



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de Ilha Solteira

NUELSON CARLITOS GOMES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE POLIACRILONITRILA
COM PARTÍCULAS DE ALTA ENTROPIA OBTIDAS PELA TÉCNICA
SOLUTION BLOWSPINING

Ilha Solteira

2025

NUELSON CARLITOS GOMES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE POLIACRILONITRILA
COM PARTÍCULAS DE ALTA ENTROPIA OBTIDAS PELA TÉCNICA
SOLUTION BLOWSPINING**

Orientador: Prof. Dr. Michael Jones da Silva

Dissertação apresentado à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia dos Materiais.

Ilha Solteira

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

G633p Gomes, Nuelson Carlitos.
Produção e caracterização de fibras de poliacrilonitrila com partículas de alta entropia obtidas pela técnica solution blow spinning / Nuelson Carlitos Gomes. - Ilha Solteira: [s.n.], 2025
95 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, 2025

Orientador: Michael Jones da Silva
Coorientador: Diego Silva de Melo
Inclui bibliografia

1. Poliacrilonitrila. 2. Micropartículas de óxido de alta entropia. 3. Compósitos fibrosos. 4. Solution blow spinning.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE POLIACRILONITRILA COM PARTÍCULAS DE ALTA ENTROPIA OBTIDAS PELA TÉCNICA SOLUTION BLOWSPINING

AUTOR: NUELSON CARLITOS GOMES

ORIENTADOR: MICHAEL JONES DA SILVA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MICHAEL JONES DA SILVA (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP

Documento assinado digitalmente
gouv.br IAGO WILLIAM ZAPELINI
Data: 05/08/2025 14:45:01-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. IAGO WILLIAM ZAPELINI (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP

Documento assinado digitalmente
gouv.br VINICIUS DIAS SILVA
Data: 04/08/2025 08:20:54-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. VINICIUS DIAS SILVA (Participação Virtual)
Instituto de Química / Universidade de São Paulo - USP

Ilha Solteira, 31 de julho de 2025

Faculdade de Engenharia - Câmpus de Ilha Solteira -
Av. Brasil, 56, 13385-000
<https://www.felis.unesp.br/ppgcm/CNPJ>: 48.031.918/0015-20.

À memória do meu amigo, Guilherme Mickael Ramos, que passou tão rápido por nós e que tinha uma verdadeira paixão pela vida carregado de muitos sonhos.

Aos meus amáveis pais Carlitos e Aida, que sempre me proporcionaram muito carinho e amor, me incentivando em meus projetos de vida e apoiando minhas escolhas. Por essa razão, gostaria de dedicar a vocês, minha imensa gratidão...

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus por mais essa conquista e por todas as oportunidades que eu tive e terei na vida, em quem sempre confio;

Aos meus queridos pais, Carlitos Gomes e Aida Sá, pelo carinho, apoio, ajuda e incentivos incondicional;

Aos meus irmãos: Vailton Carlitos Gomes, Victor, Vaida e Vânia Garrafão; e filhos: Vailton da Silva Gomes e Maria Luiza Rodrigues Apolinário Gomes.

Ao meu orientador Prof. Dr. Michael Jones da Silva, pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela dedicação e confiança, pela aprendizagem e incentivos;

Ao meu grande amigo e irmão, Mestre Diego Silva de Mello, pela ajuda ao longo deste projeto e pela colaboração nos testes práticos e elaboração dos resultados;

Agradeço aos Professores Dr. Josué Martins Gonçalves e Dr. Vinícius D. Silva por ceder as micropartículas de HEO e ajudar na produção das mantas fibrosas de PAN/HEO, respectivamente. Aos Professores Doutores Iago William Zapelini e Leonardo Lataro Paim pelas valiosas contribuições para melhorar essa dissertação.

À Capes pelo auxílio financeiro;

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor lembre- se: se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo”

Albert Einstein

Trabalhos Apresentados em Congressos

Trabalhos apresentados em Congressos e encontro de Pesquisadores durante a execução desta dissertação:

- 25º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)

Análise das propriedades morfológicas do compósito fibroso-poliacrilonitrila com micropartículas porosas de óxido de alta entropia obtidas por fiação por sopro em solução. de autoria Gomes, N.C.; Melo, D.S.; Gonçalves, J.M.; Silva, V.D.; Silva, M.J.

- 25º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)

Análises das propriedades piezoresistivas do nanocompósito de borracha natural com MWCNT. de autoria Melo, D.S.; Hiranobe, C.T.; Gomes, N.C.; Dos Santos, R.J.; Malmonge, J.A.; Silva, M.J.

- VI Encontro de Pesquisadores em Ciências e Engenharia de Materiais

Análise das propriedades morfológicas do compósito fibroso-poliacrilonitrila com micropartículas porosas de óxido de alta entropia obtidas por fiação por sopro em solução. de autoria Gomes, N.C.; Melo, D.S.; Gonçalves, J.M.; Silva, V.D.; Silva, M.J.

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos e caracterizados compósitos fibrosos de poliacrilonitrila (*PAN*) incorporados com micropartículas porosas de óxidos de alta entropia (*HEO*), obtidos por meio da técnica de fiação por sopro em solução (*SBS*). Inicialmente, foram preparadas dispersões homogêneas de *PAN* com diferentes concentrações de *HEO*, buscando avaliar a influência da incorporação dessas partículas na morfologia e propriedades finais das fibras. O processo de *SBS* foi otimizado em relação aos ajustes configuracionais e operacionais, para garantir a produção de mantas fibrosas contínuas e uniformes, permitindo uma análise detalhada das amostras obtidas. As melhorias incluíram o aumento da eficiência energética, com a adaptação de controladores de baixo consumo de energia, maior portabilidade do sistema e modificações no bico concêntrico, de modo a favorecer a ejeção da solução de forma regular e constante.

As caracterizações morfológicas realizadas por microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) revelaram alterações significativas no diâmetro e na superfície das fibras com o aumento da concentração de *HEO*. Ensaios térmicos (*TG/DTG*) e espectroscópicos (*FTIR*) demonstraram que a presença das partículas influencia a estabilidade térmica e a interação química no compósito. Além disso, as análises elétricas por espectroscopia de impedância demonstraram que comportamento elétrico em regime *ac* é característicos de sólidos desordenado, ou seja, dependente da frequência do campo elétrico demonstrando caráter de materiais dielétricos. A combinação de polímeros com partículas de alta entropia (*HEOs*) une a processabilidade e flexibilidade polimérica à robustez e multifuncionalidade dos *HEOs*, resultando em compósitos com propriedades superiores. Essa sinergia promove melhorias mecânicas, térmicas e estruturais, garantindo estabilidade e desempenho avançado em diferentes condições de uso. Os resultados obtidos evidenciam o potencial desses materiais para aplicações em filtração, sensores, armazenamento de energia e biomateriais. Nesse contexto, a técnica de Solution Blow Spinning (*SBS*) destaca-se como uma abordagem promissora e eficiente. Assim, consolida-se como um método inovador para a produção de compósitos fibrosos multifuncionais.

PALAVRAS-CHAVE: Poliacrilonitrila, Micropartículas de Óxido de Alta Entropia, Compósitos Fibrosos, Solution Blow Spinning.

ABSTRACT

In this work, fibrous composites of polyacrylonitrile (PAN) incorporated with porous microparticles of high-entropy oxides (HEO) were developed and characterized, obtained through the solution blow spinning (SBS) technique. Initially, homogeneous dispersions of PAN with different concentrations of HEO were prepared to assess the influence of incorporating these particles on the morphology and final properties of the fibers. The SBS process was optimized in relation to configurational and operational adjustments to ensure the production of continuous and uniform fibrous mats, enabling a detailed analysis of the obtained samples. Improvements included increased energy efficiency, with the adaptation of low-energy controllers, greater portability of the system, and modifications to the concentric nozzle to favor the ejection of the solution in a regular and constant manner.

Morphological characterizations carried out by scanning electron microscopy (SEM) revealed significant changes in the diameter and surface of the fibers with the increase in HEO concentration. Thermal (TG/DTG) and spectroscopic (FTIR) tests showed that the presence of the particles influences the thermal stability and chemical interaction in the composite. Furthermore, electrical analysis by impedance spectroscopy demonstrated that the electrical behavior in AC regime is characteristic of disordered solids, meaning it is dependent on the frequency of the electric field, showing dielectric material characteristics. The combination of polymers with high-entropy oxide particles (HEOs) merges the processability and flexibility of polymers with the robustness and multifunctionality of HEOs, resulting in composites with superior properties. This synergy promotes mechanical, thermal, and structural improvements, ensuring stability and advanced performance under different usage conditions. The results highlight the potential of these materials for applications in filtration, sensors, energy storage, and biomaterials. In this context, the Solution Blow Spinning (SBS) technique stands out as a promising and efficient approach. Thus, it consolidates itself as an innovative method for producing multifunctional fibrous composites

Keywords: Polyacrylonitrile, High-Entropy Oxide Microparticles, Fibrous Composites, Solution Blow Spinning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação e estrutura intermolecular dos polímeros.....	27
Figura 2: Estrutura química da poliacrilonitrila e do monômero acrilonitrila.	28
Figura 3: Representação esquemática da técnica SBS e seus principais elementos	34
Figura 4: Esquema do processo de formação das microesferas de HEO.	44
Figura 5: Esboço do aparato experimental usando a técnica SBS para produção dos compósitos fibrosos PAN/HEO.....	46
Figura 6: Processamento da imagem do MEV, utilizando software ImageJ.....	49
Figura 7: Análise de MEV (a) da amostra fibrosa da PAN pura e dos compósitos fibrosa PAN/HEO nas concentrações mássicas de HEO de (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%.	53
Figura 8: Avaliação da distribuição de diâmetro (a) da amostra fibrosa da PAN pura e dos compósitos fibrosa PAN/HEO nas concentrações mássicas de HEO de (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%.....	54
Figura 9: Espectros de FTIR (a) da amostra fibrosa da PAN pura e dos compósitos fibrosa PAN/HEO nas concentrações mássicas de HEO de (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%.	58
Figura 10: Análise termogravimétrica das amostras de PAN pura e dos compósitos fibrosos PAN/HEO com diferentes concentrações mássicas de HEO: (a) TG e (b) DTG	62
Figura 11: Diagramas de Nyquist da parte imaginária Z'' em função da parte real Z' do complexo de impedância Z^* para a amostra fibrosa da PAN pura e das amostras do compósito fibroso PAN/HEO com diferentes concentrações de HEO	66
Figura 12: Variações da impedância em função da frequência para as amostras de PAN pura e compósitos fibrosos PAN/HEO com diferentes concentrações mássicas de óxidos de alta entropia (HEO): (a) Parte real da impedância Z' ; (b) Parte Imaginária Z'' ; (c) Condutância G	67
Figura 13 - Manta Fibrosa do compósito PAN/HEO (85/15).	77
Figura 14 - Imagens das mantas fibrosas carbonizadas da PAN pura e dos compositos PAN/HEO nas concentrações de HEO: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d)15%.	79

Figura 15 – Imagens de MEV das mantas fibrosas carbonizadas da PAN pura e dos compostos PAN/HEO nas concentrações de HEO: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d)15%.

..... 79

Figura 16 - Funcionamento do LED após a carbonização da PAN/HEO nas concentrações: a) 95/5; b) 90/10; c) 85/15..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros térmicos da PAN pura e dos compósitos PAN/HEO determinados por TG/DTG.

Tabela 2: Propriedades elétricas da PAN pura e dos compósitos PAN/HEO determinadas por Espectroscopia de Impedância.

LISTA DE ABREVIações

α – constante de concentração

A – Área do eletrodo [cm^2]

C – Concentração de KOH [mol L^{-1}]

CDL – Capacitância da dupla camada elétrica [F]

CS – Capacitância específica [F cm^{-2}]

ϵ – Constante dielétrica

ϵ_0 – Constante de permissividade do vácuo

E – Potencial elétrico máximo entre dois eletrodos [V]

E₀ – Potencial de eletrodo padrão [V]

E_{cel} – Potencial elétrico total da célula eletrolítica [V]

ECSA – Área eletroquimicamente ativa [cm^2]

E_{Ag/AgCl} – Potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata [V]

E_{Hg/HgO} – Potencial do eletrodo de mercúrio/óxido de mercúrio [V]

ERHE – Potencial do eletrodo reversível de hidrogênio [V]

EL – Energy Delivery [W h]

E_{max} – Maximum Energy, Energia máxima [W h]

E_s – Specific Energy Density, Densidade de energia específica [Wh kg^{-1}]

f – frequência de relaxação [Hz]

F – Constante de Faraday [C mol^{-1}]

ΔG – Energia Livre de Gibbs [kJ mol^{-1}]

ΔG_0 – Energia Livre de Gibbs padrão [kJ mol^{-1}]

ΔH – Variação da entalpia [kJ mol^{-1}]

ΔH_0 – Entalpia padrão da reação [kJ mol^{-1}]

i – Corrente elétrica [A]

i_a – Corrente anódica [A]

J – Densidade de corrente [A cm^{-2}]

k – Constante de Boltzmann [$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$]

MCE – Modelo de Circuito Equivalente

MM – Massa molar [g mol^{-1}]

η – Sobrepotencial [V]

n – Número de elétrons envolvidos na reação [-]

Pmax – Maximum Power, Potência máxima [W]

PS – Specific Maximum Power, Potência máxima específica [W kg⁻¹]

QCPE – Elemento constante de fase [S s⁻¹]

R – Constante dos gases [8,314, J· K⁻¹ ·mol⁻¹]

RESR – Equivalent Series Resistance, Resistência em série equivalente [Ω]

RS – Resistência da solução [Ω]

RP – Resistência de polarização [Ω]

SSA – Specific Surface Area, Área superficial específica [m² g⁻¹]

