tração (Callister; Retwisch, 2016).

## 2.3 GRAFENO

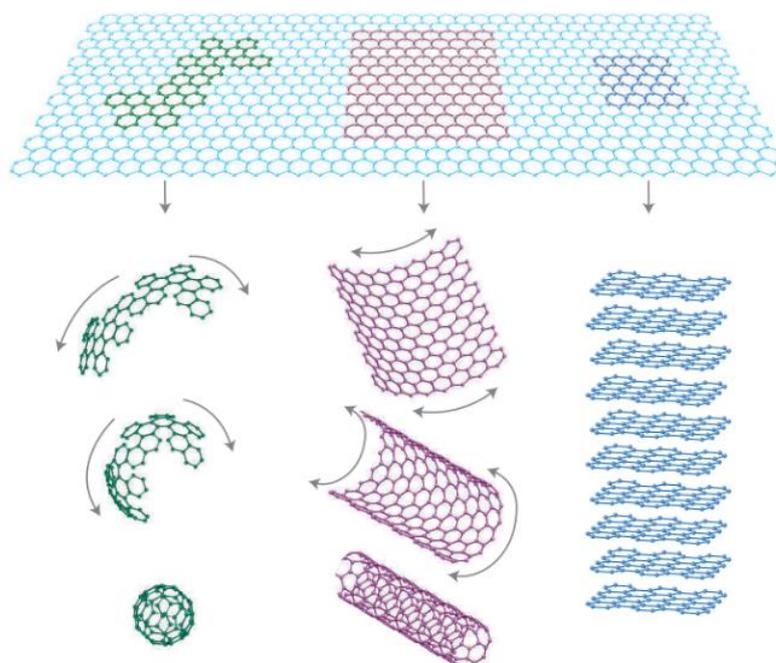
A parte “carbo” da palavra carbono deriva do latim “carbones” que significa carvão vegetal. Este elemento é capaz de formar alótropos estáveis mais conhecidos comparados a qualquer outro elemento. Isso é decorrente devido a sua estrutura eletrônica única, permitindo a hibridização para construir redes  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . A sua forma mais famosa, é o grafite, onde é encontrado em abundância na natureza em forma de mineral e o diamante, conhecido desde a antiguidade (Boehm; Setton; Stumpp, 1994).

O grafite consiste em camadas atômicas de carbono hibridizadas  $sp^2$ , sendo empilhadas por forças fracas de Van der Waals (Boehm; Setton; Stumpp, 1994). O grafeno consiste em uma única camada bidimensional de carbono hibridizado -  $sp^2$ . Possui uma extensa rede hexagonal do tipo favo de mel, onde esta é a base destes outro alótropos. Se empilhados, como já falado anteriormente, temos o grafite 3D, se enrolado, os nanotubos 1D e se embrulhado os fullerenos. A sua conjugação  $\pi$  de longo alcance no grafeno é responsável por suas excelentes propriedades elétricas,

térmicas e mecânicas (Allen; Tung; Kaner, 2010). O grafeno foi descoberto em 2004, por pesquisadores da universidade de Manchester, no qual resultou o prêmio Nobel de física em 2010 (The Nobel Prize in Physics, 2010).

Na **Figura 6** podemos ver o grafeno em outros arranjos, sendo fulerenos 0D, quando embrulhados, nanotubos 1D, enrolados e grafite 3D quando empilhados. O grafeno é um material de construção 2D para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades (Geim; Novoselov, 2007).

**Figura 6. Grafeno, mãe de todas as formas gráficas.**



Fonte: (Geim; Novoselov, 2007).

### 2.3.1 Propriedades do grafeno

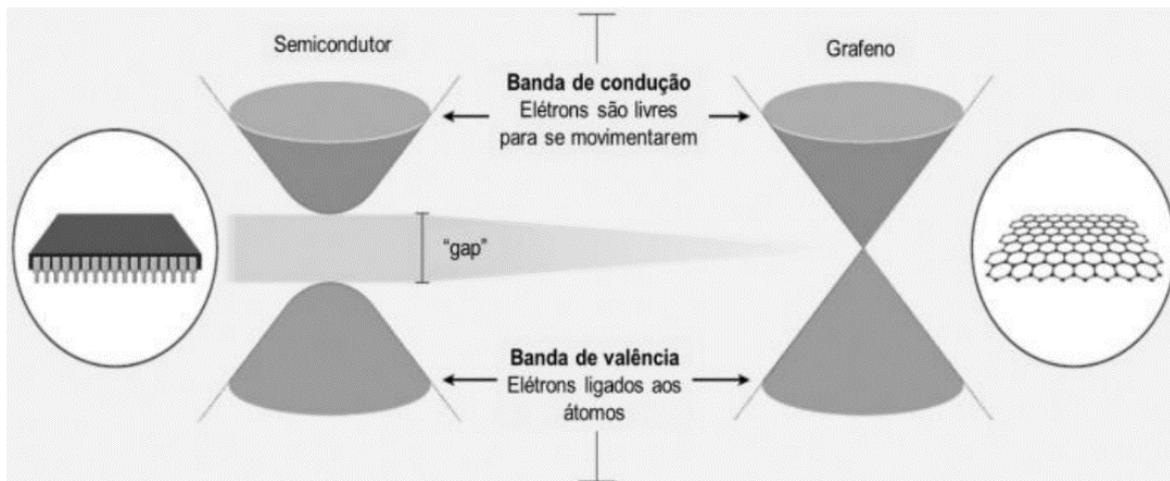
O grafeno possui diversas propriedades físicas que o tornam extremamente promissor na substituição de diversos materiais utilizados na indústria, como as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas.

### 2.3.1.1 Propriedades elétricas

O grafeno tem como característica uma excelente condutividade elétrica, possuindo propriedades semimetálicas, visto que, possui “cavidades” e elétrons que funcionam como portadores de carga. Quando nos deparamos com a configuração eletrônica padrão do carbono, temos um total de seis elétrons, sendo dois orbitais internos e quatro orbitais externos. Quando o carbono realiza uma ligação em circunstâncias normais, os quatro elétrons da camada externa participam da ligação, não sobrando nenhum elétron livre. Porém, no grafeno 2-D, um átomo de carbono está associado a outros 3 átomos de carbono, sobrando um elétron livre. Este elétron possui uma mobilidade altíssima, denominada de elétron pi ( $\pi$ ). No grafeno, os portadores de carga não têm massa, sendo chamados de férmions de Dirac (Chand; Tuteja; Neethirajan, 2019). Em um isolante ou semicondutor, um elétron ligado a um átomo pode se libertar somente se ele recebe energia suficiente para saltar o “*gap*”, porém, no grafeno esta diferença de energia é infinitesimal, tornando a movimentação de elétrons extremamente fácil e rápida (Xu *et al.*, 2013). Devido a essas características particulares do grafeno, a sua condutividade elétrica pode chegar a  $2 \cdot 10^4$  S/cm e mobilidade eletrônica a  $2 \cdot 10^5$  cm<sup>2</sup>/V\*s, onde é 100 vezes maior que o silício e 20 vezes maior que o gálio (aproximadamente  $1.5 \cdot 10^3$  cm<sup>2</sup>/V\*s e 8500 cm<sup>2</sup>/V\*s respectivamente) (Wei; Kivioja, 2013).

A **Figura 7** é uma representação esquemática, que compara a lacuna de banda, conhecida como “band gap” entre a banda de valência, onde os elétrons estão ligados aos átomos, e a banda de condução, onde os elétrons estão livres para se movimentarem, entre um semicondutor e o grafeno (Segundo; Vilar, 2016).

**Figura 7. Representação do band gap do grafeno**



Fonte: (Segundo; Vilar, 2016).

### 2.3.1.2 Propriedades mecânicas

O grafeno é provavelmente o material mais forte conhecido, possuindo uma resistência à tração de 130 GPa. Para fins comparativos, podemos citar o kevlar, onde possui 40GPa. Podemos ressaltar também que o grafeno é ultraleve, e de grande área superficial. O metro quadrado do grafeno pesa em torno 0,77mg, sendo aproximadamente 1000 vezes mais leve que uma folha de papel (Chand; Tuteja; Neethirajan, 2019). Seu módulo de Young é extremamente elevado, de aproximadamente 1000 GPa (Wei; Kivioja, 2013), enquanto o do tungstênio é de 407 GPa e o do aço comum de 208 GPa ( Callister; Rethwisch, 2016). Estas propriedades extraordinárias do grafeno, faz este material se destacar entre os demais, tanto em uma aplicação individual, ou utilizado como reforço em compósitos. A razão para o resultado destas propriedades deste material se dá na estabilidade das ligações  $sp^2$ , que formam a rede hexagonal, e se opõe a uma variedade de deformações no plano (Papageorgiou; Kinloch; Young, 2017). O grafeno é o material mais forte já testado (Lee *et al.*, 2008). O grafeno atualmente vem ganhando espaço na indústria da aviação e automotiva. Recentemente o avião Airbus A350 teve o grafeno utilizado na borda frontal da cauda horizontal do avião. O grafeno aumentou as propriedades das bordas de ataque, permitindo componentes mais leves e menos espessos, trazendo

uma melhora na aerodinâmica e reduzindo o consumo de combustível ao longo de sua vida útil (Bilisik; Akter, 2021).

### *2.3.1.3 Propriedades térmicas*

A condutividade térmica do grafeno é extremamente alta, sendo disruptivo em uma abordagem científica, e revolucionário para diversas aplicações tecnológicas. Desde então, diversos estudos sobre a condutividade térmica do grafeno foram relatados por experimentos, e seus resultados variaram entre 2600 e 5600 W/mK, se tornando o material com a maior taxa de transferência de calor do mundo (Kim; Park; Marzari, 2016). O metal com a maior taxa de transferência de calor conhecido é a prata, com 419 w/mK, já o cobre possui 385 w/mK (Ross, 1992).

Devido a estas excelentes propriedades térmicas, o grafeno se torna promissor como aditivo para melhorar propriedades térmicas de polímeros e cerâmicas. Goyal e Balandin (2012) mostraram que uma porcentagem em volume entre 5 e 10% de grafeno adicionados a matrizes metálicas e poliméricas foi possível aumentar entre 500 e 2300% a condutividade térmica (Shahil; Baladin, 2012; Ross, 1992).

## 2.4 COMPÓSITOS

Um compósito é composto por pelo menos dois materiais individuais, podendo ser por exemplo, cerâmicas, metais ou polímeros. Um dos principais objetivos de se desenvolver um compósito, é criar um material onde tenha propriedades que não é possível obter em um dos materiais isolados, resultando em um compósito que terá as melhores características das suas matérias primas (Callister; Rethwisch, 2016).

### **2.4.1 Nanocompósitos**

A área das ciências dos materiais está vivendo uma revolução com o avanço dos estudos relacionados aos nanocompósitos (Callister; Rethwisch, 2016). Estes materiais representam uma nova forma de superar as limitações dos microcompósitos

e materiais monolíticos, se tornando materiais do futuro (Omanovic-Miklicanin *et al.*, 2020).

Quando se compara um compósito e um nanocompósito com a mesma fração volumétrica de um constituinte de reforço, onde possuem partículas esféricas de volume de  $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  e  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$  por partícula, respectivamente, a separação entre partículas é três ordens de grandeza menor, a área interfacial interna total aumenta em seis ordens de grandeza e a densidade numérica dos constituintes aumenta em nove ordens de grandeza no nanocompósito (Winey *et al.*, 2007).

Este material pode ser composto por diversas fases, onde deve possuir pelo menos uma fase possui escala nanométrica, podendo ser em ao menos uma dimensão, duas ou em três dimensões. As fases nanométricas incluídas nos nanocompósitos podem ser: nanopartículas, nanofibras e nanoargilas. À medida que é diminuído o tamanho da fase dentro da escala nanométrica, diversas propriedades deste nanocompósito são modificadas, conforme a Tabela 1 (Omanovic-Miklicanin *et al.*, 2020).