T – Temperatura [K ou °C]

Tg – Glassy Transition Temperature, Temperatura de transição vítrea [K ou °C]

TOF – Turnover Frequency [mol O₂ s⁻¹]

SIGLAS

0D – Estruturas zerodimensionais

1D – Estruturas unidimensionais

2D – Estruturas bidimensionais

3D – Estruturas tridimensionais

Ag/AgCl – Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CV – (Cyclic voltammetry, Voltametria cíclica)

CP – Cronopotenciometria

CB – Carbon Black

DRX – (Difração de raios-X)

ECSA (Electrochemically active surface area, área eletroquimicamente ativa)

EDLC – (Electric double-layer capacitor, capacitor de dupla camada elétrica)

EDS – (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, Espectroscopia de raios X por energia dispersiva)

EIS – (Electrochemical Impedance Spectroscopy, Espectroscopia de impedância eletroquímica)

ES – Electrospinning

ESR – (Equivalent Series Resistance, Resistência equivalente em série)

FESEM – (Field Emission Scanning Electron Microscopy, Microscopia eletrônica por emissão de campo)

FFA – (Furfuryl alcohol, Álcool furfurílico)

FTIR – (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

GCE – (Glassy Carbon Electrode, Eletrodo de carbono vítreo)

HEO – (High Entropy Oxides, Óxidos de Alta Entropia)

HER – (Hydrogen Evolution Reaction, Reação de evolução do hidrogênio)

Hg/HgO – Eletrodo de referência de mercúrio óxido de mercúrio

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

LSV – (Linear Sweep Voltammetry, Voltametria de varredura linear)

NaClO₄ - Perclorato de sódio

Nb₂O₅ – Pentóxido de nióbio

NHE – (Normal Hydrogen Electrode, Eletrodo de hidrogênio normal)

NiO – Óxido de níquel

NiO-HN – (Hollow Nanofibers NiO, Nanofibras ocas de NiO)

NiO-NP – (Nanoparticles NiO, Nanopartículas de NiO)

NLDFT – Non-Local Density Functional Theory

OER – (Oxygen Evolution Reaction, Reação de evolução do oxigênio)

PAN – (Poly(acrylonitrile), Poli(acrilonitrila))

PVA – (Polyvinyl alcohol, Poli(álcool vinílico))

pH – Potencial de hidrogênio

PhR – (Phenolic Resin, Resina fenólica)

RHE – (Reversible Hydrogen Electrode, Eletrodo reversível de hidrogênio)

SBS – (Solution Blow Spinning, Fiação por sopro em solução)

SC – Supercapacitor

SEM – (Scanning Electron Microscopy, Microscopia eletrônica de varredura)

SSB – Supersonic Solution Blowing

TG – Análise termogravimétrica

τ – Constante de tempo de relaxação

WW – (Working Voltage Window, Janela de tensão de trabalho)

XPS – (X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopia de fotoelétrons por raios X)

XRD – (X-Ray diffraction, Difração de raios-X)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1. Polímeros	26
2.1.1. Poliacrilonitrila (PAN)	28
2.1.1.1. Estrutura e Propriedades	28
2.1.1.2 Aplicações da Poliacrilonitrila	29
2.2 Óxidos de Alta Entropia	30
2.2.1 Propriedades e Aplicações	32
2.3 Técnica de fiação por sopro em solução (SBS)	33
2.3.3 Aplicações da Técnica SBS	36
2.4 Compósitos fibrosos	37
3. OBJETIVO GERAL:	41
3.1. Objetivos Específicos	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Materiais	43
4.2. Produção das partículas óxidos de alta entropia (HEO)	43
4.3. Preparação dos compósitos fibrosos PAN/ HEO	44
4.3.1 Preparação das Soluções Poliméricas	45
4.3.2 Fiação por Sopro em Solução (SBS)	45
4.4. Técnicas de caracterização	46
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	48
4.4.4 Espectroscopia de Impedância	48
4.4.5 Análise de Distribuição	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
5.2. Análise espectroscópica por FTIR	56
5.3. Análise térmica	60
5.4. Análise de espectroscopia de impedância	64
5.5. Implicações para aplicações potenciais	69
6. CONCLUSÕES	74
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
8. IMPACTO E RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL	83
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Com passar do tempo, a humanidade vem realizando pesquisa científica e tecnológica em busca de novos e avançados materiais, impulsionada por diversos fatores tais como: custos, exigências de projeto, incluindo a necessidade de materiais mais leves e resistentes, propriedades químicas e físicas que se adequem quando submetido a um estímulo externo bem como materiais sustentáveis que com baixo impacto no meio ambiente (como reciclabilidade e conformidade com a legislação local) (MABROUK *et al.*, 2024). Como resultado, observa-se um amplo espectro de materiais alternativos e avançados, caracterizados por maior economicidade, eficiência energética e baixo impacto ambiental (ALASSAF, 2024). Em determinados contextos, entender a função individual de cada componente na formulação durante a etapa de mistura/obtenção, assim como os mecanismos de processamento e as tecnologias envolvidas, torna-se fundamental para alcançar a eficiência desejada, a viabilidade econômica e as propriedades finais que se pretende alcançar para produto (KELLY, 2023).

Por exemplo, para a produção de novos materiais, assim como para o bem-estar social, a energia é fundamental, principalmente para os avanços tecnológicos, a expansão industrial entre outros. Dessa forma, o gasto global com energia atingiu níveis recordes em 2022, superando US\$ 10 trilhões, o que representa cerca de 10 % do PIB mundial, com um gasto per capita médio de aproximadamente US\$ 1.200 por pessoa (ANDREW DEWIT, 2023).

Dessa forma, o aumento do consumo de energia mundial tem efeito negativo no aquecimento global e de acordo com a agência internacional de energia (AIE), para limitar o aquecimento global a 1,5°C, as emissões de CO₂ relacionadas à energia devem atingir o pico em meados da década de 2020 e diminuir significativamente até 2050. No entanto, especialistas alertam que os avanços rumo à descarbonização global têm sido insuficientes, com as emissões globais continuando a aumentar, especialmente em países em desenvolvimento. Essas tendências ressaltam a necessidade urgente de políticas públicas mais eficazes e sustentáveis para mitigar as mudanças climáticas (DA SILVA VERAS *et al.*, 2017).

As consequências desse cenário são impactos acelerados nas mudanças

climáticas e agravamento da poluição urbana, com consequências negativas a saúde humana, como o aumento de doenças respiratórias e cardiovasculares. Em resposta a esse desafio, cientistas e governantes na COP21 (Paris, 2015) e a COP26 (Glasgow, 2021) fixaram uma meta ambiciosa que visa alcançar a neutralidade de carbono até 2050. Esse objetivo, entretanto, só será alcançado se as principais economias adotarem protocolos políticos, sociais e tecnológicos estabelecidos, como, por exemplo, o desenvolvimento de fontes novas renováveis de energia, a otimização dos sistemas eficientes de conversão e armazenamento de energia, bem como o melhoramento de tecnologias já consolidadas (TAMOR; STECHEL, 2022).

Visando mitigar impactos, principalmente, nos setores de energia elétrica – novas tecnologias têm sido desenvolvidas, em especial no setor de armazenamento de energia como as baterias e supercapacitores que emergem como tecnologias críticas para a transição energética, operando em sinergia com fontes renováveis intermitentes, como solar e eólica. Ao armazenar excedentes gerados em picos de produção, esses sistemas não apenas estabilizam redes elétricas, mas também viabilizam a integração eficiente de energia limpa em larga escala (RAMASUBRAMANIAN *et al.*, 2022).

Nesse sentido, devido ao aumento global de energias solar e eólica, bem como a revolução dos dispositivos móveis e a descarbonização dos transportes, tem aumentado a demanda por sistemas de armazenamento eficientes e mais sustentáveis. Nesse contexto, eletrodos inovadores, combinando alta densidade energética, carregamento acelerado, durabilidade e viabilidade econômica, destacam-se como componentes indispensáveis para a transição energética (ABOUNAHIA *et al.*, 2023). Dessa forma, a busca de novos materiais avançados com objetivo de desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, como, baterias e supercapacitores tem crescido nas últimas décadas. Entre os vários tipos de materiais utilizados para a produção de dispositivos de armazenamento de energia, têm se destacado os materiais poliméricos, principalmente pelo baixo custo de produção, leveza, flexibilidade, boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica. Esses materiais podem compor diferentes partes do dispositivo, como separadores, que evitam o contato direto entre os eletrodos, e eletrólitos poliméricos, responsáveis pela condução iônica. Além disso, atuam como ligantes nos eletrodos, garantindo a coesão das partículas ativas, e podem formar revestimentos protetores que aumentam a

segurança e a durabilidade do sistema. Assim, os polímeros contribuem de maneira significativa para tornar os dispositivos mais eficientes, acessíveis e confiáveis.

No cenário atual de transição energética, impulsionado pela busca por fontes mais sustentáveis e pela crescente demanda por tecnologias de alto desempenho, os dispositivos de armazenamento de energia emergem como componentes estratégicos. Entre os diversos materiais estudados para tais aplicações, a poliacrilonitrila (*PAN*) tem se destacado tanto por sua versatilidade quanto por suas propriedades intrínsecas. Este polímero, tradicionalmente utilizado na indústria têxtil, vem sendo redescoberto como um precursor chave para materiais avançados voltados ao armazenamento eletroquímico de energia.

A PAN é um polímero sintético caracterizado pela presença de grupos nitrila ($-C\equiv N$) em sua cadeia principal. Esses grupos favorecem o aumento da cristalinidade, o que está diretamente relacionado à sua estabilidade térmica e química, bem como à sua boa processabilidade. No entanto, é importante destacar que não é apenas a presença do grupo nitrila que garante tais propriedades, mas sim o grau de cristalinidade alcançado pela organização estrutural das cadeias poliméricas. Essas características fazem dela uma escolha promissora para substratos poliméricos em baterias, supercapacitores e outros dispositivos eletroquímicos. Em sua forma original, a PAN pode atuar como um agente estruturante, matriz de suporte ou até como uma camada separadora funcional, dependendo do design do dispositivo.

Entretanto, é na sua conversão para nanofibras de carbono que a PAN revela seu maior potencial tecnológico. Através de processos de fiação, como, a eletrofiação (electrospinning) e a fiação por sopro em solução (*SBS*), seguida da estabilização térmica e posterior carbonização, a PAN pode ser transformada em uma rede de nanofibras de carbono com alta área superficial, excelente condutividade elétrica e boa porosidade. Essas propriedades são altamente desejáveis para eletrodos de dispositivos de armazenamento, como supercapacitores e baterias.

O processo de fiação da PAN permite a produção de micro e nanofibras contínuas com diâmetro na escala nanométrica, capazes de formar membranas tridimensionais com grande interconectividade. No processo de transformação da PAN em nanofibras de carbono (CNFs), a etapa de estabilização térmica desempenha um papel fundamental e vai muito além de simplesmente linearizar a estrutura. Durante esse estágio, que ocorre geralmente entre 200 °C e 300 °C em ambiente

oxidativo, ocorrem reações de cicloadição, de desidrogenação e de oxidação, transformando a cadeia linear de PAN em uma estrutura em “escada”, infusível e termos-estável, o que evita seu colapso durante a carbonização. Já na etapa subsequente de carbonização, em atmosferas inertes a temperaturas elevadas, essa rede pré organizada sofre eliminação de elementos não carbonáceos, promovendo o enrijecimento do material, com formação de domínios parcialmente grafíticos e aumento da resistência mecânica e das propriedades eletroquímicas (NATARAJ *et al.*, 2012a).

Essas CNFs têm sido amplamente estudadas como eletrodos para supercapacitores devido à sua elevada área superficial específica e à facilidade de transporte de elétrons e íons (YANG, 2020). Além disso, podem ser funcionalizadas ou dopadas com heteroátomos (como nitrogênio, enxofre ou fósforo), o que melhora ainda mais sua capacitância específica e estabilidade cíclica. Em baterias, as nanofibras derivadas da PAN oferecem uma estrutura estável e condutiva que pode acomodar eficientemente a expansão volumétrica de materiais ativos durante os ciclos de carga e descarga, contribuindo para a durabilidade e eficiência do dispositivo.

A importância dessas CNFs ultrapassa sua função estrutural e condutora: sua arquitetura tridimensional favorece o transporte eficiente de cargas e íons, além de permitir a incorporação de materiais ativos em sua matriz. No contexto atual, surge uma oportunidade fascinante de explorar a combinação de nanofibras de carbono, derivadas de poliacrilonitrila (PAN), com partículas metálicas de ligas de alta entropia (HEAs – High Entropy Alloys).

As HEAs são um grupo emergente de materiais que se destacam por suas propriedades únicas e altamente ajustáveis. Elas são compostas por uma mistura de cinco ou mais elementos metálicos em proporções quase equiatômicas, o que significa que os constituintes da liga estão presentes em quantidades iguais ou muito próximas. Esse arranjo resulta em uma estrutura cristalina complexa que confere características excepcionais, como maior resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência à corrosão, atributos que os tornam materiais promissores para diversas aplicações (SMITH, 2019). Os HEOs, por sua vez, são semelhantes, mas focam na combinação de óxidos metálicos de alta entropia, oferecendo uma outra camada de multifuncionalidade ao ampliar o leque de propriedades físicas e químicas. Juntas, essas ligas e óxidos podem transformar o desempenho dos materiais, criando

soluções inovadoras para um vasto número de indústrias (SMITH, 2019).

Além disso, os HEOs têm atraído atenção devido à sua alta estabilidade térmica, resistência à oxidação, elevada dureza e, mais recentemente, pelas suas propriedades eletroquímicas promissoras. Isso decorre da diversidade elementar dos HEOs devido a efeitos sinérgicos e múltiplos sítios ativos para reações redox, tornando-as candidatas atraentes para aplicações em eletrodos de alto desempenho. Quando dispersas em uma matriz, como por exemplo, nas CNFs, essas partículas podem promover uma combinação sinérgica entre estrutura, condutividade elétrica e atividade eletroquímica, potencializando o desempenho global dos dispositivos de armazenamento (LI *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2015).

As CNFs combinadas com HEOs podem ser classificadas como materiais nanoestruturado (1D) e emergem como alternativas promissoras para aplicações catalíticas em sistemas de geração e armazenamento sustentável de energia (LI; ZHENG, 2017; WANG *et al.*, 2019). Essas nanofibras combinadas com partículas metálicas ou ligas metálicas destacam-se por características únicas: a condutividade dual (elétron-íon) ao longo do eixo longitudinal (escala micrométrica), garantindo transporte eficiente de cargas; bem como a atividade catalítica no eixo transversal (escala nanométrica), equiparável a nanopartículas 0D, devido à maior exposição de sítios ativos (TIWARI *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2019).

Outro aspecto relevante está relacionado a elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro) das CNF que as confere robustez mecânica, viabilizando a auto-organização em arquiteturas 3D, ou seja, que dispensa etapas adicionais na fabricação de eletrodos. Esses atributos tornam as nanofibras 1D porosas/ocas particularmente atraentes para aplicações em dispositivos como baterias, supercapacitores e células a combustível. Nesse contexto, elas se destacam como componentes ideais para eletrodos, devido à sua alta eficiência catalítica, durabilidade e adaptabilidade, características essenciais para o desempenho e a longevidade desses sistemas energéticos (SANTOS *et al.*, 2018).

Como mencionado, várias técnicas têm sido utilizadas para a produção de micro e nanofibras de carbono baseadas em PAN com partículas de HEO, entre elas a inovadora técnica de fiação em sopro de solução (*solution blow spinning – SBS*) (MEDEIROS *et al.*, 2009b). A SBS se destaca frente a outras técnicas de fiação, como a *electrospinning (ES)*, por vários fatores, entre: a não necessidade do uso de

elevados campos elétricos uma vez que ela usa um fluxo de ar ou gás em alta velocidade criando uma diferença de potencial entre o injetor e o coletor (KOLBASOV *et al.*, 2016). Além disso, comparado a técnica ES, a técnica SBS possui alta taxa de produção de fibra e baixo custo de implementação, bem como a deposição de fibras em qualquer alvo coletor uma vez não é necessário a utilização de campos elétricos para direcionar as fibras. Nesse contexto, a técnica SBS surge como uma abordagem inovadora para a fabricação de compósitos fibrosos de PAN contendo HEO, bem como a produção de CNF com HEO. A SBS permite a produção de nanofibras com alta taxa de fabricação e a distribuição uniforme das partículas dentro das fibras (YU *et al.*, 2015). Além disso, essa técnica pode ser realizada com solventes menos tóxicos, contribuindo para processos de fabricação mais sustentáveis (YU *et al.*, 2015).

Diante desse cenário, este estudo tem como foco a obtenção e a caracterização de fibras de PAN incorporadas com partículas de HEO, produzidas por meio da técnica SBS. A escolha desse compósito não é aleatória: ela se fundamenta na possível sinergia entre os dois materiais. As fibras de PAN, conhecidas por sua resistência mecânica, estabilidade térmica e facilidade de processamento, podem se beneficiar das características únicas dos HEO/HEA, que incluem elevada entropia configuracional, estabilidade química e propriedades funcionais versáteis, como a condutividade elétrica ajustável. A expectativa é que a combinação entre o PAN e os HEO/HEA resulte em um compósito de desempenho superior, unindo a robustez da matriz polimérica às funcionalidades multifacetadas das partículas cerâmicas. Para investigar essa interação, foram realizadas análises morfológicas e espectroscópicas na região do infravermelho (FTIR). Além disso, a estabilidade térmica e os processos de decomposição das amostras foram estudados por meio de testes termogravimétricos. Por fim, testes de impedância elétrica foram conduzidos com o intuito de avaliar a influência das partículas de HEO nas propriedades elétricas das fibras de PAN.

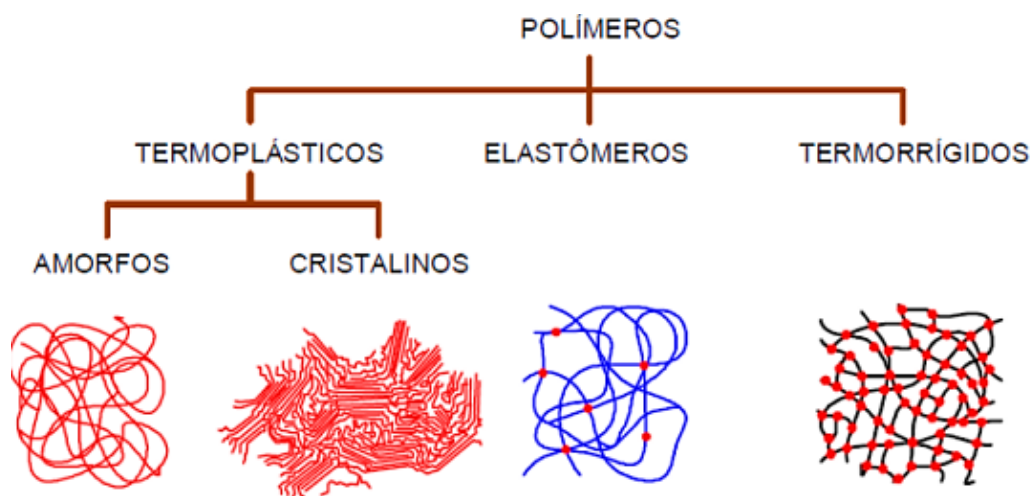
Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse tópico será apresentado uma breve revisão dos materiais utilizado para produção dos compósitos fibrosos, bem como uma breve revisão da técnica de produção de mantas fibrosas como a fiação por sopro em solução.

2.1. Polímeros

Os polímeros são classificados como compostos orgânicos ou inorgânicos e caracterizados por sua elevada massa molar. Sua estrutura é composta pela repetição sequencial de unidades fundamentais (meros) que se ligam covalentemente para formar longas cadeias poliméricas. Os meros são definidos como à unidade básica e fundamental de qualquer material polimérico, que se repete ao longo da cadeia na estrutura principal do polímero, por outro lado, o monômero é considerado como a uma molécula simples que, por meio de reações químicas (como polimerização), origina-se o polímero. Dessa forma, quando vários monômeros se conectam quimicamente, elas formam as chamadas macromoléculas e com massa molar muito alta. Um ponto relevante é que embora a repetição de meros defina a estrutura geral do polímero, a macromolécula que resulta devido a polimerização do polímero nem sempre apresenta uma sequência perfeitamente uniforme, podendo incluir variações na disposição ou composição das unidades repetitivas como apresentado na Figura 1 (CANEVAROLO JR, 2006; DANIEL; FILHO, 2015).

Figura 1: Classificação e estrutura intermolecular dos polímeros

Fonte: D. Gouveia Filho, 2015.

De acordo com Figura 1, os polímeros podem ser classificados em três categorias principais, sendo eles: os elastômeros, termofixos e termoplásticos. Dessa forma, uma variedade de polímeros pode ser obtida por diferentes processos de polimerização com diferentes microestruturas, assim os polímeros podem classificados de acordo com a estruturas intermoleculares (NATARAJ *et al.*, 2012b).

Os termofixo também denominados de termorrígidos são uma classe de polímeros que ao serem aquecidos, fundem-se apenas uma vez, ou seja, sofrem um processo de cura irreversível. Durante essa etapa, ocorre a formação de ligações cruzadas (*cross-linking*) entre as cadeias poliméricas, criando uma rede tridimensional rígida e estável. Essa estrutura impede a fusão subsequente, tornando-os infusíveis e dificultando sua reciclagem. Além disso, o material resultante é tipicamente frágil e pouco deformável (KOPEĆ *et al.*, 2016). Já os termoplásticos são classificados como materiais poliméricos que podem ser fundidos e remodelados múltiplas vezes sob aquecimento, graças a sua estrutura linear ou ramificada, que permite o deslizamento e reorganização das cadeias poliméricas (RYŠÁNEK *et al.*, 2019). Alguns também são solúveis em solventes específicos, o que facilita seu reprocessamento. Essa capacidade de fusão e dissolução torna-os altamente recicláveis, uma propriedade essencial no contexto atual de sustentabilidade (WANGXI *et al.*, 2003).

Por fim, os elastômeros representam uma classe intermediária, combinando características dos termoplásticos e termofixos. Embora apresentem ligações cruzadas (em menor densidade que os termofixos), sua estrutura permite alta

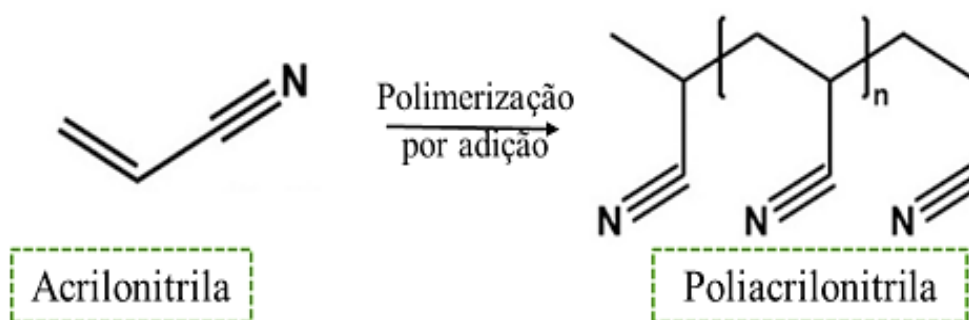
elasticidade e deformação reversível (KHAYYAM *et al.*, 2020). Não são fusíveis e, em geral, não dissolvem em solventes comuns, o que limita sua reciclabilidade. Um exemplo clássico são as borrachas vulcanizadas, cujas propriedades são ajustadas por processos como a vulcanização (ROST *et al.*, 2015).

2.1.1. Poliacrilonitrila (PAN)

2.1.1.1. Estrutura e Propriedades

Entre os polímeros sintético mais utilizados tem se destacado a poliacrilonitrila (PAN). A PAN é um polímero sintético obtido pela polimerização por adição do monômero acrilonitrila ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$), como apresentada na Figura 2. A síntese da acrilonitrila foi primeira vez reportada em 1893, entretanto, sua aplicação prática foi viabilizada somente em 1925, após avanços na identificação de solventes adequados. Isso foi necessário devido a elevada rigidez da cadeia polimérica PAN que decorrente das interações dipolo-dipolo entre os grupos ciano ($-\text{C}\equiv\text{N}$), dificultava sua dissolução em solventes convencionais (SARKAR *et al.*, 2019). Atualmente, a PAN é solúvel em solventes polares apróticos, como dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMAc), tetrametilsulfeto e dimetilsulfona (NATARAJ *et al.*, 2012b).

Figura 2: Estrutura química da poliacrilonitrila e do monômero acrilonitrila.



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

A PAN tem sido amplamente estudada na comunidade científica e tecnológica

devido à sua combinação única de propriedades, como, por exemplo, a estabilidade térmica em atmosfera inerte (até $\approx 300^{\circ}\text{C}$), alta resistência mecânica (módulo de Young de 9,4 GPa), baixa densidade e o baixo custo de produção quando comparado a outros polímeros (JANG *et al.*, 2022)

A presença dos grupos nitrila ($-\text{C}\equiv\text{N}$) em sua estrutura confere a PAN reatividade química, permitindo a sua funcionalização por meio de reações de modificação superficial (ex.: hidrólise, enxerto de copolímeros) ou incorporação de aditivos (nanopartículas, plastificantes) (RYŠÁNEK *et al.*, 2019; WANGXI *et al.*, 2003). Essa capacidade de customização amplia suas aplicações em áreas como filtração de gases, separação de íons em baterias e compósitos estruturais (RYŠÁNEK *et al.*, 2019), assim como para roupas de proteção, supercapacitores e compostos de fibras de carbono (KHAYYAM *et al.*, 2020).

2.1.1.2 Aplicações da Poliacrilonitrila

Como mencionado a PAN é um polímero extremamente versátil, com aplicações em diversos setores tecnológicos. Inicialmente, sua principal utilização ocorreu na indústria têxtil, na produção de fibras acrílicas conhecidas por sua resistência à luz solar, baixa densidade e toque suave (BRITO *et al.*, 2013). No entanto, ao longo das últimas décadas, suas aplicações se expandiram significativamente, abrangendo áreas como materiais compósitos, membranas para filtração, dispositivos de armazenamento de energia e biomateriais (AL-ABDULJABBAR; FAROOQ, 2022a).

No campo dos materiais compósitos, a PAN se destaca como um precursor essencial na fabricação de fibras de carbono, amplamente utilizadas como reforço em compósitos poliméricos de alto desempenho (MORGAN, 2005). Essas fibras são fundamentais para aplicações nas indústrias aeroespacial, automotiva e esportiva, proporcionando uma excelente relação resistência-peso, essencial para o desenvolvimento de estruturas leves e altamente duráveis (BRITO *et al.*, 2013).

Na aplicação no setor de filtração, as membranas de PAN são utilizadas na remoção de partículas e contaminantes de fluidos, graças à sua elevada estabilidade

química e capacidade de formar estruturas porosas. Essas características fazem com que sejam amplamente empregadas em processos como tratamento de água, purificação de ar e separações industriais (AL-ABDULJABBAR; FAROOQ, 2022a; BRITO *et al.*, 2013).