**Tabela 1. Faixa de tamanho crítico do material de adição e mudança de propriedades no material.**

<b>CARACTERÍSTICAS OBTIDAS</b>	<b>MUDANÇAS QUE OCORREM NO TAMANHO CRÍTICO (nm)</b>
<i>Atividade catalítica</i>	<5
<i>Suavização de materiais magnéticos duros</i>	<20
<i>Produção de alterações no índice de refração</i>	<50
<i>Produção de super paramagnetismo e outros fenômenos</i>	<100
<i>Fortalecimento e endurecimento do material</i>	<100
<i>Modificação da dureza e plasticidade</i>	<100

Fonte: Adaptado de (Omanovic-Miklicanin *et al.*, 2020).

A redução das dimensões ao nível nanométrico cria interações entre as interfaces das fases, onde tem relevante importância para melhorar as propriedades dos materiais. A relação entre a área superficial e o volume do material reforçado

durante a preparação dos nanocompósitos afeta diretamente os resultados das propriedades do material (Omanovic-Miklicanin *et al.*, 2020).

As fases do nanocompósito podem se dividir entre material de matriz e um material de reforço. Os materiais da matriz geralmente possuem uma fase contínua, podendo ser materiais metálicos, inorgânicos, não metálicos ou uma matriz polimérica. Enquanto os materiais de reforço são constituídos por uma fase dispersa, comumente materiais fibrosos, como a fibra de vidro, fibra orgânica etc. (Omanovic-Miklicanin *et al.*, 2020).

As principais vantagens dos materiais nanocompósitos sobre materiais compósitos são:

- A alta razão entre a área superficial e o volume permite menores enchimentos e distância entre estes enchimentos;
- Melhores propriedades mecânicas, como a alta ductilidade sem perda de resistência mecânica e dureza;
- Propriedades óticas melhoradas.

#### 2.4.1.1 Nanocompósitos poliméricos

Os polímeros por si só, tem uma resistência relativamente insuficiente como materiais de engenharia. Inclusões inorgânicas com fibras ou partículas são comumente empregados para se melhorar as propriedades mecânicas do compósito. Nanocomponentes em uma matriz são chamados de nanocargas, podendo ser classificadas como 1D - linear (por exemplo, nanotubos de carbono), 2D - em camadas (por exemplo, Montmorillonita) e 3D - em pó (por exemplo, nanopartículas de prata) (Omanovic-Miklicanin *et al.*, 2020).

A fabricação de nanocompósitos poliméricos pode ser feita usando os mesmos métodos aplicados aos compósitos convencionais, como: *in-situ*, método de solvente ou mistura de matriz polimérica fundida (Omanovic-Miklicanin *et al.*, 2020).

Através de pequenos percentuais de nanocargas adicionados em matriz polimérica, ganhos excepcionais em suas propriedades são alcançados, podendo ser as propriedades mecânicas, estabilidade térmica, temperatura de distorção térmica,

retardamento de fogo, propriedades de barreira a gases, condutividade iônica, propriedades magnéticas etc. (Winey *et al.*, 2007).

#### 2.4.1.1.1 Nanocompósitos poliméricos com nanopartículas de grafeno

Nos últimos anos, de 2010 a 2019, segundo a pesquisa de Xianxian Sun e seus companheiros houve um aumento notável no número de publicações sobre nanocompósitos com grafeno como material de reforço, demonstrando um interesse em constante crescimento. Especificamente, as publicações relacionadas a nanocompósitos de grafeno com matrizes poliméricas representaram quase 50%, indicando um interesse significativamente maior nessa área devido às suas diversas aplicações (Sun, 2020).

O grafeno (2D), quando comparado aos seus alótropos, fulereno (0D) ou nanotubos de carbono (1D) possui uma grande vantagem devido a sua área específica muito maior, trazendo melhores propriedades físicas e despertando uma tremenda atenção dos pesquisadores. Sendo assim, o grafeno é o nanomaterial de reforço mais promissor para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e óticas dos polímeros (Sun, 2020).

O grafeno aprimora as propriedades mecânicas quando utilizado como material de reforço em polímeros, trazendo uma resistência à tração e módulo de Young maior, através de uma transferência eficaz de estresse na interface. Também endurece eficientemente os polímeros frágeis através do prolongamento do caminho de propagação de fissuras no nanocompósito, trazendo mais tenacidade a estes polímeros quebradiços (Sun, 2020).

Diversos pesquisadores obtiveram sucesso nos ganhos das propriedades mecânicas quando utilizado o grafeno e seus derivados como material de reforço em matrizes poliméricas. Porém, existem fatores que influenciam na performance do nanocompósito, como o método de fabricação deste material e o percentual de grafeno adicionado na matriz polimérica.

Yazdi *et al.*(2017), avaliaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de grafeno/polioximetileno em camadas pelo método spray, e com 2.4% de grafeno em peso o módulo de Young e a resistência a tração aumentaram em 103 e 64%.

Ma *et al.* (2017) estudaram o nanocompósito de óxido de grafeno/poli-imida, e identificaram que com 3% em peso de carga de OG o aumento da tensão de ruptura foi de 75,5% comparado com a poli-imida pura. Neste caso, foi utilizado a polimerização *in situ* para a síntese do compósito, onde se pode obter uma boa dispersão de OG na matriz polimérica.

Alexpoulos *et al.* (2017) avaliaram o estudo de nanocompósitos de nanoplaquetas de grafeno/epóxi, e com 0,25% em peso de GNPs obtiveram 15% de aumento de tensão de ruptura. Porém, quando se ultrapassou os 5% de GNPs em peso, se teve um declínio nas propriedades mecânicas do material, devido a aglomeração das partículas.

Luo *et al.* (2018) explorou o efeito da excelente dispersão de nanofolhas de grafeno nas propriedades dos compósitos poliméricos de hidrogel e descobriu que a incorporação do grafeno no hidrogel leva a melhorias significativas na resistência à tração e no módulo. Com 0,5% em peso de grafeno se obteve 91% de melhora na resistência a tração e 279% de melhoria no módulo de elasticidade. Segundo eles, a alta dispersão do grafeno em toda a matriz polimérica foi um fator importante para se obter os ganhos nas propriedades mecânicas.

Porém, conforme se aumenta a quantidade de grafeno na matriz e se tem uma má dispersão das nanoplaquetas de grafeno na matriz polimérica, pode resultar em regiões com altas concentrações de nanopartículas e em concentradores de tensão na matriz polimérica, levando a falha prematura do material (Yasmin; Daniel, 2004; Prolongo, 2014).

## 2.5 APRENDIZADO DE MÁQUINA (AM)

Com o passar dos anos, com a crescente demanda e complexidade das questões a serem tratadas computacionalmente, e o volume de dados gerados pelos mais diferentes tipos de setores, fica evidente a necessidade pelo desenvolvimento e uso de ferramentas computacionais, onde fossem mais autônomas, vindo a cada vez depender menos da ação humana, e de mão de obra específica para implementação. A capacidade de aprendizado é fundamental para se obter um comportamento inteligente (Faceli, 2011).

Quando os computadores são programados para aprender com a experiência passada, atribui-se o conceito de aprendizado de máquina. Parte do princípio de inferência, onde através da indução se obtém conclusões genéricas através de um conjunto específico de exemplos. Os algoritmos de AM, induzem uma função ou hipótese que seja capaz de solucionar um problema a partir dos dados que descreve instâncias relevantes do problema em questão. As aplicações do AM são extremamente amplas, e com o avanço da capacidade de processamento dos computadores e da otimização dos algoritmos, este segmento da computação tende a continuar a sua expansão (Faceli, 2011). Alguns exemplos de aplicações de técnicas bem-sucedidas na solução de problemas reais, temos:

- Reconhecimento de palavras faladas;
- Predição de taxa de cura de pacientes com diferentes doenças;
- Detecção do uso fraudulento de cartões de crédito;
- Condução de automóveis de forma autônoma em rodovias;
- Diagnósticos de câncer por meio de análise de dados de expressão gênica (Faceli, 2011).

Existem três principais tipos de aprendizagem de máquina, temos a aprendizagem não supervisionada, por reforço e supervisionada (Russel; Norvig, 2013).

### **2.5.1 Aprendizado de máquina não supervisionado**

Também chamado de aprendizado descritivo, essa técnica ganha destaque quando o objetivo principal do aprendizado é encontrar padrões ou tendências que auxiliem no entendimento dos dados. O AM não supervisionado identifica informações relevantes na base de dados sem a presença de um elemento externo para guiar o aprendizado. De maneira essencial, este aprendizado reside na identificação de propriedades características dos dados de entrada, com objetivo de construir representações desses dados, servindo a diversos propósitos de tomadas de decisões ou descoberta de conhecimento (Faceli, 2011). Estas tarefas descritivas podem ser divididas em: sumarização, associação e agrupamento.

### 2.5.2 Aprendizado de máquina supervisionado

Nas tarefas de previsão, o objetivo é encontrar uma função (modelo ou hipótese) que, utilizando os dados de treinamento, prever um rótulo ou valor que caracterize um novo exemplo, com base nesses valores de seus atributos de entrada. Para isto ser possível, o conjunto de treinamento do modelo deve possuir atributos de entrada e saída (Faceli, 2011).

Segundo S. Russel e P. Norvig (2013) definem o aprendizado supervisionado da seguinte forma:

Dado o conjunto de treinamento, de  $n$  pares de exemplos de entrada e saída:  $\{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)\} \subseteq X \times Y$  onde cada  $y_j$  foi gerado por uma função desconhecida  $y = f(x)$ . O objetivo é encontrar uma função hipótese  $h$  que se aproxime da função verdadeira  $f$ . É válido pontuar, que o domínio  $X$  e o contradomínio  $Y$  não precisam obrigatoriamente ser dados contínuos (Russel; Norvig, 2013).

Quando a saída de  $y$  for um conjunto finito de valores, temos um problema de classificação, tentando prever qual o melhor elemento que representa  $y$ . Quando essa classificação houver apenas dois valores, é chamada de booleana ou binária. Caso a saída de  $y$  for um conjunto infinito de valores, como os valores numéricos contínuos, teremos um problema de regressão, onde o modelo tentará estimar  $\hat{y}$  mais próximo possível de  $y$ . No caso dos problemas de regressão, os modelos apenas podem encontrar uma estimativa de  $y$ , porque a probabilidade de encontrar exatamente um valor igual a  $y$  certo, tende a zero (Russel; Norvig, 2013).

Temos que a aprendizagem é uma busca através do espaço de hipóteses possíveis para achar aquele que virá a ter um bom desempenho, especialmente quando se traz novos exemplos (Russel; Norvig, 2013).

### 2.5.3 Aprendizado de máquina por reforço

Consiste em fazer o modelo usar recompensas observadas para aprender uma política ótima (ou quase ótima) para aquele ambiente. Nos modelos de aprendizado de máquina indutivos (supervisionados e não supervisionados) temos um modelo

completo do ambiente e a função recompensa é conhecida, porém, neste tipo de aprendizado de máquina, não (Russel; Norvig, 2013).

O aprendizado por reforço, de maneira geral, utiliza uma formalização do Processo de Decisão de Markov (MDS – *Markov Decision Process*). Neste modelo, temos que o ambiente instantâneo é representado por um estado, em um determinado momento discreto de tempo, no qual se tem uma interação do agente com o ambiente. Esse estado deve conter todas as informações necessárias para que um agente possa se situar no mundo, e escolher os seus próximos passos. A cada ação dentro de um número determinado de ações, mudará o ambiente estocasticamente para um novo estado, no qual irá resultar em uma recompensa numérica. Esta recompensa servirá para avaliar a eficácia da ação tomada no estado anterior (Sutton; Barto, 2018).

Baseando-se nessas recompensas recebidas referente a cada ação realizada, durante dessas execuções o computador melhora progressivamente a sua compreensão do mundo no qual o problema está inserido, devendo formular uma política no qual ele considera que sejam as mais eficazes para os possíveis estados do ambiente (Sutton; Barto, 2018).