Já no setor de armazenamento de energia, a PAN vem sendo estudada como um material precursor para eletrodos de carbono utilizados em supercapacitores e baterias de íon-lítio. Sua estrutura porosa e alta área superficial contribuem para aprimorar a capacidade de armazenamento de energia desses dispositivos, tornando-se uma alternativa promissora para tecnologias de alto desempenho (LI *et al.*, 2019).

Por fim, na área biomédica, fibras e membranas de PAN estão sendo investigadas para aplicações como *scaffolds* para engenharia de tecidos, sistemas de liberação controlada de fármacos e membranas para hemodiálise. A biocompatibilidade da PAN, aliada à sua capacidade de formar estruturas fibrosas com morfologia controlada, faz dela um candidato promissor para diferentes soluções médicas inovadoras (DANAGODY *et al.*, 2024).

2.2 Óxidos de Alta Entropia

Óxidos de alta entropia (HEO) são materiais inovadores que surgiram como uma extensão do conceito de ligas de alta entropia (HEA). Os HEO são materiais formados por cinco ou mais elementos metálicos incorporados em proporções equiatômicas (proporções iguais ou quase iguais) formando uma estrutura cristalina única, estabilizada principalmente pela alta entropia configuracional (ROST *et al.*, 2015). Essa abordagem desafia a tendência natural de segregação de fases em sistemas multicomponentes, permitindo a formação de soluções sólidas monofásicas com propriedades excepcionais, como estabilidade térmica, resistência à corrosão e versatilidade eletroquímica (ROST *et al.*, 2015; SARKAR *et al.*, 2019). Dessa forma, para produção dos HEO são necessárias elevadas temperaturas que são fundamentais para a formação de sistemas monofásicos de alta ou média entropia. Por outro lado, em condições ambientais, grande parte desses sistemas apresenta-se em configuração metaestável (SARKAR *et al.*, 2019).

Na formação dos HEOs, a entalpia de mistura e a entropia configuracional determinam a viabilidade de síntese desses materiais. Uma entalpia de mistura elevada favorece a segregação de elementos (ou formação de aglomerados), enquanto o aumento do número de cátions promove a estabilização entrópica da estrutura, consolidando-a termodinamicamente (ALBEDWAWI *et al.*, 2021).

Nesse sentido, diversos métodos de obtenção têm sido utilizados para a síntese de HEOs, incluindo reações no estado sólido, método sol-gel, coprecipitação, síntese hidrotérmica e técnicas de combustão (ANANDKUMAR; TROFIMOV, 2023). A escolha do método de síntese desempenha um papel crucial na definição das características microestruturais e das propriedades finais desses materiais (JOHANSEN CROSBY, 1989).

Por exemplo, o método de reação no estado sólido, apesar de sua simplicidade, geralmente exige altas temperaturas e longos tempos de processamento para garantir uma homogeneidade composicional adequada. Por outro lado, os métodos químicos úmidos, como o sol-gel, *spray drying* (YANG *et al.*, 2024) e a coprecipitação, oferecem um controle mais preciso sobre a composição química e o tamanho das partículas, resultando em materiais com propriedades mais uniformes (WINTZHEIMER *et al.*, 2023).

Outro método que se destaca para produção das partículas dos HEOs é o *spray drying* como uma ferramenta promissora. O *spray drying* consiste em um processo de secagem rápida, no qual um precursor líquido, geralmente, uma solução ou suspensão contendo os sais metálicos desejados é atomizado em finas gotículas dentro de uma câmara aquecida. Em questão de segundos, a água ou o solvente evapora, restando partículas secas com composição química homogênea (YANG *et al.*, 2024). O processo, apesar de simples em sua essência, oferece uma gama de possibilidades de controle de parâmetros, como temperatura, vazão, tamanho das gotas e concentração da solução, permitindo a obtenção de partículas com tamanhos da faixa de micrômetros a submicrômetros e com uma distribuição morfológica bastante uniforme (LUZ *et al.*, 2007).

O grande diferencial do *spray drying* para a síntese dos HEOs está justamente na sua capacidade de combinar homogeneidade composicional e escalabilidade. Enquanto métodos tradicionais, como moagem mecânica ou fusão, muitas vezes enfrentam limitações quanto à mistura atômica eficaz dos elementos, o *spray drying*

promove, desde a formação das gotas, uma distribuição uniforme dos metais precursores. Após a secagem, as partículas obtidas podem ser submetidas a tratamentos térmicos ou processos de redução, levando à formação da liga metálica de alta entropia propriamente dita. Esse controle em escala microscópica é crucial para a obtenção de materiais com propriedades reproduzíveis, especialmente em aplicações exigentes, como catalisadores, eletrodos para baterias ou supercapacitores (SANTOS *et al.*, 2017).

2.2.1 Propriedades e Aplicações

As partículas de HEOs possuem uma combinação única de propriedades que as tornam candidatos promissores para diversas aplicações tecnológicas, tais como: baterias, supercapacitores, sensores etc. (PU *et al.*, 2023). Entre as características mais marcantes, destacam-se: estabilidade térmica excepcional, propriedades elétricas ajustáveis, atividade catalítica aprimorada e comportamento magnético complexo.

Quanto a boa estabilidade térmica isso decorre da elevada entropia configuracional que contribui para a estabilidade termodinâmica da estrutura cristalina dos HEOs, garantindo alta resistência à decomposição térmica e à segregação de fases, mesmo sob temperaturas extremas (TOMBOC *et al.*, 2022). Por outro lado, as propriedades elétricas ajustáveis estão relacionadas a presença de múltiplos cátions com diferentes estados de oxidação, enquanto os raios iônicos permitem uma modulação precisa das propriedades elétricas, podendo variar de isolantes a condutores dependendo da composição do material (PU *et al.*, 2023; TOMBOC *et al.*, 2022).

Devido as características químicas das partículas dos HEOs, nas quais apresentam múltiplos sítios cataliticamente ativos, bem como combinados com uma alta densidade de defeitos estruturais, potencializa sua eficiência catalítica em comparação com óxidos convencionais (PAN *et al.*, 2023).

Por fim, a interação entre diferentes íons metálicos dentro da estrutura dos HEOs pode gerar fenômenos magnéticos variados, incluindo ferromagnetismo,

antiferromagnetismo e até mesmo comportamento de vidro de spin, dependendo da composição e condições de síntese (AFSHARVOSOUGHI, 2021).

Devido as propriedades e características apresentadas dos HEOs, elas têm demonstrado promissoras em áreas como: catálise heterogênea, armazenamento e conversão de energia, sensores e dispositivos eletrônicos (POKHREL; MÄDLER, 2020). Em especial, versões com estrutura porosa oferecem um diferencial para aplicações que exigem alta área superficial, como catalisadores, adsorventes e eletrodos em dispositivos eletroquímicos (SUN *et al.*, 2016).

Uma estratégia promissora para explorar todo o potencial dos HEOs é incorporá-los em matrizes poliméricas, como a poliacrilonitrila (PAN). Longe de inutilizar as partículas, essa abordagem cria interfaces ativas dentro das fibras, onde ocorre transferência de carga, reforço estrutural e ganho de estabilidade térmica.

Assim, mesmo dispersos no interior do polímero, os HEOs continuam a exercer influência direta nas propriedades do material. A combinação da resistência mecânica e processabilidade da PAN com a versatilidade funcional dos HEOs abre caminho para o desenvolvimento de compósitos multifuncionais. Esses novos materiais podem ser aplicados em áreas de alto impacto tecnológico, como sensores eletroquímicos, dispositivos de armazenamento e conversão de energia (baterias e supercapacitores), blindagem contra radiação eletromagnética, membranas de separação seletiva e até mesmo em sistemas catalíticos para processos sustentáveis. Dessa forma, a união entre PAN e HEOs representa não apenas um ganho estrutural, mas também a possibilidade de projetar materiais inteligentes e ajustados a demandas específicas da ciência e da indústria (PAN *et al.*, 2023; POKHREL; MÄDLER, 2020).

2.3 Técnica de fiação por sopro em solução (SBS)

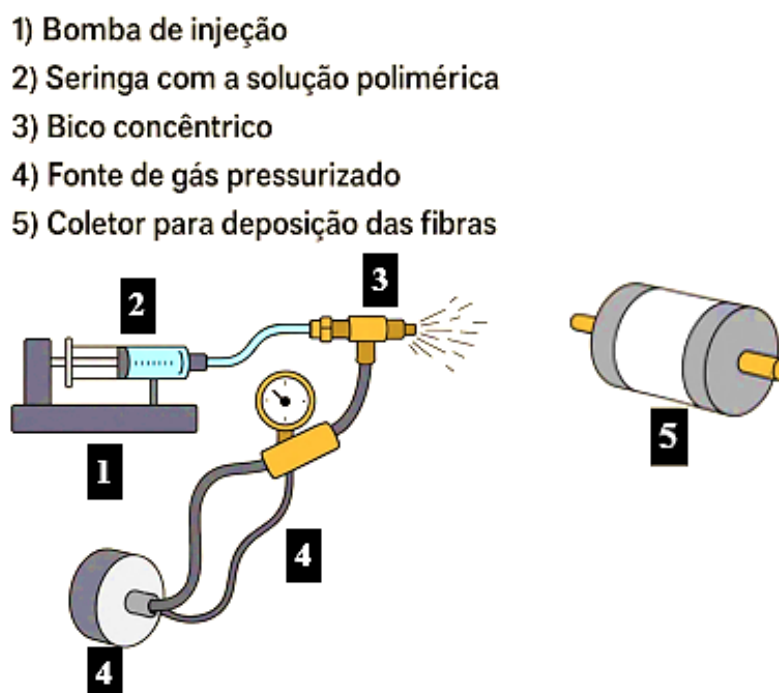
A técnica de fiação por sopro em solução (*Solution Blow Spinning*, SBS) é um método de produção de materiais fibrosos relativamente recente para a produção de micro e nanofibras poliméricas. Essa técnica inovadora foi proposta em 2009 por Medeiros *et al.* (2009) e tem sido utilizada como um método de produção fibras

poliméricas alternativa à eletrospiação. Diferente da eletrospiação, que se baseia em forças eletrostáticas para direcionar e esticar a solução polimérica entre o injetor e coletor, a técnica SBS utiliza forças aerodinâmicas para esticar a solução polimérica e formar fibras com diâmetros variáveis, que podem ir de dezenas de nanômetros a alguns micrômetros (MEDEIROS *et al.*, 2009a; SANTOS *et al.*, 2018).

A técnica SBS envolve a injeção de uma solução polimérica por meio de um bico concêntrico, onde um fluxo de gás pressurizado (geralmente ar comprimido) circula ao redor do capilar contendo a solução. Esse fluxo de ar pressurizado em alta velocidade acelera a solução polimérica, provocando seu estiramento e formando fibras finas. À medida que o jato se desloca em direção ao coletor, o solvente evapora, resultando na solidificação do polímero e na formação de fibras que se acumulam sobre a superfície coletora (CARRILES *et al.*, 2023).

A Figura 3 apresenta um esquema simplificado do aparato utilizado na técnica SBS, evidenciando seus principais componentes: 1) Bomba de injeção, 2) Seringa com a solução polimérica, 3) Bico concêntrico, 4) Fonte de gás pressurizado, 5) Coletor para deposição das fibras (MEDEIROS *et al.*, 2009a).

Figura 3: Representação esquemática da técnica SBS e seus principais elementos



Fonte: Adaptado de Medeiros et al. (2009).

Nesse sentido, frente a outras técnicas “fiação”, a técnica SBS apresenta diversas vantagens, tais como: ausência de campo elétrico, alta taxa de produção, versatilidade de alvos para deposição das fibras e fácil implementação (DARISTOTLE *et al.*, 2016; NIKOLIĆ *et al.*, 2024).

Para garantir a obtenção de fibras com a morfologia e propriedades desejadas por meio da técnica SBS, é essencial um controle preciso dos parâmetros de processo, tais como: viscosidade da solução polimérica, taxa de injeção, pressão do gás pressurizado, distância de trabalho entre outros (DARISTOTLE *et al.*, 2016).

Dessa forma pode-se dividir em duas categorias os fatores que influenciam a formação das fibras, sendo elas: parâmetros da solução polimérica (viscosidade, concentração polímero/solvente etc.) e condições experimentais (taxa de injeção e pressão do gás) (AL-ABDULJABBAR; FAROOQ, 2022b). Nesse sentido, o ajuste desses parâmetros é ponto chave para a produção e obtenção de fibras poliméricas com características específicas voltadas a diferentes aplicações.

Por exemplo, no caso de compósitos fibrosos contendo partículas, como os compósitos PAN/HEO, é fundamental também considerar fatores adicionais, como a dispersão e a concentração das partículas na solução polimérica. Em termos dos parâmetros da solução é necessário levar três pontos em questão: (i) quanto a concentração do polímero em relação ao solvente utilizado, isso porque, essas características influenciam na viscosidade da solução, afetando diretamente o diâmetro e a morfologia das fibras. Além disso, o tipo de solvente impacta a taxa de evaporação, na viscosidade da solução e na interação entre polímero e solvente. Soluções muito diluídas podem resultar em gotas em vez de fibras contínuas, enquanto soluções muito concentradas dificultam o estiramento, gerando fibras mais grossas ou até mesmo obstrução no capilar (KUZIN *et al.*, 2023).

Em termos dos parâmetros relacionados ao processo, a pressão do gás influencia a força de arrasto sobre a solução polimérica, impactando o estiramento do jato e o diâmetro das fibras. Já a taxa de injeção da solução pode definir a quantidade de material disponível para formação das fibras, influenciando seu diâmetro e uniformidade. O diâmetro da agulha do sistema de injeção é outro parâmetro

importante e afeta diretamente o tamanho final das fibras. Por fim, tem a distância de trabalho, que está relacionado a distância entre o bico injetor da solução polimérica e o coletor, essa distância pode ter influência direta na evaporação do solvente e o estiramento do jato polimérico, ou seja, podendo influenciar na morfologia e o diâmetro final das fibras (KUZIN *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2022).