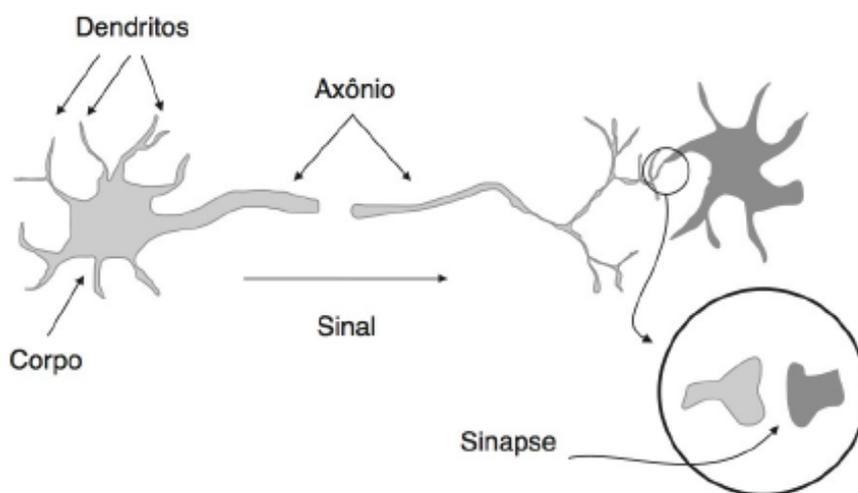
#### **2.5.4 Redes neurais artificiais**

As redes neurais artificiais (RNAs) mais comuns se baseiam em uma regra de correção de erros, recorrendo à otimização de alguma função deste erro entre as respostas da RNA e os rótulos de exemplos (Faceli *et al.*, 2011).

O desenvolvimento das redes neurais artificiais (RNAs) se inspirou na estrutura de funcionamento do sistema nervoso, mais especificamente o neurônio, com o objetivo de simular a capacidade de aprendizado do cérebro humano durante a aquisição de conhecimento. O principal bloco de construção do cérebro humano, é o neurônio, e este é dividido em dendritos, corpo celular e axônio. Os dendritos são responsáveis pela recepção de estímulos nervosos, o corpo celular coleta as informações recebidas dos dendritos, fazendo a combinação e o processamento. Após o processamento, este corpo gera um novo impulso que é enviado ao axônio, que este deve encontrar outro dendrito de outro neurônio e efetuar a sinapse. Estas

são unidades que fazem a mediação das interações entre os neurônios, conforme **Figura 8** (Faceli *et al.*, 2011).

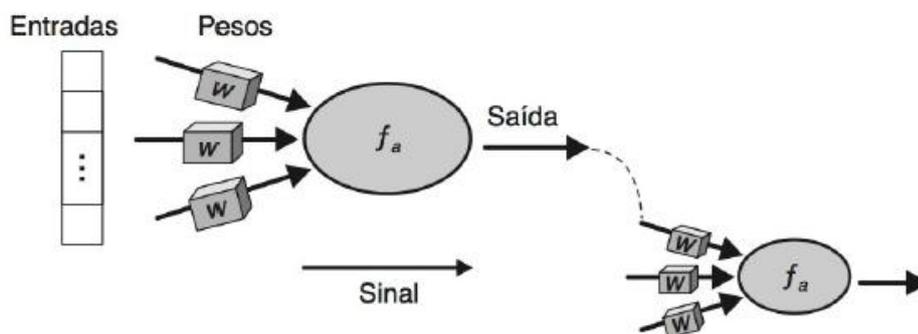
**Figura 8.** Representação de um neurônio biológico simplificado.



Fonte: (Faceli *et al.*, 2011).

As RNAs são sistemas computacionais distribuídos de unidades de processamento simples (também chamadas de neurônio artificial), densamente interconectadas. Os neurônios são a unidade de processamento fundamental de uma RNA. Cada terminal de entrada (“dendritos”) recebem um valor, onde são ponderados  $W$  e combinados por uma função matemática  $f_a$  (“corpo celular”), e a saída da função é a resposta do neurônio para entrada de outro neurônio, através das conexões (“sinapses”), conforme **Figura 9** (Faceli *et al.*, 2011).

Figura 9. Representação de um neurônio artificial.



Fonte: (Faceli *et al.*, 2011).

A estrutura básica de RNAs possui entrada, saída e uma ou mais camadas intermediárias, ou, mais conhecidas do inglês, *inputs*, *outputs* e *hidden layers*. A seguir temos três estruturas clássicas de redes neurais artificiais:

**Perceptron (P):** um tipo de RNA mais simples, apresentando uma única camada de neurônio, apresenta uma boa acurácia preditiva em diversos problemas onde objetos podem ser separados linearmente (Faceli *et al.*, 2011).

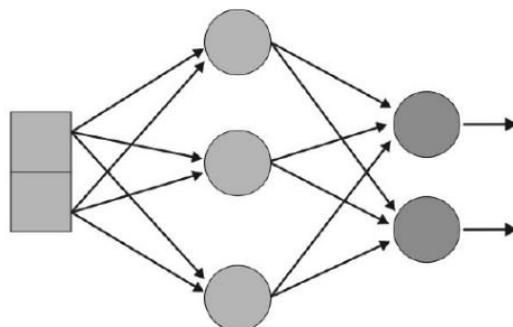
**Rede *feedforward*:** é a excelência dos modelos de aprendizado profundo. O objetivo principal desta rede é aproximar uma função  $f$ . Por exemplo, vamos supor que temos um modelo classificador, uma função  $y = f(x)$  mapeia uma entrada  $x$  para uma categoria  $y$ . Este tipo de rede, define o mapeamento  $y = f(x, w)$  e aprende o valor dos parâmetros de  $w$  que resultam na melhor função aproximação (Goodfellow; Bengio; Courville, 2018).

O nome desta rede *feedforward* se dá porque a informação flui através da função que está sendo avaliada a partir de  $x$ , através dos cálculos intermediários utilizados para definir  $f$  e finalmente para a saída  $y$ . Não há conexões de *feedback*, nos quais os resultados do modelo sejam retroalimentados (Goodfellow; Bengio; Courville, 2018).

Redes *feedforward* são extremamente importantes para os profissionais da área do aprendizado de máquina, formando uma base sólida para diversas aplicações comerciais importantes. Como exemplo, temos que as redes neurais convolucionais,

as quais tem aplicação extensa para reconhecimento de objetos a partir de fotos, são um tipo de rede *feed forward* (Goodfellow; Bengio; Courville, 2018).

**Figura 10. Redes neurais *feedforward*.**

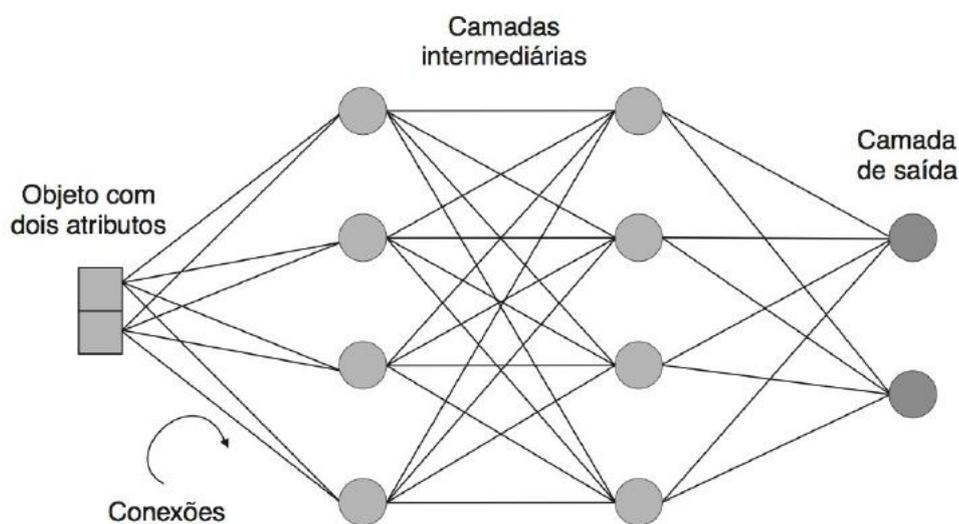


(a) Rede *feedforward*

Fonte: (Faceli *et al.*, 2011).

***Multilayer Perceptron (MLP)***: tem o objetivo de resolver problemas não linearmente separáveis. Este consiste em adicionar mais camadas intermediárias com o objetivo de aproximar a função. Nas camadas intermediárias utilizam funções de ativação não lineares, como a função sigmoideal. Neste caso, o uso pode ser estendido para problemas de regressão (Faceli *et al.*, 2011).

Figura 11. Representação típica de uma rede neural artificial multicamadas (MLP)



Fonte: (Faceli *et al.*, 2011).

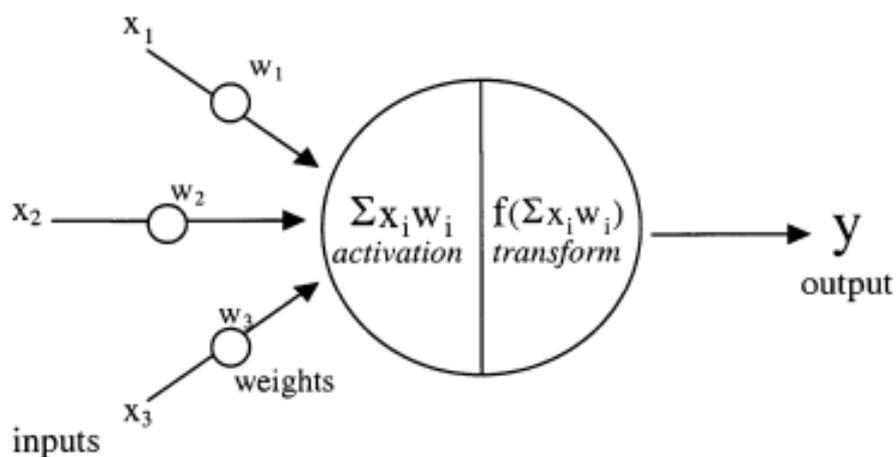
#### 2.5.4.1 Função de ativação

As funções de ativação em redes neurais artificiais têm o objetivo de decidir se um neurônio vai ser ativado ou não. Estas “escolhas” são feitas através da soma ponderada de entradas e vieses (Nwankpa *et al.*, 2018).

$$y = f_{atv} \cdot \left( \sum_i^n (W_i \cdot x_i) + b \right) \quad (1)$$

Onde  $f_{atv}$  é a função ativação,  $W$  pesos, os  $x$  inputs e  $b$  o viés. Podemos exemplificar através da **Figura 12** como a função de ativação é empregada em um neurônio artificial.

Figura 12. Emprego da função de ativação em um neurônio artificial.



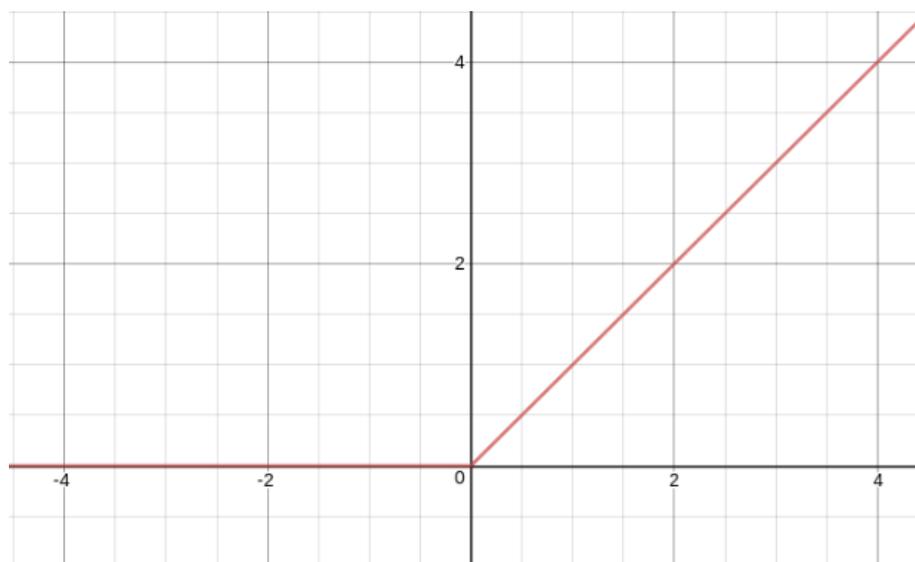
Fonte: (Agatonovic; Beresford, 2000).

#### 2.5.4.1.1 Rectified Linear Units (ReLU)

Esse tipo de função melhora mais ainda o treinamento das redes neurais profundas. Desde 2010, quando foi proposta por Nair e Hinton, tem sido a função de ativação mais utilizada para aplicações de aprendizagem profunda, obtendo resultados excelentes até a atualidade. A função ReLU é rápida e se provou a mais bem sucedida função de ativação. O fato desta função ser quase linear, preserva certas propriedades dos modelos lineares, o que os torna fácil de otimizar, com métodos de gradientes descendentes (SHS, 2022).

Ela funciona limitando os valores em 0, ou seja  $f(x) = \max(0, x)$ . Trazendo de uma maneira mais simples, quando  $x < 0$  ela tem o valor 0 na saída e quando  $x \geq 0$  retorna uma função linear (Agarap, 2019).

**Figura 13. Representação visual da função ReLU.**



Fonte: (Agarap, 2019).

#### 2.5.4.2 Otimização

Grande parte dos algoritmos de redes neurais deve ter algum tipo de otimização. Quando se trabalha com redes neurais a tarefa de otimização se torna mais complexa, onde é bastante comum investir dias ou meses em centenas de máquinas para resolver até mesmo uma única instância do treinamento de uma RNA. Baseado neste problema, foram desenvolvidas técnicas de otimização para treinamento de redes neurais (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

O conceito de otimização se dá pela tarefa de minimizar ou maximizar alguma função  $f(x)$  alterando  $x$ . Comumente a maioria dos problemas de otimização se dá em termos da minimização de  $f(x)$  (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

Quando queremos maximizar uma função ou minimizar esta função, chamamos de função objetivo. Quando minimizamos esta função, chamamos de função de custo, função de perda ou função de erro (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

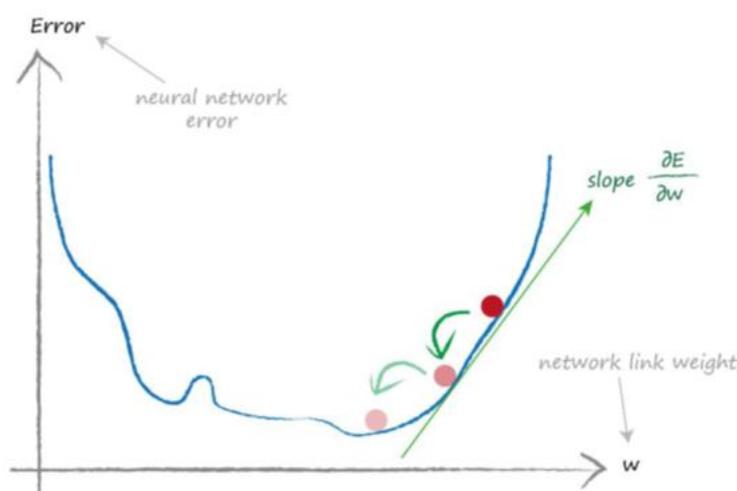
O gradiente descendente é um dos métodos mais populares utilizados para otimizar redes neurais. Essas bibliotecas estão no estado da arte, e contém diversas implementações de versões otimizadas desse algoritmo (Ribeiro; Araújo, 2020).

A equação do gradiente descendente pode ser descrita como:

$$w_{novo} = w - \alpha \frac{\partial E}{\partial w} \quad (2)$$

onde o  $\alpha$ , comumente chamado taxa de aprendizado, é o fator que modera a intensidade dessas alterações para garantir que durante a busca do ponto de mínimo global, o modelo não ultrapassará esta região.  $\frac{\partial E}{\partial w}$  consiste no gradiente do erro em relação ao peso  $w$  que estamos ajustando naquela iteração. O objetivo é ir na direção oposta do gradiente da função de erro em relação aos parâmetros (nesse caso, o peso  $w$ ).

**Figura 14. Função de erro variando com o peso**



Fonte: (Rashid, 2016).

#### 2.5.4.2.1 Algoritmo de otimização AdaGrad

Este algoritmo de otimização, incorpora dinamicamente o conhecimento sobre os dados já observados nas iterações anteriores, com o objetivo de executar um aprendizado que possibilita ao algoritmo identificar características mais raras. É um algoritmo baseado também em gradiente descendente que adapta a taxa de

aprendizado  $\alpha$  para os determinados parâmetros, executando grandes atualizações para os parâmetros mais frequentes. Este otimizador, altera a taxa de aprendizado  $\alpha$  a cada intervalo de tempo  $t$  para cada parâmetro (por exemplo, o peso  $w$ ), se baseando nos gradientes anteriores calculados para este mesmo parâmetro, de acordo com:

$$w_t = w_{t,i} - \frac{\alpha}{\sqrt{G_{t,ii} + \epsilon}} \cdot g_{t,i} \quad (3)$$

Onde  $G_t$  são uma matriz diagonal que cada elemento  $i, i$  é a soma dos quadrados dos gradientes com respeito a  $w_i$  no intervalo  $t$ , enquanto  $\epsilon$  é um termo de suavização que evita divisão por zero, e  $g_{t,i}$  o gradiente da função objetivo com respeito ao parâmetro  $w_i$  no intervalo  $i$ , ou seja,  $g_{t,i} = \nabla_w f(w_i)$  (Ribeiro; Araujo, 2020).

### 2.5.5 Underfitting e Overfitting

No processo de avaliação da qualidade de um modelo, devemos relacionar o erro do ajuste feito no conjunto de treinamento e o erro de generalização. Quando busca-se reduzir os erros de um modelo dentro dos dados de treinamento, estamos simplesmente realizando uma otimização. Ao colocar em prática o aprendizado de máquina, queremos que este ajuste de curva feito nos dados de treinamento funcione para novos dados. Então, devemos avaliar o erro de generalização, onde é o erro esperado para um novo dado, no qual o objetivo é diminuir este erro (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

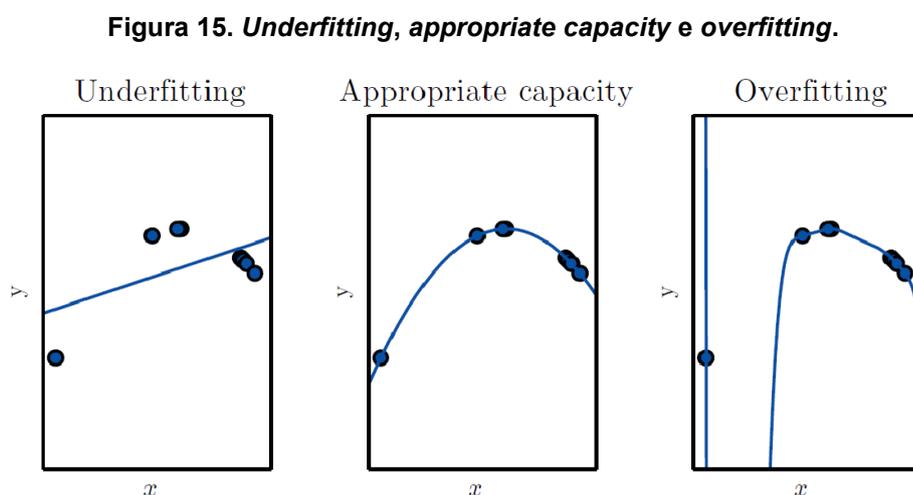
Quando avaliamos exclusivamente o erro do conjunto de treinamento para avaliar o modelo, pode levar a resultados errôneos. Esses erros podem levar a um fenômeno de sobreajuste (**overfitting**), onde o modelo se ajusta bem aos dados de treinamento (indicando um baixo erro de treinamento), porém, quando é exposto a novos dados, passa a ter um desempenho ruim, levando a um grande erro de generalização (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016). Pequenos conjuntos de dados são mais propensos a sofrer com o sobreajuste do que grandes conjuntos de dados,

visto que pode memorizar os ruídos e as peculiaridades da base de dados. Porém, a complexidade de alguns problemas de aprendizado também é um fator que pode gerar *overfitting* (Santos; Sabourin; Maupin, 2009).

Já o subajuste (*underfitting*) acontece quando dentro dos dados de treinamento, o próprio modelo não consegue realizar um ajuste adequado. A escolha de um modelo de baixa capacidade de se ajustar a diversos tipos de funções, pode ser o fator para se não conseguir realizar este ajuste (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

Na **Figura 15** temos a comparação de ajustes de funções feito para determinados pontos onde sabemos previamente que o comportamento dos dados se ajusta de acordo com uma função quadrática (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

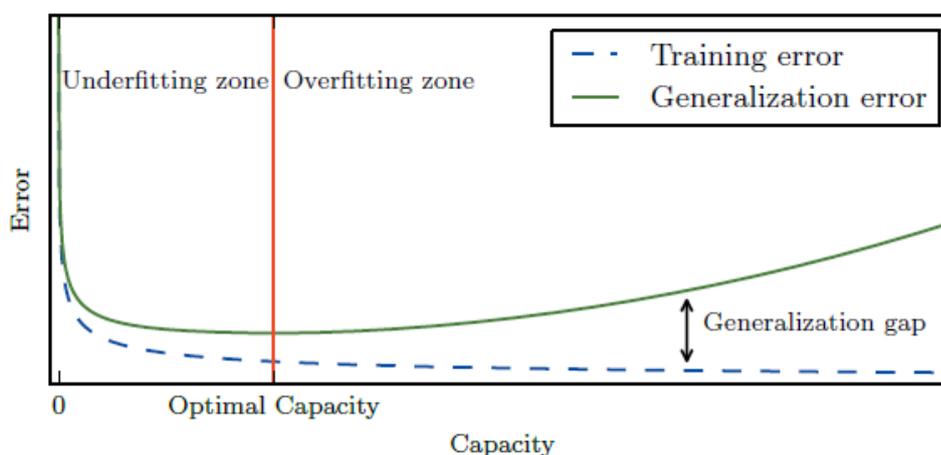
Na **Figura 15**, no caso da esquerda, foi feito uma regressão linear, onde percebemos que o modelo não consegue capturar bem a curvatura presente nos dados. O modelo central dos dados generaliza bem para pontos invisíveis. E no terceiro caso, temos um polinômio de 9º grau para realizar o ajuste desta curva, e apesar deste polinômio se ajustar muito bem aos pontos, não é o comportamento mais correto do ajuste dos dados dessa função. Podemos perceber que existe um grande vale entre os primeiros pontos, não se adequando na curva verdadeira (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).



Fonte: (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

Existe uma capacidade ótima para a escolha da capacidade do modelo, que será a o lugar onde terá o menor erro de generalização e a menor diferença entre erro de generalização e o de treinamento. Essa capacidade ótima é explicitada na **Figura 16** (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

**Figura 16.** Típica relação entre capacidade e erro.



Fonte: (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

## 2.5.6 Avaliação de modelos de regressão

Quando se tem o objetivo de avaliar um modelo de aprendizado de máquina supervisionado, normalmente é feito pela análise do desempenho quando o modelo é exposto a novos dados que não foram apresentados nos dados de treinamento. Analisando a diferença entre um resultado  $y$  e o valor predito  $\hat{y}$  pela hipótese  $h$  do modelo. Tratando-se de modelos de regressão o MAE e MSE são uma das medidas de erro mais conhecidas e usadas (Monard; Baranauskas, 2003).