Outro parâmetro não citado, porém, com influência na formação das fibras pelo método *SBS* são os fatores ambientais. Por exemplo, a temperatura do ambiente onde as amostras fibrosas são obtidas pela técnica *SBS*, pode afetar tanto a taxa de evaporação do solvente quanto a viscosidade da solução. Já a umidade relativa pode modificar a taxa de evaporação e, em alguns casos, a morfologia superficial das fibras.

2.3.3 Aplicações da Técnica *SBS*

A técnica *SBS* se destaca pela sua versatilidade, permitindo a produção de fibras voltadas para diversos campos tecnológicos. Na biomedicina, essas fibras são utilizadas na criação de scaffolds para engenharia de tecidos, sistemas de liberação controlada de fármacos, curativos para feridas e membranas para a filtração de fluidos biológicos (CARRILES *et al.*, 2023).

Na área de filtração, as membranas desenvolvidas a partir dessa técnica oferecem alta eficiência na captura de partículas, graças à sua estrutura tridimensional e elevada porosidade, sendo aplicadas na purificação de ar e água (TAN *et al.*, 2019).

Quando o assunto é energia, as fibras obtidas via *SBS* são exploradas na fabricação de componentes para células a combustível, baterias e supercapacitores, aproveitando sua ampla área superficial e elevada porosidade. Essa mesma característica faz dessas fibras uma excelente base para sensores químicos e biológicos, viabilizando a funcionalização e a sensibilidade aprimorada dos dispositivos.

Além disso, na área de materiais compósitos, as fibras produzidas por *SBS* são usadas para reforçar estruturas, beneficiando-se da alta razão de aspecto e da possibilidade de orientação preferencial.

Essa técnica tem se mostrado particularmente eficiente na produção de compósitos fibrosos contendo partículas, como os compósitos PAN/HEO abordados neste estudo. A incorporação de partículas na solução polimérica antes da fiação permite a obtenção de fibras compósitas com distribuição controlada das partículas na matriz polimérica, resultando em materiais com propriedades específicas para diferentes aplicações (TAN *et al.*, 2019).

2.4 Compósitos fibrosos

2.4.1 Definição e Classificação de compósitos

Os compósitos fibrosos são materiais que combinam uma matriz contínua que pode ser polimérica, cerâmica ou metálica, misturada com reforço tais como: fibras (contínuas ou descontínuas) e diferentes tipos de partículas (orgânicas ou inorgânicas). Essa combinação é projetada com a finalidade de unir as propriedades de ambos os componentes que formam o material compósito, resultando em materiais com desempenho superior ao dos elementos individuais (CHAIRI *et al.*, 2023).

Esses compósitos podem ser classificados de diversas formas, dependendo das características estruturais e dos materiais utilizados. De acordo com a natureza da matriz, eles podem ser compósitos formado por matrizes poliméricas (*PMCs*), cerâmicas (*CMCs*) ou metais (*MMCs*). No que se refere a segunda fase ou fase de reforço, podem ser de características sintéticas ou natural, bem como pode ser classificado quanto a natureza química orgânico ou inorgânico. Além disso, há compósitos que incorporam partículas com pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica (inferior a 100 nm), conferindo propriedades únicas às estruturas a esses novos nanomateriais (HSISSOU *et al.*, 2021).

O arranjo das partículas e fibras no interior da matriz que forma o compósito também influencia diretamente o desempenho do material. Elas podem estar

dispostas de maneira contínua e unidirecional, formando estruturas altamente resistentes; em configurações bidirecionais, como tecidos; ou ainda em padrões descontínuos, seja com orientação aleatória ou preferencial.

2.4.2 Propriedades e Aplicações

As propriedades dos compósitos são influenciadas por diversos fatores, incluindo as características da matriz e do material de reforço, tais como: a interface entre esses componentes, a fração volumétrica do reforço e a maneira como as fibras estão distribuídas. Essa combinação resulta em materiais com desempenho aprimorado, adaptados a diferentes exigências e aplicação (MALLICK, 2007).

Do ponto de vista mecânico, esses compósitos oferecem resistência superior, maior rigidez e excelente tenacidade em comparação com o polímero puro. A forma como as partículas e fibras são distribuídas e orientadas permite o desenvolvimento de materiais anisotrópicos, projetados para suportar cargas direcionais específicas (HULL; CLYNE, 1996; MALLICK, 2007).

As propriedades térmicas também podem ser significativamente ajustadas por meio da incorporação de fibras ou partículas. Características como condutividade térmica, coeficiente de expansão e estabilidade térmica podem ser otimizadas conforme a aplicação desejada (YADAV *et al.*, 2023).

Além disso, dependendo dos materiais utilizados, os compósitos podem apresentar propriedades elétricas específicas, como condutividade elétrica e comportamento dielétrico. A resistência química também pode ser aprimorada com a introdução de fibras ou partículas projetadas para suportar ambientes agressivos, prolongando a durabilidade dos materiais (HONG *et al.*, 2024).

Graças a essa diversidade de propriedades, os compósitos fibrosos encontram aplicação em diversos setores industriais. No campo aeroespacial, são utilizados em componentes estruturais leves e resistentes para aeronaves e veículos espaciais. Na indústria automotiva, aparecem em painéis de carroceria e sistemas de

absorção de impacto. Na construção civil, reforçam concretos, estruturam perfis e compõem fachadas.

O setor de energia também se beneficia desses materiais, empregando-os em pás de turbinas eólicas, tanques de armazenamento de gases e componentes para células a combustível. Já na biomedicina, os compósitos fibrosos são essenciais para a fabricação de implantes, scaffolds para engenharia de tecidos e sistemas de liberação controlada de fármacos (GAO *et al.*, 2016).

No caso específico dos compósitos fibrosos de PAN/HEO, suas possíveis aplicações incluem filtração avançada, catálise heterogênea, armazenamento e conversão de energia e sensores. Esses materiais aproveitam a combinação entre a matriz fibrosa de PAN e as micropartículas porosas de HEO, garantindo características funcionais adaptadas a diferentes desafios tecnológicos.

Objetivos

3. OBJETIVO GERAL:

Obtenção e caracterizar de compósitos fibrosos de PAN incorporados com micropartículas porosas de HEO, obtidos por meio da técnica de fiação por sopro em solução (SBS), buscando compreender suas propriedades morfológicas, térmicas, elétricas e potenciais aplicações em dispositivos avançados de armazenamento de energia.

3.1. Objetivos Específicos

- ❖ Preparar dispersões homogêneas de PAN com diferentes concentrações de micropartículas HEO.
- ❖ Realizar análises morfológicas e térmicas das amostras do compósito fibroso de PAN/HEO investigando a influência da presença de HEO nas propriedades do compósito.
- ❖ Realizar um estudo das propriedades elétricas e dielétricas das amostras do compósito fibroso PAN/HEO.
- ❖ Discutir as implicações das propriedades observadas para aplicações em dispositivos eletroquímicos, como baterias e supercapacitores, destacando os potenciais avanços e limitações.

Materiais e Métodos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a preparação dos compósitos fibrosos, foi utilizada poliacrilonitrila (PAN) adquirido da Sigma-Aldrich com peso molecular médio (Mv) de 150.000 g/mol. A PAN foi utilizada sem purificação adicional. O N,N-Dimetilformamida (DMF), pureza $\geq 99,8\%$, utilizada como solvente para a PAN foi adquirida da Sigma-Aldrich. Água deionizada (resistividade $> 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) foi utilizada em todas as etapas de síntese e lavagem.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram empregados tal como recebidos, sem qualquer tipo de purificação adicional. A glicerina, o álcool isopropílico e o acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos da empresa Sigma–Aldrich. O etanol anidro foi fornecido pela KOPTEC. Os sais acetato de cobalto tetrahidratado ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acetato de magnésio tetrahidratado ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram obtidos da Synth, enquanto o acetato de manganês tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foi adquirido da Carlo Erba.

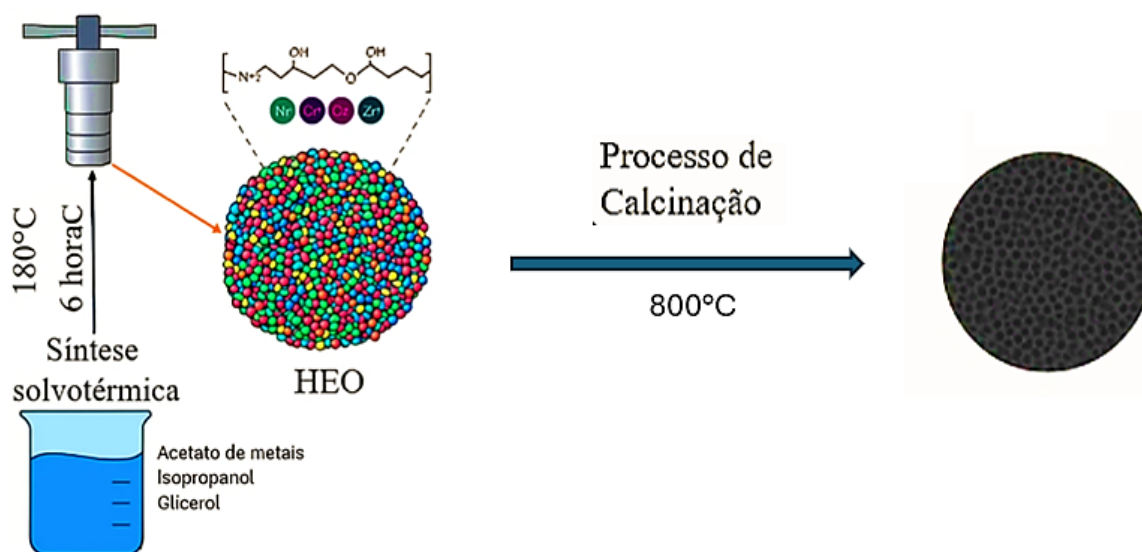
4.2. Produção das partículas óxidos de alta entropia (HEO)

As microesferas de HEO foram obtidas por meio de um método solvotérmico simples e em etapa única (GONÇALVES *et al.*, 2023) (Figura 4). Tipicamente, quantidades equimolares (0,5 mmol) de acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acetato de cobalto tetrahidratado ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acetato de manganês tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acetato de magnésio tetrahidratado ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidas em 40 mL de álcool isopropílico sob agitação contínua durante 2 horas. Em seguida, foram adicionados 8 mL de glicerina à solução,

resultando, após 30 minutos de agitação, em uma solução transparente de coloração rosada. Essa mistura foi então transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestido com Teflon e mantida a 180 °C por 10 horas. O produto obtido, denominado HE-Gly, foi separado por centrifugação, lavado duas vezes com etanol e seco a 60 °C por 10 horas.

Para a obtenção das microesferas porosas HEO-400, o material HE-Gly foi submetido a tratamento térmico em forno tubular modelo OFT-1200X, a 400 °C por 2 horas em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Por outro lado, o material HEO-800 foi calcinado a 800 °C por 3 horas, também em ar, com uma taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹.

Figura 4: Esquema do processo de formação das microesferas de HEO.



Fonte: Adaptado de Gonçalves et al. (2023)

4.3. Preparação dos compósitos fibrosos PAN/ HEO

A preparação dos compósitos fibrosos de PAN contendo micropartículas porosas HEO foi realizada pela técnica de fiação por sopro em solução (SBS), utilizando um aparato experimental desenvolvido especificamente para este fim. A

seguir será apresentado o procedimento de obtenção da dispersão formada por PAN/HEO com diferentes concentrações de HEO.

4.3.1 Preparação das Soluções Poliméricas

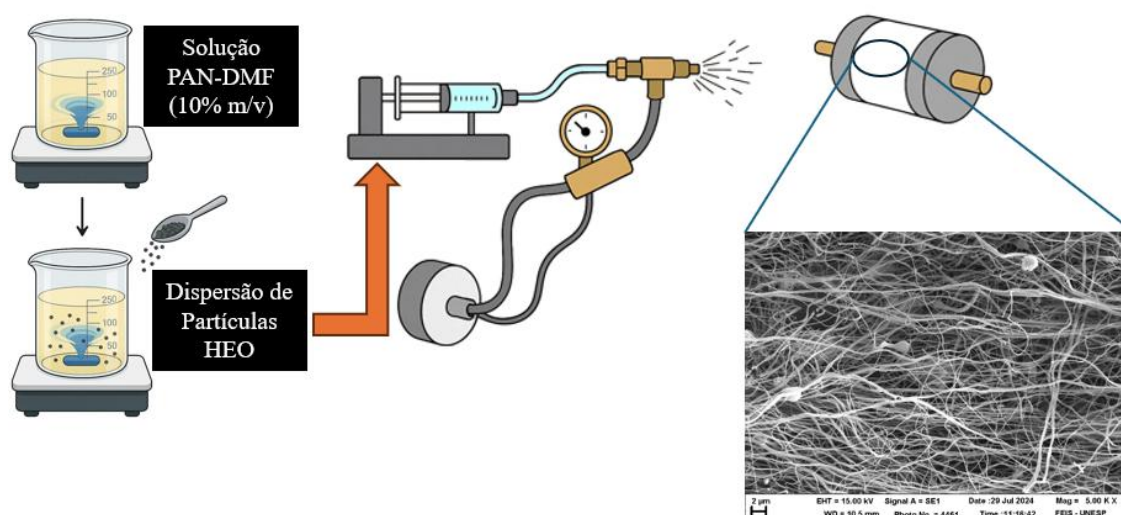
Para a produção dos compósitos fibrosos formado por PAN e HEO foi preparada, primeiramente, dissolvendo a PAN em DMF com concentração de 10% (m/v). Dessa forma, 10 g de PAN foi dissolvido em 100 mL de DMF sob agitação magnética constante a 60°C por 4 horas, até a completa dissolução do polímero. A solução foi então resfriada à temperatura ambiente e mantida sob agitação por mais 12 horas para garantir a homogeneidade. Para a preparação dos compósitos, as micropartículas porosas de HEO foram adicionadas à solução de PAN em diferentes concentrações em massa: 5%, 10% e 15% em relação à massa de PAN. As dispersões foram mantidas sob agitação magnética vigorosa por 2 horas, seguida de sonicação em banho ultrassônico por 30 minutos para garantir a dispersão homogênea das partículas na solução polimérica. Após as misturas de PAN e HEO, três dispersões PAN/HEO foram obtidas nas seguintes proporções para produção dos espécimens fibrosos, sendo elas: 95/5, 90/10 e 85/15.