### 2.5.6.1 Erro absoluto médio (MAE)

A ideia principal do erro absoluto médio é evitar o cancelamento mútuo dos erros positivos e negativos, que é interessante para se encontrar a magnitude do erro, independente da sua direção. Este erro, possui apenas valores não negativos, o que

facilita o cálculo das distâncias de todos os pontos da base de dados. Porém, quando o erro é tratado em módulo, o viés não pode ser determinado. O MAE preserva as mesmas unidades de medida dos dados em análise, atribuindo pesos iguais a todos os erros individuais (comparando com o MSE que é sensível a outliers) (Botchkarev, 2016). Segundo Chai e Draxler (2014) o uso do valor absoluto pode apresentar dificuldades no cálculo do gradiente dos parâmetros do modelo.

$$MAE(h) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - h(x_i)| \quad (4)$$

#### 2.5.6.2 Erro quadrado médio (MSE)

O MSE, tem o mesmo objetivo do MAE, evitar valores de erros negativos e cancelamento mútuo dos erros. Devido ao quadrado, esta métrica possui uma grande sensibilidade a grandes erros ( $e > 1$ ). De maneira oposta, erros pequenos ( $e < 1$ ) serão ainda menores. De certa forma, temos que esta métrica de erro é suscetível a valores discrepantes, onde em determinadas aplicações este comportamento pode ser considerado positivo. Por exemplo, quando deseja-se enfatizar erros grandes dentro de um modelo de regressão. O MSE, é reconhecido por suas boas propriedades matemáticas, sendo continuamente diferenciável, facilitando assim a otimização (Botchkarev, 2016; Chai; Draxler, 2014).

O erro da hipótese  $h$  pode ser encontrado pela diferença ao quadrado entre o valor de  $y_i$  conhecido e o valor predito pelo modelo de regressão  $\hat{y} = h(x_i)$ .

$$MSE(h) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - h(x_i))^2 \quad (5)$$

O MSE nunca é negativo. Valores mais baixos deste erro implica em melhores aproximações dos rótulos verdadeiros dos objetos (Monard; Baranauskas, 2003)

### 2.5.6.3 Coeficiente de determinação $R^2$

O coeficiente de determinação é uma das métricas para avaliar o desempenho de modelos de regressão no campo de aprendizado de máquina. Esta, fornece uma medida da proporção da variabilidade na variável de resposta que é explicada pelo modelo. O objetivo é entender o quão bem o modelo se ajustou aos dados.

O  $R^2$  varia entre 0 a 1, quando se aproxima de 1, indica que o modelo explica muito vem toda a variabilidade dos dados, e ao se aproximar de 0 não explica praticamente nenhuma variabilidade desses dados (James *et al.*, 2013).

A equação do coeficiente de determinação  $R^2$  é dado por:

$$R^2 = \frac{STQ - SQR}{STQ} = 1 - \frac{SQR}{STQ} \quad (6)$$

Onde a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) mede a diferença entre os valores reais e os valores preditos pelo modelo e é dado por:

$$SQR = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 \quad (7)$$

E a soma total dos quadrados mede a variabilidade inerente à resposta antes da regressão ser executada, que é explicitado por (James *et al.*, 2013):

$$STQ = \sum_{i=1}^n (y_i - \underline{y})^2 \quad (8)$$

## 2.6 QUIMIOINFORMÁTICA E CONCEITOS RELACIONADOS A COMPUTAÇÃO APLICADA À QUÍMICA

A quimioinformática tem como objetivo principal explorar base de dados químicos para identificar novos compostos com atividades e/ou propriedades desejadas. A partir dessas bases de dados, é possível extrair diversas informações que irão contribuir para a compreensão do comportamento de grupos específicos de

compostos, sendo possível gerar modelos computacionais que predizem a atividade de moléculas que carecem de dados experimentais (Alves *et al.*, 2018).

No campo da quimioinformática temos diversas áreas que abordam características específicas dentro do estudo das substâncias, como:

1. Representação, visualização, manipulação e processamento de estruturas químicas
2. Organização de bases de dados de estruturas químicas.
3. Estudos das relações quantitativas entre estrutura e atividade/propriedade (QSAR/QSPR, do inglês, *quantitative structure-activity/property relationships*) (Alves *et al.*, 2018).

### 2.6.1 Descritores moleculares

Para que seja possível que um computador compreenda uma estrutura química ela precisa ser descrita em uma sequência numérica específica. Descritores moleculares são ferramentas que representam estruturas químicas incorporando muito mais informação do que os métodos anteriores. Um descritor molecular é gerado através de um procedimento matemático e lógico onde transforma informação química codificada em uma representação simbólica de uma molécula em um número útil ou é o resultado de algum experimento padronizado (Puzyn; Cronin, 2010).

### 2.6.2 Morgan Fingerprint

A impressão digital de Morgan é do tipo circular. Representações circulares representam a estrutura através da vizinhança dos átomos, podendo capturar uma grande quantidade de informação estrutural local que está presente na molécula (Glem *et al.*, 2006).

Neste algoritmo, um processo iterativo atribui identificadores numéricos a cada átomo. Primeiro usando uma regra que codifica a informação do átomo invariante de numeração em um identificador de átomo inicial e, posteriormente, usando os

identificadores da iteração anterior. Assim, os identificadores gerados são independentes da numeração original dos átomos. O processo de iteração continua até que cada identificador de átomo seja único (ou tão próximo de “único” quanto a simetria permitir); os resultados intermediários são descartados e os identificadores finais fornecem um esquema de numeração canônica para os átomos (Rogeres; Hahn, 2010).

### 2.6.3 SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry System)

SMILES é uma linguagem de notação química projetada especificamente para uso computacional por profissionais químicos. É uma linguagem facilmente compreendida por químicos, mas suficientemente flexível para permitir a interpretação e geração de notação química independente do sistema computacional específico em que será utilizado. Semelhante à notação química tradicional, melhora as abordagens convencionais por maior rapidez e otimização do processamento do computador. As estruturas moleculares são detalhadas de maneira precisa e única, podendo ser usadas com bancos de dados químicos. A notação SMILES é do tipo de linha, que entre as várias formas de abordagens à notação química computacional, esta, é popular porque representa a estrutura molecular por uma sequência linear de símbolos, semelhante à linguagem natural (Weininger, 1988).

### 2.6.4 Mol2vec

O Mol2vec é uma técnica inspirada em processamento de linguagem natural baseado no algoritmo Word2vec, onde este algoritmo aprende incorporações de palavras de alta dimensão, no qual palavras semelhantes entre si possuem vetores semelhantes e palavras que não são semelhantes possuem vetores diferentes. O Mol2vec considera subestruturas compostas derivadas do algoritmo Morgan como “palavras” e compostos como “sentenças”. Quando se aplica o Word2vec em um corpus de compostos são obtidos *embeddings* de alta dimensão, onde os vetores de subestruturas quimicamente relacionadas ocupam a mesma parte do espaço vetorial.

O Mol2vec é uma técnica de aprendizado de máquina não supervisionado, que passa por um treinamento inicial em dados não rotulados com o objetivo de extrair vetores de características de subestruturas, onde podem ser somados para obter vetores compostos. Como visto, a geração de um modelo Mol2vec envolve um pré-treinamento não supervisionado, porém, quando treinado pode ser aplicado em modelos subsequentes supervisionados para previsão de propriedades (Jaeger; Fulle; Turk, 2018).

## 2.7 AUTOMATED MACHINE LEARNING (AUTOML)

Quando vamos trabalhar com algoritmos baseados em aprendizado de máquina, todos estes modelos possuem hiperparâmetros, onde devem ser otimizados para se obter o melhor modelo preditivo. O principal objetivo do AutoML é definir automaticamente estes hiperparâmetros para otimizar o desempenho do modelo (Hutter; Kotthoff; Vanschoren, 2019).

Tratando das redes neurais profundas, estas dependem crucialmente das escolhas dos hiperparâmetros sobre a arquitetura, regularização e otimização da rede neural (Hutter; Kotthoff; Vanschoren, 2019). Modelos de AM para processamento de imagens ou processamento de linguagem natural tendem a requisitar uma alta capacidade de processamento da máquina, exigindo GPUs fortes, alta capacidade de memória, profissionais especializados e longos períodos de treinamento. O grande problema de abordar modelos de AM como estes é que não há uma estrutura formal bem consolidada para a sua abordagem, então, esta tarefa é feita baseada na tentativa e erro. Tendo em vista estas questões, a aplicação do AutoML torna-se relevante para lidar com estes desafios.

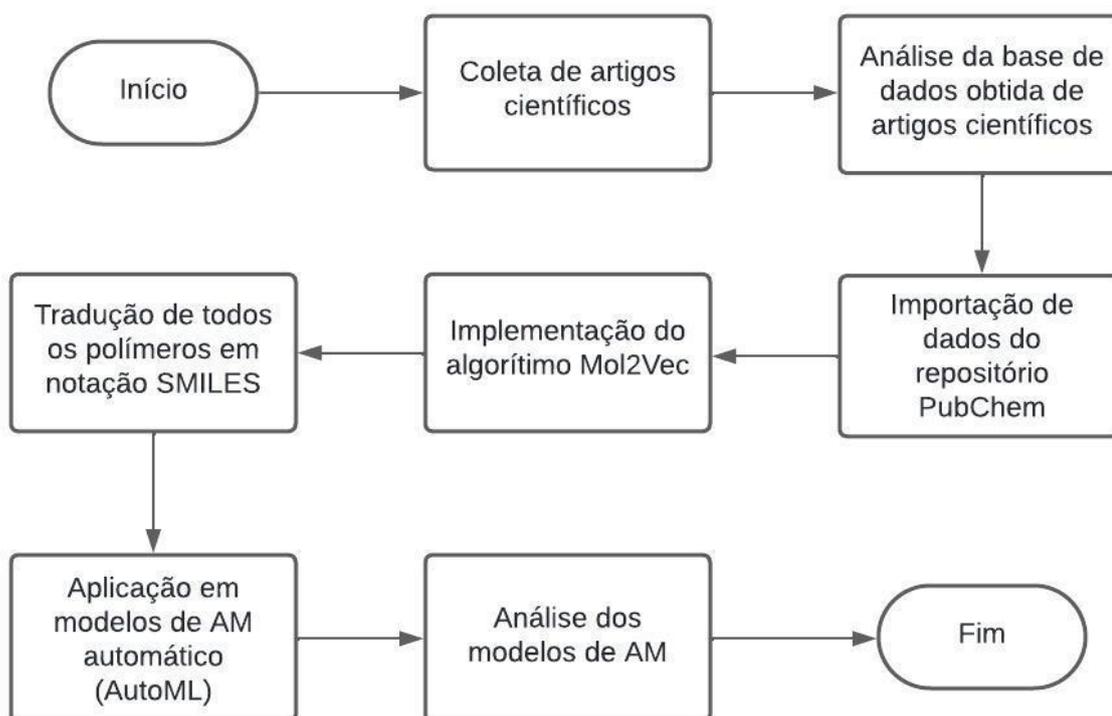
Quando busca-se automatizar o pipeline dos modelos de aprendizado de máquina temos diversos benefícios, como:

- 1) Reduzir o esforço humano necessário para utilizar o AM.
- 2) Melhorar o desempenho dos algoritmos de aprendizagem de máquina.
- 3) Melhorar a reprodutibilidade e a equidade dos estudos científicos.
- 4) Reduzir os tempos de resposta
- 5) Remover erros humanos (Hutter; Kotthoff; Vanschoren, 2019; ICIMIA, 2020).

### 3 METODOLOGIA

Como abordado anteriormente, este trabalho tem o objetivo de construir um modelo de aprendizado de máquina para a predição da tensão de ruptura de um nanocompósito polimérico com grafeno como material de reforço. Para isto, o presente trabalho foi dividido em três blocos: construção da base de dados; treinamento do modelo de AM para predição da tensão de ruptura; avaliação de desempenho do modelo. A seguir, será detalhada toda a metodologia e justificativa das decisões tomadas durante o trabalho.

Figura 17. Fluxograma da metodologia utilizada no presente trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

### 3.1 CONSTRUÇÃO DA BASE DE DADOS

Como abordado na fundamentação teórica, um algoritmo de aprendizado de máquina necessita de uma base de dados confiável para o seu aprendizado eficaz. Na literatura vigente, não foi encontrado uma base de dados que relacionasse as variáveis de interesse para a aplicação de um modelo de AM, então, foi desenvolvido de forma independente este *dataset*.

#### 3.1.1 Coleta de artigos científicos

Para a construção da primeira parte deste *dataset*, levantou-se artigos da literatura científica que abordassem nanocompósitos baseados em grafeno, onde os autores teriam como objetivo o registro da tensão de ruptura conforme adicionava-se grafeno e seus derivados em uma matriz polimérica.