4.3.2 Fiação por Sopro em Solução (SBS)

A técnica de fiação por sopro em solução (SBS) foi utilizada para a produção dos compósitos fibrosos PAN/HEO. O aparato experimental utilizado consistiu em uma bomba de injeção (KD Scientific, modelo KDS-100), uma seringa de 10 mL equipada com uma agulha de calibre 20G (diâmetro interno de 0,6 mm), um sistema de fornecimento de ar comprimido com controle de pressão e um coletor das fibras PAN/HEO posicionado a uma distância fixa de 25 cm do sistema de injeção. Os parâmetros de processo utilizados foram: Pressão do ar: 40 psi (276 kPa); taxa de injeção da solução 5 mL/h; distância de trabalho (agulha-coletor) de 30 cm;

temperatura ambiente de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$; umidade relativa de $(50 \pm 5)\%$. Nesse sentido, foram produzidas mantas fibrosas de PAN pura e dos compósitos fibrosos de PAN/HEO com 5%, 10% e 15% em massa de partículas de HEO. As mantas foram coletadas em folhas de alumínio e secas em estufa a vácuo a 60°C por 12 horas para garantir a completa remoção do solvente residual. A Figura 5 apresenta um esboço do aparato experimental do processo de obtenção das mantas fibrosas do compósito PAN/HEO usando a técnica SBS.

Figura 5: Esboço do aparato experimental usando a técnica SBS para produção dos compósitos fibrosos PAN/HEO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4. Técnicas de caracterização

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das micropartículas porosas de HEO e dos compósitos fibrosos PAN/HEO foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um MEV da marca Zeiss, modelo EVO LS15. Para a análise das micropartículas de HEO,

uma pequena quantidade de amostra foi dispersa em etanol, depositada sobre um stub de alumínio e seca à temperatura ambiente. Para a análise dos compósitos fibrosos, pequenas seções das mantas foram cortadas e fixadas diretamente sobre stubs de alumínio utilizando fita de carbono dupla face.

Todas as amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono (aproximadamente 10 nm) utilizando um método chamado Sputter Coater. As imagens de MEV foram obtidas em diferentes magnificações (500x, 1.000x, 5.000x e 10.000x) para permitir a análise detalhada da morfologia das partículas e das fibras. O diâmetro médio das fibras foi determinado a partir da medição de pelo menos 100 fibras individuais em diferentes regiões da amostra, utilizando o software ImageJ.

4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para investigar as interações química ou física entre a matriz de PAN e as micropartículas de HEO nos compósitos fibrosos. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70 equipado com um acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por amostra. Para cada composição (PAN pura, HEO puro e compósitos PAN/ HEO com diferentes concentrações de HEO), foram realizadas três medições em diferentes regiões da amostra para garantir a representatividade dos resultados.

Os espectros foram processados utilizando o software OPUS (*Bruker*), incluindo correção de linha de base, normalização e identificação dos picos característicos. A análise dos espectros focou na identificação de possíveis deslocamentos ou alterações na intensidade dos picos característicos da PAN (como o estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ em aproximadamente 2240 cm^{-1}) e do HEO (como as vibrações metal-oxigênio na região de 400-700 cm^{-1}), que poderiam indicar interações entre os componentes do compósito.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A estabilidade térmica e os eventos de degradação térmica dos compósitos fibrosos PAN/HEO com diferentes concentrações mássicas de HEO foram avaliados pela análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG), utilizando um analisador térmico de marca NETZSCH modelo 209.

As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (vazão de 5 mL/min-1) para evitar reações de oxidação, com taxa de aquecimento de 10°C/min⁻¹, para faixa de temperatura de 30°C a 900°C. Para cada análise, foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra em cadinhos de alumina. Foram determinados os parâmetros térmicos partir das curvas TG/DTG, tais como: temperatura de início de degradação (T_{onset}): temperatura de máxima taxa de degradação (T_{max}) e quantidade de Resíduo em 900°C. A análise das curvas TG/DTG focou na avaliação do efeito da concentração de HEO na estabilidade térmica da matriz de PAN e na identificação de possíveis interações sinérgicas entre os componentes durante o processo de degradação térmica.

4.4.4 Espectroscopia de Impedância

As propriedades elétricas dos compósitos fibrosos PAN/HEO foram investigadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância, utilizando um analisador de impedância da marca KEYSIGHT modelo E4990A acoplado a uma interface dielétrica 1296A. Para as medições, as amostras das mantas fibrosas do compósito PAN/HEO foram cortadas no formato retangulares e em ambas as faces foram pintados eletrodos circulares de 10 mm para realizar o contato elétrico. Para as análises de impedância as amostras fibrosas foram colocadas entre dois eletrodos de cobre que forma a porta amostra de duas pontas.

Nesse sentido, as medições foram realizadas à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 100 Hz a 2 MHz. Os dados de impedância foram analisados utilizando o software *Origin*, que permitiu o ajuste dos dados experimentais a modelos

de circuitos equivalentes apropriados para descrever o comportamento elétrico dos compósitos.

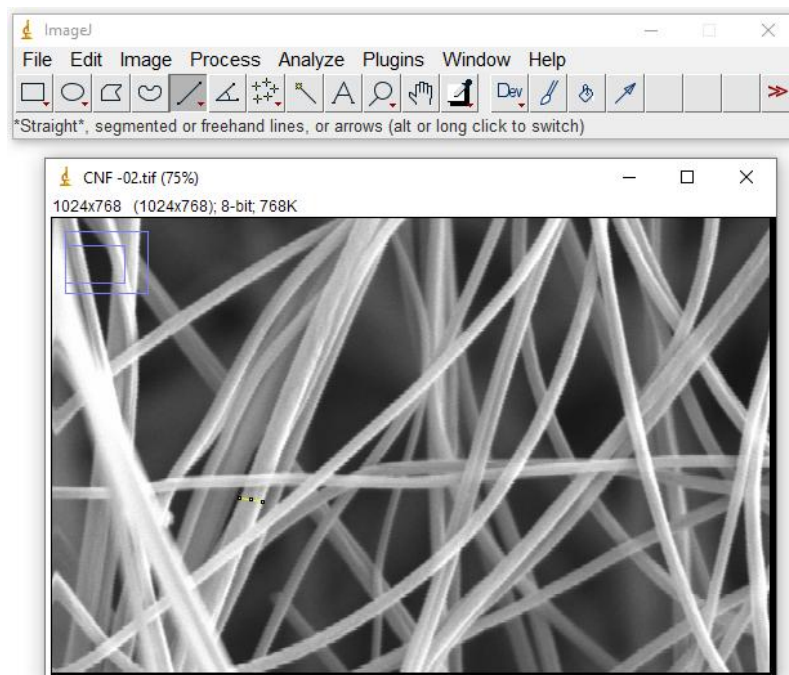
A análise dos resultados focou na avaliação do efeito da concentração de HEO nas propriedades elétricas dos compósitos e na identificação de possíveis limiares de percolação, nos quais a condutividade elétrica apresenta variação significativa devido à formação de caminhos condutores contínuos através da matriz polimérica.

4.4.5 Análise de Distribuição

A distribuição das micropartículas de HEO na matriz fibrosa de PAN foi analisada utilizando técnicas complementares de microscopia e análise de imagens.

Usando as imagens de MEV dos compósitos fibrosos e processadas utilizando o *software ImageJ* (Figura 4) foi possível determinar o diâmetro das fibras. Para realizar a análise estatística foi medido o diâmetro de 100 fibras de forma aleatória para a PAN pura, bem como para os compósitos fibrosos PAN/HEO.

Figura 6: Processamento da imagem do MEV, utilizando software ImageJ



Fonte: Elaborada pelo autor.

Esse tipo de análise é importante principalmente para verificar se o aumento da concentração de HEO na matriz fibrosa PAN influencia no aumento do diâmetro das fibras. Para melhor ilustrar esse tipo de análise e o programa utilizado para medir o diâmetro das fibras, a Figura 6 ilustra a *software ImageJ*.

Resultado de Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica das fibras obtidas por SBS a partir da PAN pura e em compósito PAN/HEO com diferentes concentrações mássica de HEO, foi realizada por meio da análise de MEV. A Figura (7) apresenta as microimagens das amostras fibrosa da PAN pura e dos compósitos PAN/HEO, enquanto a Figura 8 mostra distribuições de diâmetro das fibras obtidas a partir da análise estatística de pelo menos 100 medições individuais de fibras para cada amostra.

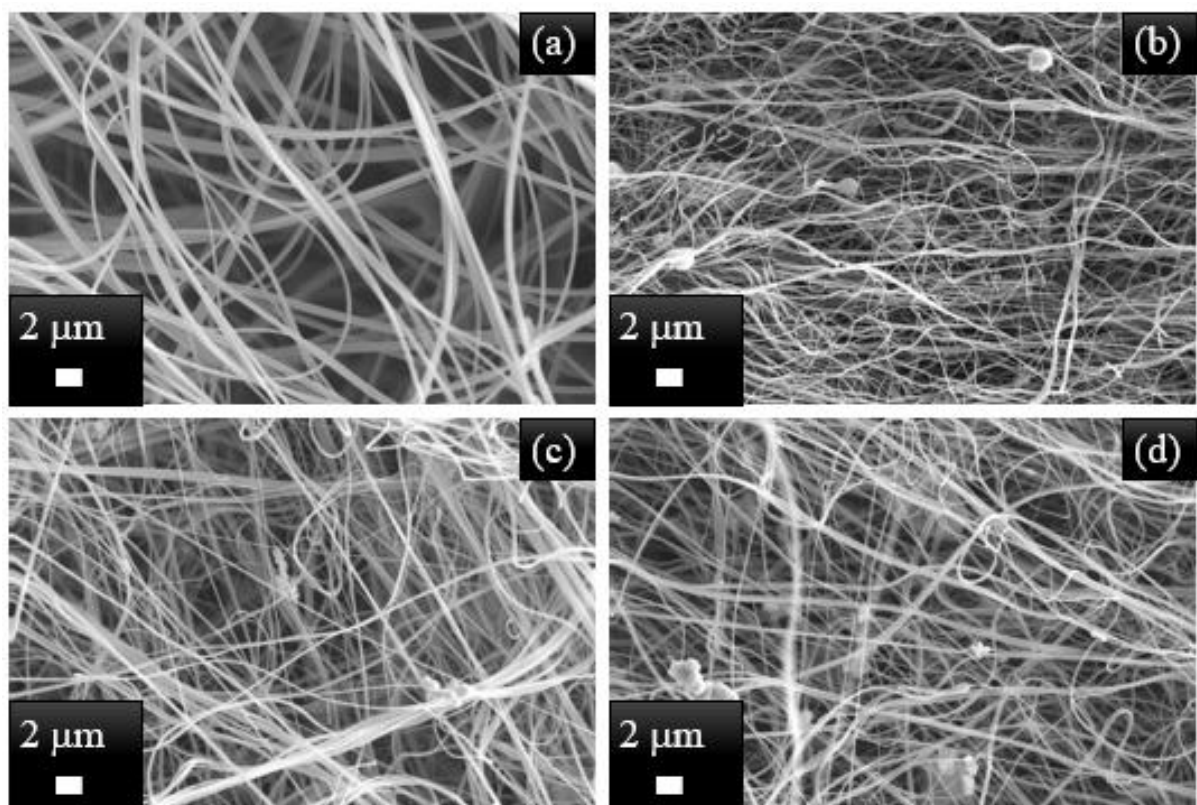
Na Figura (7a) é mostrada a morfologia da amostra fibrosa de PAN pura obtida pela técnica SBS. Como pode ser observado, as fibras de PAN pura apresentaram formato cilíndrico, superfície lisa e boa uniformidade dimensional, evidenciando a estabilidade do processo de fiação por meio da técnica SBS. Além disso, a microimagem apresenta a formação de uma rede fibrosa com orientação aleatória e distribuição espacial tridimensional. A análise estatística dos diâmetros das fibras, ilustrada na Figura (8a) revelou uma distribuição gaussiana estreita, com valor médio de $(11 \pm 5.1) \mu\text{m}$, confirmando o bom controle de processo e a homogeneidade do material fibroso obtido.

No entanto, com a dispersão de 5% em massa de micropartículas de HEO, observou-se a preservação da estrutura fibrosa contínua no compósito PAN/HEO e da morfologia cilíndrica, porém com o surgimento de pequenas irregularidades superficiais e protuberâncias ao longo das fibras, como demonstrado na Figura (7b). Essas características podem ser atribuídas a presença das micropartículas HEO incorporadas ou parcialmente expostas na superfície das fibras, isso é um indicativo da boa dispersão nesta concentração. Já o diâmetro médio das fibras aumentou ligeiramente seu valor para $(8.4 \pm 3.8) \mu\text{m}$, mantendo uma distribuição ainda relativamente estreita como apresentado na Figura (8b), o que demonstra que, até a concentração de 5%, as partículas de HEO foram bem integradas à matriz polimérica fibrosa sem comprometer significativamente a morfologia final do compósito.

Por outro lado, a adição de 10% em massa de HEO resultou em mudanças

mais evidentes na morfologia das fibras como evidenciado na Figura (7c). Como pode ser observado, mesmo com adição de 10% de HEO, compósito PAN/HEO manteve a estrutura fibrosa tridimensional, mas as fibras apresentaram superfície mais rugosa e heterogênea, com maior número de pontos/defeitos e variações dimensionais ao longo de seu comprimento. Também pode ser constatado na Figura (8c) que o diâmetro médio aumentou para $(11.9 \pm 5.8) \mu\text{m}$, revelando um alargamento significativo da curva, com presença de fibras tanto mais finas quanto mais espessas. Esse comportamento sugere a formação de aglomerados de HEO, que podem ter ocorrido devido à dispersão limitada das partículas na solução polimérica PAN-DMF, interferindo na estabilidade do jato durante a fiação e por sua vez na formação das fibras de PAN.

Figura 7: Análise de MEV (a) da amostra fibrosa da PAN pura e dos compósitos fibrosa PAN/HEO nas concentrações mássicas de HEO de (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%.

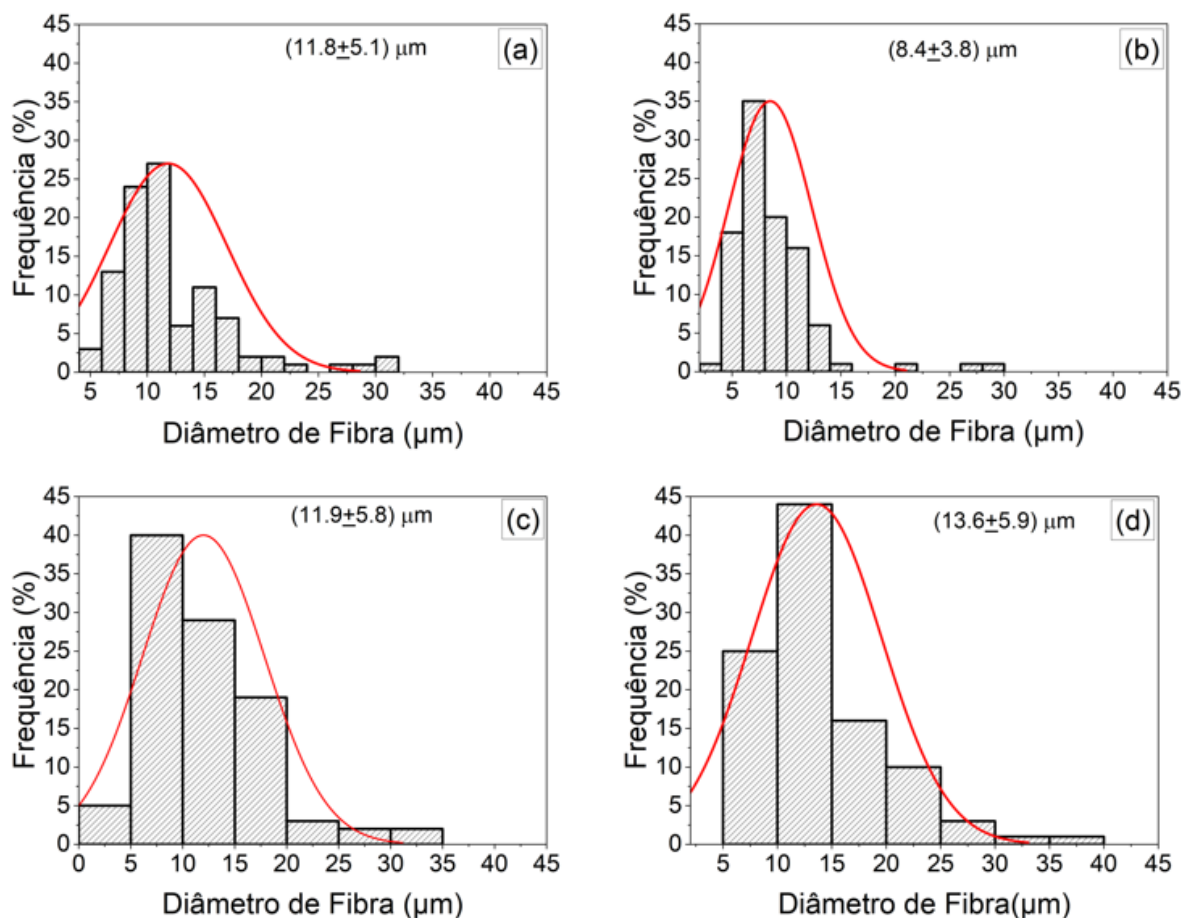


Fonte: Elaborada pelo autor.

Esse comportamento torna-se ainda mais evidente na amostra do compósito fibroso PAN/HEO com 15% em massa de HEO. Como observado na Figura (7d) as

fibras no compósito PAN/HEO com 15% de HEO apresentaram maior grau de irregularidade na morfologia, com aumento da rugosidade das superfícies das fibras, variação acentuada de diâmetro e presença visível de aglomerados de micropartículas de HEO. Na Figura (7d), também é possível observar a formação de fibras achatadas ou deformadas, provavelmente causadas pela obstrução parcial do bico de fiação ou pela instabilidade do jato durante o processo de fiação. A amostra fibrosa do compósito PAN/HEO com 15% de HEO apresentou maior diâmetro médio, cujo valor foi de $(13.6 \pm 5.9) \mu\text{m}$, com distribuição ampla (Figura 8d), chegando a valores entre 7 e $30 \mu\text{m}$, o que representa uma perda de uniformidade significativa.

Figura 8: Avaliação da distribuição de diâmetro (a) da amostra fibrosa da PAN pura e dos compósitos fibrosa PAN/HEO nas concentrações mássicas de HEO de (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A tendência de aumento do diâmetro médio das fibras de PAN com o aumento da concentração de partículas de HEO pode ser atribuída a diversos fatores. Primeiramente, a presença das micropartículas tende a aumentar a viscosidade da solução polimérica, dificultando o estiramento das fibras durante o processo de fiação. Além disso, a dispersão inadequada das partículas contribui para a formação de aglomerados que, ao serem incorporados às fibras, geram pontos de defeitos e descontinuidade. A incompatibilidade entre o tamanho das partículas e o diâmetro médio das fibras também pode contribuir para a formação de estruturas deformadas, uma vez que partículas maiores ou mal dispersas atuam como centros de instabilidade no jato de fiação.

De modo geral, os resultados indicam que a técnica SBS é adequada para produção dos compósitos com morfologia fibrosa PAN/HEO, porém para a incorporação de micropartículas de HEO até concentrações de aproximadamente 5% em massa, com o objetivo de manter a regularidade e a integridade estrutural das fibras. Acima desse valor, como discutido, torna-se evidente a necessidade de aprimoramentos na formulação da solução ou na técnica de dispersão das partículas. Estratégias como a funcionalização superficial das partículas, o uso de dispersantes compatíveis ou a aplicação de tratamentos ultrassônicos mais intensos poderiam contribuir para uma distribuição mais homogênea das partículas e, consequentemente, uma melhora na qualidade morfológica das fibras obtidas.

Resultado parecidos aos observado no presente trabalho foram observados no estudo conduzido por Mohammadpour e Rafizadeh (2014), no qual obtiveram nanofibras de PAN contendo 0,5 a 3,5% em massa de nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) pela técnica de eletrofiação. De acordo com as análises de MEV os autores observaram que a adição de MWCNTs aumentou o diâmetro médio das fibras (MOHAMMADPOUR; RAFIZADEH, 2014). Esse aumento foi atribuído à elevação da viscosidade da solução polimérica (usada no processo de eletrofiação) à medida que a quantidade de MWCNT foi aumentada, ou seja, dificultando o estiramento do jato durante o processo de fiação. Sadeghi et al. (2021) realizaram um estudo com fibras de PAN com diferentes concentrações mássica de ácido bórico (BA). De acordo com as análises de MEV, as fibras puras apresentaram diâmetro médio de 259 ± 64 nm, enquanto as amostras com 10% a 50% em massa de BA variaram aproximadamente de 375 nm a 618 nm, respectivamente. O aumento

do diâmetro foi atribuído ao aumento da viscosidade da solução com o aumento da dispersão de BA na solução polimérica que dificulta o estiramento do jato durante a eletrofiação (SADEGHI *et al.*, 2021).

Por fim, Polat et al. (2019) com foco em aplicações de filtração de ar, fibras de poliamida 6 (PA6) foram produzidas via SBS com a adição de micropartículas de vidro. Os autores observaram que a dispersão de 5% em massa de micropartículas de vidro não alterou significativamente a morfologia das fibras, mas resultou em uma redução da densidade da malha fibrosa, melhorando a permeabilidade ao ar. Já a distribuição de diâmetros manteve-se relativamente estreita, indicando uma boa dispersão das partículas na solução (POLAT *et al.*, 2021).

Nesse sentido, a comparação entre diferentes estudos evidencia que a incorporação de micropartículas em soluções de PAN tende a aumentar o diâmetro médio das fibras e a ampliar a distribuição de tamanhos, especialmente em concentrações mais elevadas. Esses efeitos são atribuídos principalmente ao aumento da viscosidade da solução e à formação de aglomerados de partículas, que dificultam o estiramento do jato durante a fiação. Portanto, para obter fibras com diâmetros uniformes e superfícies lisas, é essencial otimizar a concentração de partículas e garantir uma dispersão homogênea na solução polimérica.

5.2. Análise espectroscópica por FTIR

A espectroscopia de FTIR foi empregada com o objetivo de investigar possíveis interações químicas e físicas entre a matriz polimérica fibrosa de PAN com as micropartículas de HEO incorporadas em diferentes proporções mássicas obtidos via a técnica SBS. A Figura 9 apresenta os espectros FTIR da amostra fibrosa da PAN pura e dos compósitos fibrosos PAN/HEO contendo 5%, 10% e 15% em massa de HEO. Já a Tabela 1 apresenta as atribuições das principais bandas de FTIR da PAN e das partículas de HEO encontradas nos espectros de compósitos fibrosos.

Como pode ser observado na Figura 9 o espectro da PAN pura apresenta as bandas típicas e característica da sua estrutura química, com destaque para a banda de estiramento C–H dos grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) na região de aproximadamente

2940 cm^{-1} e a banda de estiramento nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$) em torno de 2240 cm^{-1} , que se destaca por sua intensidade e nitidez. Esta última é considerada uma assinatura espectral da PAN e, portanto, um ponto focal para análise comparativa nos compósitos. Além disso, bandas correspondentes à deformação angular de CH_2 ($\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$), deformação de C-H ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) e estiramento das ligações C-C ($\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$) também estão presentes, denotando a integridade estrutural da matriz polimérica após o processo de fiação por SBS (ZOLI *et al.*, 2023).

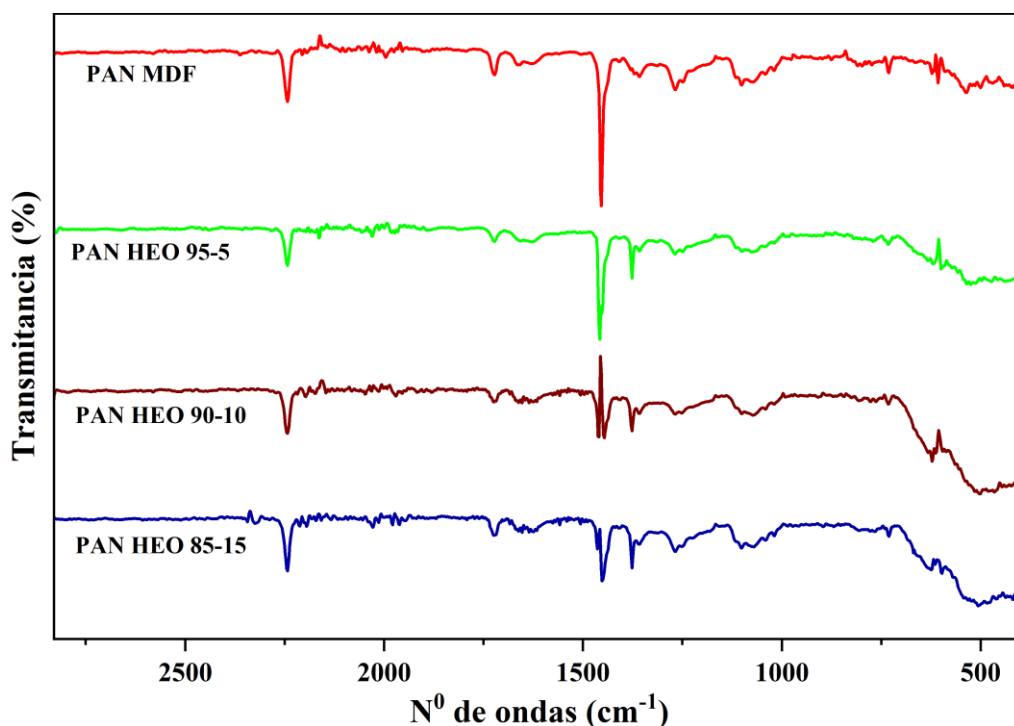
Nos espectros dos compósitos PAN/HEO, é possível observar de maneira clara a manutenção das bandas características da PAN, indicando que o processo de incorporação das micropartículas de HEO não resultou em alterações químicas significativas na estrutura principal do polímero. No entanto, ao analisar mais detalhadamente as regiões de interesse, torna-se evidente a influência da adição de HEO sobre certos aspectos vibracionais (YOU *et al.*, 2019).