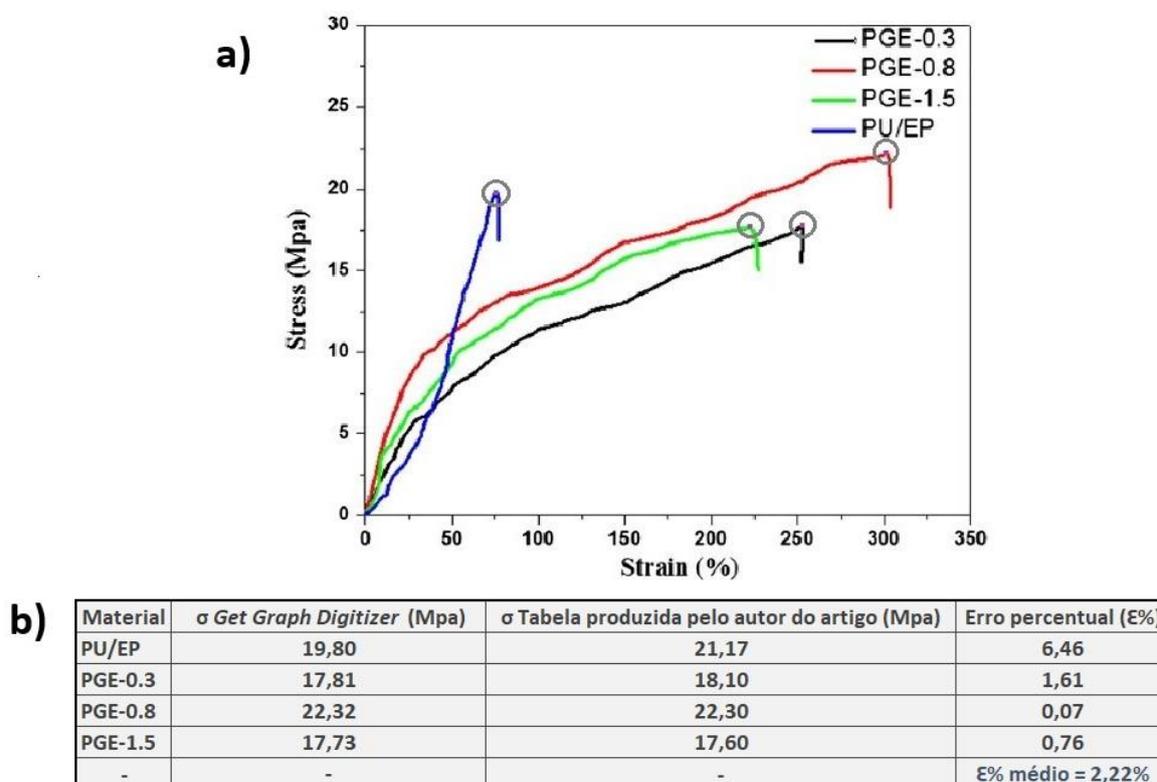
Cada artigo coletado foi estudado e analisado a viabilidade da imputação do seu conteúdo para o *dataset*, onde posteriormente foram imputados em uma planilha do Microsoft Excel. Os critérios estabelecidos para a inserção dos dados na base serão descritos a seguir:

1. Artigos científicos produzidos a partir de 2010
2. O autor deveria registrar a alteração da tensão de ruptura quando adicionado grafeno e derivados na matriz em tabelas ou em gráficos. Quando os resultados dos experimentos eram expostos em gráficos, sem dados numéricos explícitos, foi utilizado um software chamado *Get Graph Digitizer* na versão 2.26 para extrair as informações destes gráficos, como pode ser visto na Figura 17. Esta maneira de coletar dados de imagens é popular na comunidade acadêmica, e é uma ótima ferramenta para coletar dados de representações gráficas com excelente exatidão e precisão (Wojtyniak *et al.*, 2020).
3. Material da matriz do nanocompósito deveria ser composto exclusivamente por materiais poliméricos
4. O material de adição do nanomaterial deveria ser composto por grafeno, grafeno funcionalizado, óxido de grafeno e seus derivados.

5. O material de reforço quando disperso, não poderia realizar ligações químicas com o material de matriz.

Na **Figura 18** temos um exemplo adaptado de um artigo de Zhang *et al.* (2016) em que o autor exibe os resultados da tensão de ruptura de um nanocompósito polimérico puro e com a adição de grafeno funcionalizado em gráfico e tabela (Zhang *et al.*, 2016). Esta adaptação tem o objetivo de mostrar a precisão do software *Get Graph Digitizer* v2.26. Em A) temos um gráfico em que é possível extrair a tensão de ruptura dos materiais abordados, porém este valor não está explícito, então foi utilizado *Get Graph Digitizer* v2.26 para obter-se os dados. Em B) temos uma tabela adaptada para comparar os resultados reais obtidos pelo autor e os resultados obtidos pelo software e mostrar o erro percentual entre o dado coletado de uma imagem e o valor do dado real.

**Figura 18. Comparativo entre os dados obtidos pelo software *Get Graph Digitizer* v2.26 e os dados reais fornecidos pelo autor.**



Fonte: Adaptado de (Zhang *et al.*, 2016).

Para ser construído a primeira parte da base de dados, centenas de artigos foram estudados e filtrados de acordo com os critérios citados acima. Os que cumpriam todos eles, eram aproveitados e inseridos na base de dados. Foi obtida uma base com 303 linhas e 6 colunas conforme a Tabela 2.

Na Tabela 2 temos um segmento da base de dados exibindo como a base de dados foi montada após a coleta dos dados. Na coluna “Artigo” temos o artigo que foi extraído os dados; “Tipo de polímero” temos o/os monômeros avaliados; “Tipo do grafeno” o grafeno ou o seu derivado disperso na amostra; “Porcentagem de grafeno em peso” quantidade de grafeno ou seus derivados presente na amostra; A tensão de ruptura obtida através de um ensaio de tração, não importando a unidade, pelo fato de estarmos avaliando a diferença percentual entre as amostras do presente artigo; “Aumento percentual” da tensão de ruptura entre as amostras.

**Tabela 2. Base de dados criada referente a coleta dos artigos científicos.**

Artigo	Tipo de polímero	Tipo do grafeno	Porcentagem de grafeno em peso	Tensão de ruptura	Aumento percentual
Effect of graphene loading on mechanical properties of Polyurethane elastomer	Polyurethane elastomers (PUE)	Diisocyanate with Graphene Nanoplatelets (GNPs)	0.0	0.788	0
Effect of graphene loading on mechanical properties of Polyurethane elastomer	Polyurethane elastomers (PUE)	Diisocyanate with Graphene Nanoplatelets (GNPs)	0.2	0.984	0,249
Effect of graphene loading on mechanical properties of Polyurethane elastomer	Polyurethane elastomers (PUE)	Diisocyanate with Graphene Nanoplatelets (GNPs)	0.4	1,03	0,048
Effect of graphene loading on mechanical properties of Polyurethane elastomer	Polyurethane elastomers (PUE)	Diisocyanate with Graphene Nanoplatelets (GNPs)	0.6	1,18	0,143
Effect of graphene loading on mechanical properties of Polyurethane elastomer	Polyurethane elastomers (PUE)	Diisocyanate with Graphene Nanoplatelets (GNPs)	0.8	1,45	0,233
Effect of graphene loading on mechanical properties of Polyurethane elastomer	Polyurethane elastomers (PUE)	Diisocyanate with Graphene Nanoplatelets (GNPs)	1.0	1,46	0,002

### 3.1.2 Análise da base de dados

Após a coleta de todos os dados obtidos de artigos científicos para a realização deste trabalho, é necessário realizar uma análise para procurar por possíveis irregularidades e tratá-las antes de usar no treinamento de modelos de AM. A acurácia de modelos baseados em aprendizado de máquina está diretamente associada à qualidade dos dados que serão utilizados como fonte para o treinamento do modelo. Então foi realizado procedimentos que irão ser abordados a seguir para garantir a qualidade do *dataset*.

Para realizar o estudo da análise exploratória da base de dados foi utilizado a linguagem de programação Python, a qual é uma linguagem de alto nível, simples, fácil de aprender e acessível. No âmbito da ciência de dados, a linguagem Python é reconhecida como uma ferramenta essencial e vantajosa, fornecendo bibliotecas específicas para abordar diversas etapas deste campo de estudo, incluindo a análise exploratória onde será descrita a seguir (Raschika; Patterson; Nolet, 2020).

Com a base de dados em bruta em mãos, o primeiro passo é executar uma análise exploratória, tendo como objetivo principais:

1. Procurar por dados faltantes, se houver, saber a porcentagem destes dados ausentes e a decisão que será tomada para solucionar este problema
2. Analisar a distribuição dos dados de tensão de ruptura através de distribuições de tendência central e análise da medição da dispersão.
3. Plotagem do gráfico de *boxplot* dos dados relacionados a variação percentual de tensão de ruptura entre as amostras para análise visual da distribuição e verificar a incidência de outliers.

## 3.2 IMPLEMENTAÇÃO DO ALGORITMO MOL2VEC NO DATASET

Nesta etapa, foi utilizado a técnica do campo da quimioinformática chamada Mol2vec. O objetivo consistiu em criar representações vetoriais (*embeddings*) das propriedades dos monômeros dos polímeros utilizados como material de matriz dos

nanocompósitos extraídas de um banco de dados. Os detalhes de cada etapa serão descritos a seguir.

### 3.2.1 Importação dos dados do PubChem

A primeira etapa deste processo consistiu na seleção de uma base de dados confiável para o treinamento não supervisionado do Mol2vec. Esta base de dados foi extraída de um recurso oferecido pelo *National Center for Biotechnology Information* (NCBI) chamado de PubChem. Este recurso se mostrou uma base de conhecimento fundamental para a comunidade científica atendendo diversas áreas incluindo a quimioinformática (Kim *et al.*, 2016).

No banco de dados do PubChem sobre compostos, foi coletado aproximadamente 20 milhões de moléculas. Porém, para a base de dados para ser utilizada no treinamento do Mol2vec, foram utilizados diversos critérios para a filtragem destas moléculas, onde estes parâmetros foram os mesmos utilizados por Jeager *et al.* (2018):

1. Os átomos das moléculas deveriam conter obrigatoriamente boro, carbono, nitrogênio, oxigênio, flúor, silício, fósforo, cloro, bromo e iodo;
2. O peso molecular deveria se situar entre 24 e 600 g/mol;
3. As moléculas coletadas deveriam conter uma faixa específica de átomos diferentes do Hidrogênio, sendo entre 3 e 30;
4. As moléculas deveriam ter obrigatoriamente pelo menos um átomo de carbono.

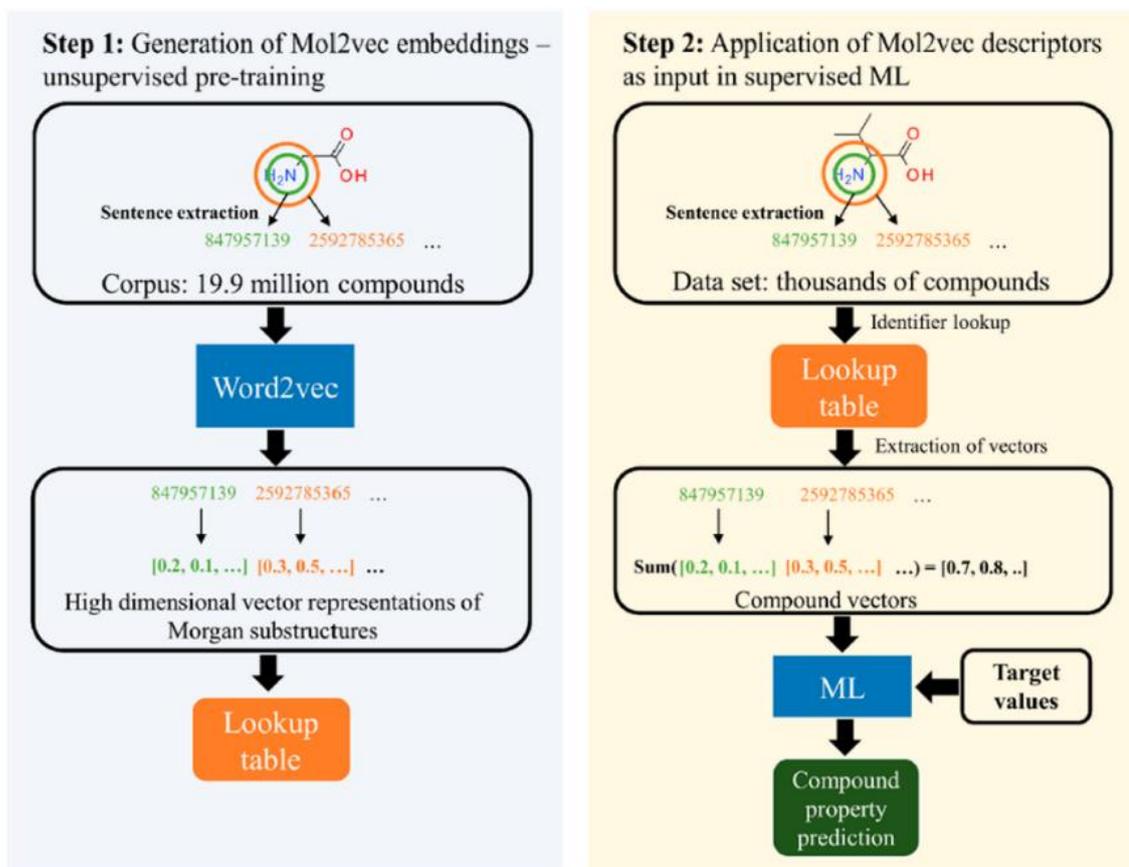
Após esta filtragem, foram obtidos aproximadamente 7 milhões de moléculas.

### 3.2.2 Criação dos descritores

A **Figura 19** faz uma ilustração do processo de treinamento de um modelo Mol2vec. Durante a Etapa 1, os *embeddings* Mol2vec (representações vetoriais de subestruturas com  $n$  dimensões) são gerados por meio de uma etapa de pré-treinamento não supervisionado. Para treinar este modelo, foi utilizado a base de

dados previamente filtrada proveniente do repositório PubChem com 7 milhões de moléculas, e o algoritmo de aprendizado de máquina não supervisionado utilizado para treinamento foi fornecido pelos autores do descritor Mol2vec. O trabalho de Jaeger *et al.* (2018) originalmente utilizou uma representação vetorial com  $n = 300$  dimensões para os compostos. O presente trabalho utilizou  $n=50$ ,  $n=75$ ,  $n=100$ ,  $n=125$  e  $n=150$  dimensões. A representação final de cada polímero nos datasets a serem confeccionados resulta na soma posição à posição da conversão das moléculas a partir de cada corpus. Por exemplo, para um corpus de conversão com  $n=50$ , uma molécula com 10 átomos será convertida em 10 vetores de dimensão 50, um vetor para cada átomo presente na molécula. A representação final desta molécula será um vetor de tamanho 50, resultante da soma dos vetores respectivos de cada átomo.

Figura 19. Etapas do de treinamento dos vetores Mol2vec.



Fonte: (Jaeger; Fulle; Turk, 2018).

### 3.2.3 Conversão dos polímeros em SMILES

Para o modelo baseado em aprendizado de máquina Mol2vec gerar os vetores das propriedades dos polímeros obtidos na coleta dos artigos, os monômeros destes polímeros foram traduzidos na forma SMILES, como pode ser visto em um exemplo na Tabela 3.

**Tabela 3. Trecho da tradução de todos os polímeros da base de dados proveniente da coleta dos artigos e seus respectivos SMILES.**

TÍPO DE POLÍMERO	SIGLA	SMILES
EPOXY	EP	<chem>CC(C)(C1=CC=C(C=C1)O)C2=CC=C(C=C2)O.C=CC(=O)O.C1C(O1)CCl</chem>
POLYANILINE	PANI	<chem>C1=CC=C(C=C1)N=C2C=CC(=NC3=CC=C(C=C3)N=C4C=CC(=NC5=CC=C(C=C5)NC6=CC=C(C=C6)NC7=CC=C(C=C7)NC8=CC=C(C=C8)N)C=C4)C=C2</chem>
POLYETHYLENE (PE)	PE	<chem>CC(=O)C1=CC=C(C=C1)C(=O)OCCOC</chem>
POLYIMIDE (PI)	PI	<chem>CC1(CC(C2=C1C=C(C=C2)N)(C)C3=CC=C(C=C3)N)C.C1=CC2=C(C=C1C(=O)C3=CC4=C(C=C3)C(=O)OC4=O)C(=O)OC2=O</chem>
POLY(VINYL ALCOHOL) (PVA)	PVA	<chem>C=CO</chem>
POLYSTYRENE (PS)	PS	<chem>C=CC1=CC=CC=C1</chem>

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com a tradução feita, é possível gerar os vetores de alta dimensão dos monômeros dos polímeros coletados dos artigos, formando por completo a base de dados para aplicação em um modelo de aprendizado de máquina para predição da tensão de ruptura.

### 3.3 TREINAMENTO DE MODELOS PARA REGRESSÃO

Após a construção da base de dados para treinamento e teste, com objetivo de maximizar e automatizar a qualidade de predição de modelos de AM, optou-se pelo treinamento simultâneo de vários modelos de AM para regressão, utilizando-se da abordagem do aprendizado de máquina automático (AutoML), onde no Python é alocado em uma biblioteca chamada de AutoSklearn.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa, serão mostrados todos os resultados relevantes obtidos através do presente trabalho, envolvendo desde a criação do *dataset* principal até o modelo de AM regressor.

### 4.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Neste tópico foram catalogados 320 artigos científicos onde os autores abordaram o estudo da tensão de ruptura em nanocompósitos poliméricos baseados em grafeno e seus derivados em diferentes quantidades em peso.

Esta etapa tornou-se complexa pelo fato de diversos autores não exibem os resultados dos seus estudos em valores numéricos explícitos, e sim em gráficos. Dado este problema, apenas com uma análise visual simples não é possível ler com precisão o valor da tensão de ruptura resultante do experimento. Com isto, poderia se optar pela exclusão destes artigos, ou coletar de maneira visual com imprecisão. Porém, para um eficaz treinamento de um modelo de aprendizado de máquina, devemos trabalhar com uma quantidade relevante de dados, e apenas com os artigos coletados onde os autores exibiam numericamente estas informações, o número de instâncias cairia severamente. Caso fosse optado por coletar visualmente os dados exibidos nos gráficos, a precisão cairia drasticamente, o que iria refletir diretamente no desempenho do modelo de aprendizado de máquina. Para solucionar esta questão, tornou-se imprescindível o uso de um software de leitura de gráficos, sendo neste caso o “Get Data Digitizer v2.26” para a extração desses dados.

## 4.2 CONSTRUÇÃO DO CONJUNTO DE TREINAMENTO PARA AM

Com o levantamento realizado na primeira etapa, produziu-se um conjunto de dados para treinamento do sistema de AM. Esta base de dados, inicialmente contou com 384 instâncias distribuídas em diferentes tipos de polímeros e diferentes combinações de grafeno e seus derivados. Porém, como critério de seleção das instâncias a serem inseridas no conjunto de dados de treinamento, foram excluídos os artigos cuja interação do GF ou GO com a matriz polimérica fosse obtida através de ligações químicas e não interações físicas. Optou-se por este critério de exclusão com o intuito de se obter dados mais similares quanto à natureza das interações matriz polimérica/nanoestruturas. Após esta filtragem a base de dados foi reduzida para 302 linhas. A variável de resposta escolhida para a construção do modelo de regressão correspondeu ao percentual de melhora do valor da tensão de ruptura dos nanocompósitos, relacionados à presença do GF ou GO em uma determinada concentração (% m/m).

## 4.3 CRIAÇÃO DE DESCRITORES

Cada polímero foi inicialmente representado pelo código SMILES das respectivas estruturas químicas de seus monômeros. Contudo, cada molécula possui uma quantidade específica de átomos, o que inviabiliza a construção de dados tabulares diretamente. Então, optou-se pela transformação dos dados SMILES para uma codificação tabular de determinada dimensão, padronizando todas as moléculas estudadas. A transformação escolhida baseou-se no método de aprendizado de máquina não supervisionado, denominado de Mol2vec. Através da utilização do modelo Mol2vec, representou-se os polímeros em vetores numéricos de diferentes dimensões  $n$ , sendo de:  **$n=50$ ,  $n=75$ ,  $n=100$ ,  $n=125$  e  $n=150$** . Para tanto, necessitou-se previamente construir alguns CORPUS de SMILES para a construção dos modelos de codificação Mol2vec. Neste caso, foram extraídos 7 milhões de SMILES de moléculas orgânicas diversas da base de dados do PubChem. Cada CORPUS foi construído com 1 milhão de SMILES como base de referência. Por fim, construiu-se um total de **35 modelos** de codificação Mol2vec, (7 CORPUS x 5 dimensões  $n$  de conversão). Além da representação dos monômeros de forma tabular, isto é, de

vetores de tamanho igual independentemente do tamanho e número de átomos dos monômeros, padronizou-se também a representação do GF e GO. Neste caso, baseados nas instâncias presentes no conjunto de treinamento, os artigos selecionados apresentaram três tipos de nanoestruturas: grafeno (GF), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). Neste caso, abstraindo-se questões estruturais destas nanoestruturas, tais como tamanho médio, número de camadas e anisotropia das bordas, optou-se pela codificação das nanoestruturas através da abordagem de *One Hot Encoding* (OHE) para traduzir cada classe identificada como um vetor binário de tamanho  $n=3$ . Ao final desta etapa, construiu-se um total de 35 conjuntos de treinamento/teste para serem utilizados para o treinamento dos modelos de regressão.

#### 4.4 TREINAMENTO DE MODELOS DE REGRESSÃO

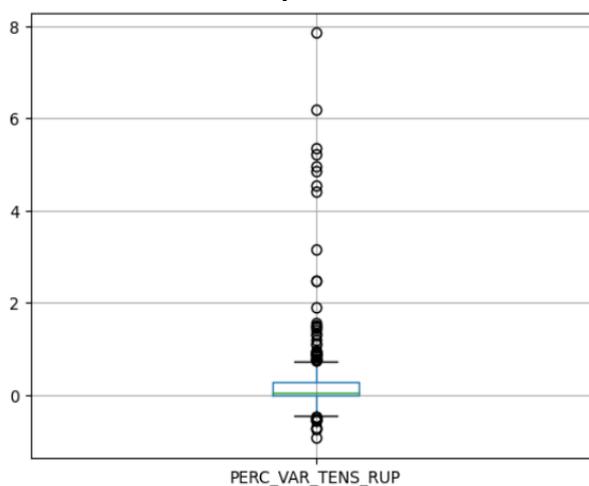
Como forma de automatizar e maximizar a qualidade de predição de modelos de ML, optou-se pelo uso da abordagem de AutoML para o treinamento automatizado e construção de ensembles de vários modelos de ML. Os modelos de regressão avaliados no processo de treinamento foram: Adaboost, Ard Regression, Decision Tree, Extra Trees, Gaussian Process, Gradient Boosting, KNN, Libsvm SVR, MLP e Random Forest. Antes da realização do treinamento efetivo, avaliou-se a variável resposta (aumento percentual da tensão de ruptura), para a identificação de outliers que pudessem prejudicar a qualidade das predições. Desta forma, construiu-se um gráfico de boxplot desta variável para observação do comportamento dos valores existentes, como pode ser vista na **Figura 19**. Observa-se que a mediana encontrasse entre 0 e 1 (100%), com alguns valores muito acima da faixa média. Desta forma, optou-se por se remover do conjunto de treinamento/teste, as instâncias cujo valor da variável resposta seja acima de 2.0 (200%), reduzindo o conjunto de instâncias de 303 para 293, sem grandes impactos no tamanho final dos datasets.

Após o treinamento dos modelos de regressão com os conjuntos de treinamento/testes construídos especificamente neste trabalho, os modelos de regressão obtidos passaram a apresentar melhores resultados de regressão, como

pode ser visto na Tabela 4, onde apresentam-se os quatro melhores regressores treinados.

Observa-se que dos 35 treinamentos realizados, os melhores resultados foram obtidos com as representações de menor dimensão das conversões Mol2vec. Logo, obteve-se modelos de regressão mais robustos, com valores de R2 satisfatórios tanto para os conjuntos de treinamento quanto de teste.

**Figura 20. Comportamento inicial dos valores da variável percentual de variação da tensão de ruptura.**



Fonte: Produzido pelo autor, 2023.

**Tabela 4. Melhores resultados de predição do modelo de AutoML.**

CORPUS UTILIZADO PARA TREINO / TESTE	R2 (TREINO)	MAE (TREINO)	MSE (TREINO)	R2 (TESTE)	MAE (TESTE)	MSE (TESTE)
N=75, CORPUS 6	0.822	0.116	0.174	0.758	0.434	0.352
N=50, CORPUS 3	0.822	0.116	0.174	0.758	0.434	0.352
N=50, CORPUS 5	0.821	0.116	0.175	0.757	0.435	0.352
N=50, CORPUS 6	0.764	0.153	0.205	0.755	0.438	0.348
N=50, CORPUS 6	0.832	0.109	0.168	0.746	0.454	0.359

Fonte: Produzido pelo autor (2023).

## 5 CONSIDERAÇÕES

Através dos resultados obtidos nos modelos de aprendizado de máquina, que fez uso da base de dados criada proveniente da literatura acadêmica abordando estudos de nanocompósitos baseados em grafeno foi precisa e coesa. Isso se dá pelo fato que um dos principais fatores para o sucesso de um modelo de AM é ter uma base de dados de qualidade e confiável.

A utilização do software Get Graph Digitizer V2.26 para extrair informações de gráficos também se mostrou confiável, visto que, grande parte da base de dados foi proveniente da coleta das informações extraídas destas imagens.

O modelo de descritor químico Mol2vec treinado a partir do repositório químico PubChem trouxe um aumento substancial de precisão para os modelos de regressões de aprendizado de máquina, quando comparado aos modelos sem descritores químicos.

O modelo original do Mol2vec necessitou de aproximadamente 20 milhões de informações químicas para treinar o modelo não supervisionado de aprendizado de máquina com um vetor de 300 dimensões, no presente trabalho foi utilizado aproximadamente 1 milhão de informações químicas e ao optar por escolher um vetor de 75 dimensões a perda de precisão foi desprezível, resultando em uma otimização computacional do treinamento do descritor químico Mol2vec.

O melhor regressor gerado pelo AutoML foi o modelo baseado em Processos Gaussianos (*Gaussian Process*). Uma vez treinado, o modelo poderá ser utilizado para a predição de propriedades mecânicas de novos compósitos utilizando grafeno e derivados.

## REFERÊNCIAS

- AGARAP, A. F. Deep Learning using Rectified Linear Units (ReLU). **Arxiv**, v. 2, p. 1-7, 2019.
- AGATONOVIC-KUSTRIN, S.; BERESFORD, R. Basic concepts of artificial neural network (ANN) modeling and its application in pharmaceutical research. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, p. 717-727, 2000.
- ALEXOPOULOS, N. D. *et al.* Fracture related mechanical properties of low and high graphene reinforcement of epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.150, p. 194-204, 2017.
- ALLEN, J. A.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 135-145, 2010.
- ALSORUJI G.S. *et al.* On the prediction of the mechanical properties of ultrafine grain Al-TiO<sub>2</sub> nanocomposites using a modified long-short term memory model with beluga whale optimizer. **Journal of Materials and Technology**, v.23, p. 4075-4088, 2023.
- ALVES, V. M. *et al.* QUIMIOINFORMÁTICA: UMA INTRODUÇÃO. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p. 202-212, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. ASTM D638-10, New York: ASTM, 2014.
- ASADOLLAHI-YAZDI, H. *et al.* Investigating the mechanical properties of layered graphene/polyoxymethylene nanocomposites prepared by the spray method. **Journal of Composite Materials**, v. 51, n.21, p. 3053-3064, 2017.
- BILISIK, K.; AKTER, M. Graphene nanocomposites: A review on processes, properties, and applications. **Journal of Industrial Textiles**, v. 0, n. 0, p. 1-49, 2021.
- BOEHM, H.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Pure and Applied Chemistry**, v.66, n. 9, p. 1893-1901, 1994.

BOTCHKAREV, A. Performance Metrics (Error Measures) in Machine Learning Regression, Forecasting and Prognostics: Properties and Typology. **Arxiv**, v. 1, p. 1-37, 2018

CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CANEVAROLO, V.C. Jr. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CHAI, T.; DRAXLER, R. R. Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? –Arguments against avoiding RMSE in the literature. **Geoscientific Model Development**, v. 7, n.3, p. 1247-1250, 2014.

CHAND, R.; TUTEJA, S. K.; NEETHIRAJAN, S. *Handbook of graphene*. v. 6: Biosensors and advanced sensors; cap. 3: Graphene-based biosensors in agro-defense: food safety and animal health diagnosis. 1. ed. Massachusetts: Wiley, 2019.

CHAUHAN, Karansingh et al. Automated machine learning: The new wave of machine learning. In: **2020 2nd international conference on innovative mechanisms for industry applications (ICIMIA)**. IEEE, 2020. p. 205-212.

FACELI, K. *et al. Inteligência artificial: Uma abordagem de aprendizado de máquina*. 1.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

FU, S. *et al.* Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. **Nano Materials Science**, v.1, n.1, p. 2-30, 2019.

GARCIA, A.; SPIM, J.A.; SANTOS, C. de A. dos. *Ensaio dos Materiais*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GEIM, K; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.

GLEMS, R. C. *et al.* Circular fingerprints: flexible molecular descriptors with applications from physical chemistry to ADME. **IDrugs**, v. 9, n.3, p. 199-204, 2006.

GOODFELLOW, I.; BENGIO, Y.; COURVILLE, A. *Deep Learning*. 1. ed. Massachusetts: The MIT Press, 2016.

GOYAL V.; BALANDIN, A. A.; Thermal properties of the hybrid graphene-metal nano-micro-composites: Applications in thermal interface materials. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 073113, 2012.

HUTTER, F.; KOTTHOFF, L.; VANSCHOREN, J. *Automated Machine Learning: Methods, Systems, Challenges*. 1. ed. Cham: Springer, 2019.

JAEGER, S.; FULLE, S.; TURK, S. Mol2vec: Unsupervised Machine Learning Approach with Chemical Intuition. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 58, n.1, p. 27-35, 2018.

JAMES, G. *et al.* *An Introduction to Statistical Learning with applications in R*. 1. ed. New York: Springer, 2013.

KIM, S. *et al.* PubChem Substance and Compound databases. **Nucleic Acids Research**, v. 44, p. 1202-1213, 2016.

KIM, T. Y.; PARK, C.; MARZARI N. The electronic thermal conductivity of graphene. **Nano Letters**, v. 16, n.4, p. 2439-2443, 2016.

KUMAR, S. *et al.* Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications. **Progress in Polymer Science**, v.80, p. 1-38, 2018.

LEE, C. *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, p. 385-388, 2008.

LUDEMIR, T. B. Inteligência Artificial e Aprendizado de Máquina: estado atual e tendências. **Estudos Avançados**, v. 35, n. 101, p. 85-94, 2021.

LUO, H. *et al.* Exploring Excellent Dispersion of Graphene Nanosheets on Three-dimensional Bacterial Cellulose for Ultra-Strong Nanocomposite Hydrogels. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 109, p. 290-297, 2018.

MA, L.; WANG G.; DAI, J. Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composites by in situ polymerization and thermal imidization process. **High Performance Polymers**, v. 29, p. 187-196, 2017.

- MALLEY, S. *et al.* Predictability of mechanical behavior of additively manufactured particulate composites using machine learning and data-driven approaches. Elsevier. **Computers in Industry**, v.142, n. 103739 p.1-9, 2022.
- MITTAL V. Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review. Macromolecular Journals. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, p. 906-931, 2014.
- MONARD, M. C.; BARANAUSKAS, J. A. **Conceitos sobre aprendizado de máquina. Sistemas inteligentes-Fundamentos e aplicações**, v. 1, n. 1, p. 39-56, 2003.
- NWANKPA, C. *et al.* Activation Functions: Comparison of Trends in Practice and Research for Deep Learning. **Arxiv**, v. 1, p. 1-20, 2018.
- OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E. *et al.* Nanocomposites: a brief review. **Health and Technology**, v. 10, p. 51-59, 2020.
- PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH L. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. Elsevier. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75-127, 2017.
- PROLONGO, S. G. *et al.* Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. **European Polymer Journal**, v. 61, p. 206-214, 2014.
- PUZYN, T., LESZCZYNSKI, J.; CRONIN, M. T. D. *Recent Advances in QSAR Studies: Methods and Applications*. 1. ed. Dordrecht: Springer, 2010.
- RASCHKA, S.; PATTERSON, J.; NOLET, C. Machine Learning in Python: Main Developments and Technology Trends in Data Science, Machine Learning, and Artificial Intelligence. **Information**, v. 11, p. 193, 2020.
- RASHID, T. *Make Your Own Neural Network*. [S.l.]: [s.n.], 2016.
- RIBEIRO, A. M.; ARAUJO, F. de P. Jr. Um Estudo Comparativo Entre Cinco Métodos de Otimização Aplicados Em Uma RNC Voltada ao Diagnóstico do Glaucoma. **Revista de Sistemas e Computação**, v.10, n.1, p. 122-130, 2020.
- ROGERS, D.; HAHN, M. Extended-Connectivity Fingerprints. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 50, n.5, p. 742-754, 2010.

ROSS, R. B. *Metallic materials specification handbook*. v. 1. 4. ed. Glasgow: Springer, 1992.

RUSSEL, S.; NORVIG, P. *Inteligência artificial*. 3. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

SANTOS, E. M.; SABOURIN, R.; MAUPIN, P. Overfitting cautious selection of classifier ensembles with genetic algorithms. **Information Fusion**, v. 10, n. 2, p. 150–162, 2009.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.11, n.1, 2016.

SHAH. R. *et al.* Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.54, p. 173-183, 2015.

SHAHIL, K. M. F.; BALANDIN, A. A.; Graphene–Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials. **Nano Letters**, v.12, n. 2, p. 861-867, 2012.

SHS WEB OF CONFERENCES, 144., 2022, Dali. RELU-Function and Derived Function Review. **SHS Web of Conferences**, 2022, p. 1-5.

SUN, X. Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites. **Advanced materials**, v. 33, n. 6, p. 2001105, 2020.

SUTTON, R.; BARTO, A. G. *Reinforcement Learning: An introduction*. 2. ed. Massachusetts: The MIT Press, 2018

SWEENEY, J.; WARD, I. M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. 3. ed. Bradford, UK: Wiley, 2012.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2010. [S.I.], [s.d.]. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>. Acesso em: 11 dez. 2023.

WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. **Nanoescale**, v. 5, p. 10108-10126, 2013.

WEININGER, D. SMILES, a Chemical Language and Information System. 1. Introduction to Methodology and Encoding Rules. **Journal for Chemical Information and Computer scientists**, v. 28, n. 1, 1988.

WINEY, K. I. *et al.* Polymer Nanocomposites. **MRS BULLETIN**, v. 32, p. 316-320, 2007.

WOJTYNIAK, J. *et al.* Data Digitizing: accurate and Precise Data Extraction for Quantitative Systems Pharmacology and Physiologically - Based Pharmacokinetic Modeling. **CPT: Pharmacometrics & Systems Pharmacology**, v. 9, n. 6, p. 322-331, 2020.

XU, C. *et al.* Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 1388-1414, 2013.

YASMIN, A.; DANIEL, I. M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy Composites. **Polymer**, v. 45, n. 24, p. 8211-8219, 2004.

ZHANG, L. *et al.* Thermal, mechanical and electrical properties of polyurethane/ (3-aminopropyl) triethoxysilane functionalized graphene/epoxy resin interpenetrating shape memory polymer composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 286-295, 2016.