Com o aumento da concentração de HEO nos compósitos, observa-se uma intensificação progressiva das bandas situadas na região de 400 a 700 cm^{-1} . Essa faixa espectral é atribuída às vibrações metal-oxigênio (M-O), comuns em óxidos metálicos e, neste caso, relacionadas à complexa composição multielementar do HEO. Tal comportamento confirma a presença e incorporação bem-sucedida das partículas de óxido na matriz fibrosa. A elevação da intensidade dessas bandas nos compósitos PAN HEO 90-10 e, de forma mais acentuada, no PAN HEO 85-15, é coerente com a maior fração mássica de HEO utilizada, sugerindo que a técnica SBS permitiu uma incorporação proporcional dos aditivos inorgânicos (KARMAOUI *et al.*, 2018).

Outro aspecto relevante evidenciado nos espectros diz respeito ao comportamento da banda de estiramento do grupo nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$). Comparando os compósitos com o PAN puro, nota-se um pequeno deslocamento desta banda para frequências ligeiramente inferiores, da ordem de 2240 cm^{-1} para cerca de 2238 cm^{-1} (PAN HEO 95-5) e até 2235 cm^{-1} (PAN HEO 85-15). Esse deslocamento, embora sutil, pode ser interpretado como um indício da ocorrência de interações físicas entre os grupos nitrila da PAN e as superfícies metálicas do HEO. Tais interações podem ocorrer por meio de forças dipolo-dipolo ou coordenação fraca entre o átomo de nitrogênio do grupo nitrila e os cátions metálicos presentes na superfície das partículas de HEO. A tendência crescente desse deslocamento com o aumento da quantidade

de HEO reforça essa hipótese, indicando que há uma maior probabilidade de contato entre os grupos nitrila e a superfície do óxido à medida que se eleva a concentração de partículas no compósito (ZOLI *et al.*, 2023).

Figura 9: Espectros de FTIR (a) da amostra fibrosa da PAN pura e dos compósitos fibrosa PAN/HEO nas concentrações mássicas de HEO de (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além do deslocamento, também se verifica um alargamento da banda de $C\equiv N$ nos espectros dos compósitos em relação ao da PAN pura. Esse alargamento espectral sugere uma heterogeneidade no ambiente químico dos grupos nitrila, implicando que parte desses grupos se encontra em interação direta com as superfícies do HEO, enquanto outra permanece em sua configuração livre. Essa diversidade de ambientes locais pode estar associada à distribuição das partículas dentro da matriz, que, embora aparentemente homogênea à escala macroscópica, pode apresentar regiões de maior ou menor densidade de contato entre matriz e reforço.

Por fim, é importante ressaltar que não foram observadas novas bandas nos espectros dos compósitos que pudessem ser atribuídas a produtos de reação entre PAN e HEO. Essa ausência corrobora a conclusão de que a interação entre os dois

componentes é predominantemente física, não havendo formação de novas ligações químicas covalentes durante o processamento. Do ponto de vista da aplicação, essa característica é desejável em determinadas situações, pois preserva as propriedades fundamentais dos constituintes, permitindo que os efeitos sinérgicos se manifestem por meio de interações de superfície e não por modificação química irreversível da matriz.

Tabela 1: Atribuição das principais bandas de FTIR da PAN e das partículas de HEO encontradas nas amostras do compósito fibroso com diferentes concentrações mássicas de HEO.

Nº de ondas (cm ⁻¹)	Atribuição vibracional	Componente associado	Referências
~3400	Estiramento O–H (água adsorvida)	HEO	(KITADAI <i>et al.</i> , 2014)
~2940	Estiramento C–H (grupos CH ₂)	PAN	(ZOLI <i>et al.</i> , 2023)
~2240 → 2235–2238	Estiramento C≡N (grupos nitrila)	PAN	(RUHLAND <i>et al.</i> , 2017)
~1630	Deformação angular H–O–H (água adsorvida)	HEO	(ZOU <i>et al.</i> , 2012)
~1450	Deformação angular CH ₂	PAN	(ANDRADE <i>et al.</i> , 2025)
~1350	Deformação angular C–H	PAN	(ZOLI <i>et al.</i> , 2023)
~1070	Estiramento C–C	PAN	(ZOLI <i>et al.</i> , 2023)
400–700	Estiramento metal–oxigênio (M–O)	HEO	(KARMAOUI <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em suma, a análise FTIR permitiu elucidar a natureza das interações entre PAN e HEO nos compósitos preparados por SBS. Os resultados indicam que as micropartículas de HEO foram eficientemente incorporadas à matriz polimérica e que, embora não haja reação química entre os componentes, ocorrem interações físico-

químicas que podem ter impactos importantes nas propriedades finais do material. Essas interações, associadas a alterações sutis nas bandas vibracionais da PAN, abrem caminho para investigações mais aprofundadas sobre a influência dessas interações nas propriedades mecânicas, térmicas e eletroquímicas dos compósitos desenvolvidos.

Estudos conduzido por Yar et al. (2017) demonstram que a incorporação de nanopartículas de TiO_2 e ZnO em fibras de PAN não resulta em deslocamentos notáveis nas bandas características do PAN. Mesmo que as intensidades das bandas diminuam ligeiramente, porém suas posições permaneceram na mesma posição no espectro de FTIR, tal comportamento é um indicativo de que as interações que ocorrem entre a matriz PAN e as micropartículas são de característica física, isto é, com adsorção superficial ou interações de van der Waals (YAR *et al.*, 2017).

5.3. Análise térmica

A avaliação da estabilidade térmica dos compósitos fibrosos à base de PAN incorporados com micropartículas de HEO foi realizada por meio de análises termogravimétrica (TG) e de sua derivada de primeira ordem (DTG). As curvas obtidas, apresentadas na Figura 10, representam a resposta térmica da PAN pura e dos compósitos PAN/HEO com diferentes concentrações de partículas inorgânicas (5%, 10% e 15% em massa) ao longo do aquecimento de 25 a 1000 °C sob atmosfera de nitrogênio.

A curva TG da PAN pura, ilustrada na Figura (10a), exibiu o perfil térmico com três estágios bem definidos de degradação térmica. O primeiro evento de perda de massa, ocorre entre 25°C e 150°C, que corresponde a uma pequena perda de massa (~2%), associada principalmente à evaporação de umidade e resíduos de solvente retidos nas fibras após a etapa de fiação por SBS. A presença desse estágio, embora discreta, é indicativa da natureza higroscópica da PAN e da possível retenção de traços do solvente DMF utilizado na preparação (LAK *et al.*, 2022).

O segundo evento de perda de massa pode ser observado, entre 250°C e 350°C e está relacionado ao processo de ciclização intramolecular dos grupos nitrila

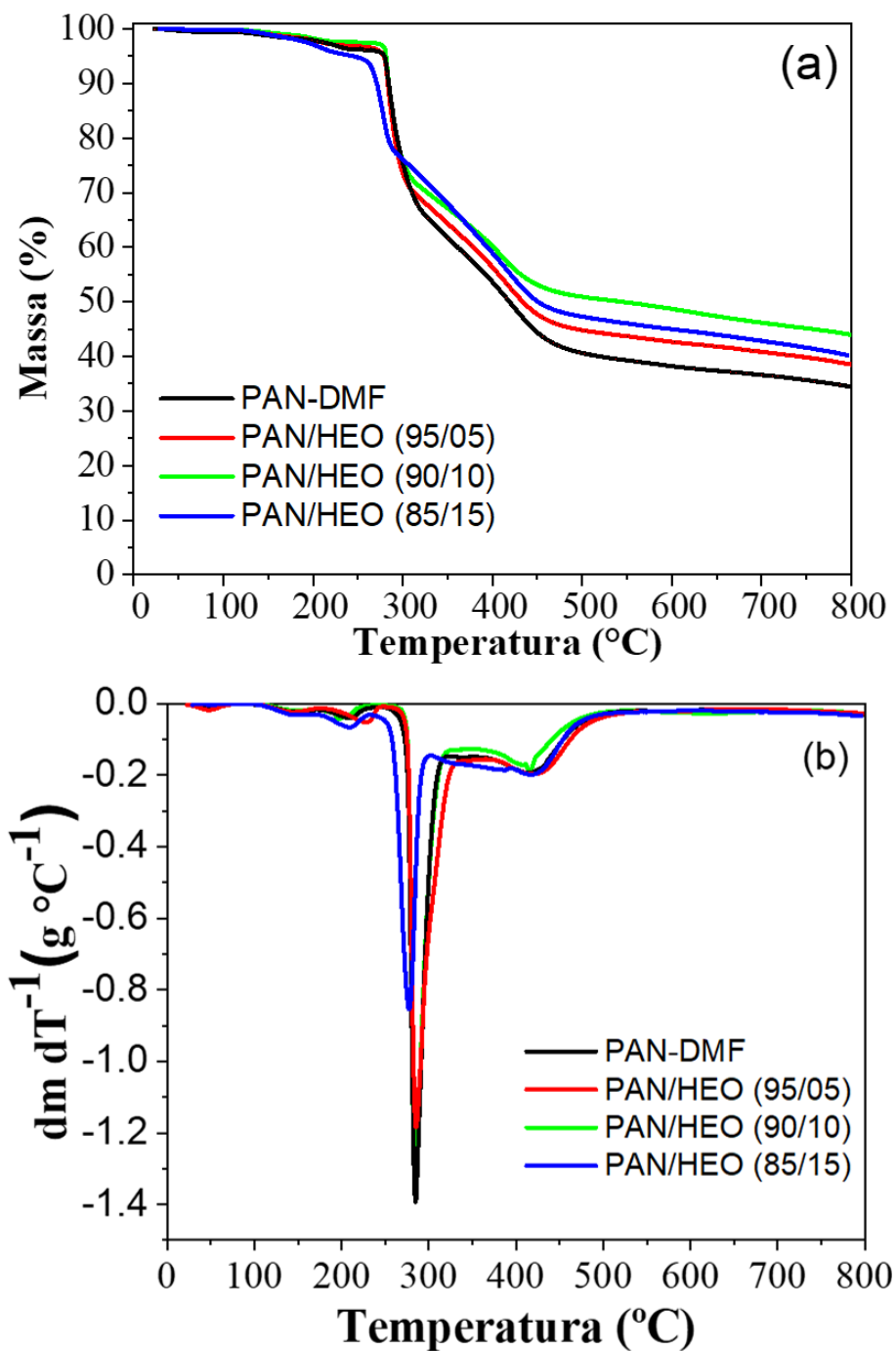
(-C≡N) presentes na estrutura da PAN (LI *et al.*, 2013). Esse processo leva à formação de anéis heterocíclicos conjugados, etapa crucial para a estabilização térmica da PAN antes da conversão em carbono. Este estágio resultou em uma perda de massa de cerca de 30% e apresentou um pico intenso na curva DTG em torno de 300 °C, evidenciando ser a etapa de degradação predominante (SURIANARAYANAN *et al.*, 1998).

Por fim, o terceiro evento de perda de massa pode ser observado entre as temperaturas de 350 °C e 500 °C, no qual pode ser atribuída à desidrogenação e à condensação das estruturas aromáticas formadas anteriormente. Esse processo libera produtos voláteis e conduz à formação de uma estrutura carbonosa mais densa, culminando em nova perda de massa (~20%) e um segundo pico, menos intenso, na curva DTG, por volta de 450 °C (STRAUS; MADORSKY, 1958).

Na Figura (10) também são apresentadas as curvas de TG/DTG das amostras do compósito fibroso PAN/HEO com diferentes concentrações mássicas de HEO. Quando se compara o perfil térmico das amostras do compósito PAN/HEO com a PAN pura, observa-se que as curvas TG e DTG mantêm o mesmo perfil térmico de degradação, com poucas mudanças nos parâmetros térmicos e na massa residual final, como apresentado na Tabela 2. Por exemplo, com o aumento da concentração de micropartículas de HEO (5%, 10% e 15%), o início do segundo estágio de degradação térmica, ou seja, segundo maior pico da curva de DTG (Figura (10b)) dos compósitos fibrosos foi progressivamente deslocado para temperaturas mais elevadas. Este comportamento pode estar relacionado com regiões da PAN que se degradam em temperaturas maiores devido à presença das HEO, que atuam como uma barreira térmica dessas regiões menos acessíveis ao calor.

Por outro lado, ao observar a temperatura de degradação de máxima (T_{max}), constata-se que houve um deslocamento para temperaturas menores para a amostra do compósito fibroso PAN/HEO com 15% de HEO. Este deslocamento pode estar relacionado com efeito plastificante devido à presença das micropartículas de HEO, bem como devido a maior quantidade de micropartículas de HEO as cadeias poliméricas da PAN ficarem mais acessíveis ao calor de modo a se decompor em temperatura menores (FARRAG *et al.*, 2022).

Figura 10: Análise termogravimétrica das amostras de PAN pura e dos compósitos fibrosos PAN/HEO com diferentes concentrações mássicas de HEO: (a) TG e (b) DTG



Fonte: Elaborada pelo autor.

O resíduo final das amostras do compósito fibroso PAN/HEO também foi reduzido com o aumento da fração inorgânica. Este resultado já era esperado, uma vez que as partículas de HEO não sofrem decomposição térmica na faixa de temperatura estudada e, portanto, permanecem como resíduo sólido. Em comparação

a amostra de PAN pura, todos os compósitos fibrosos PAN/HEO apresentaram maiores valores de resíduo em 800°C, que superou os valores teóricos estimados com base apenas na concentração de HEO incorporada.

É importante destacar que a análise DTG também revelou alterações no perfil de decomposição dos compósitos fibrosos, como apresentado na Figura (10b). Observa-se um alargamento dos picos de degradação e uma pequena diminuição na intensidade dos mesmos, o que pode ser interpretado como evidência de um ambiente químico mais heterogêneo e da dispersão das partículas de HEO na matriz, interferindo na degradação térmica local das cadeias poliméricas (DANG *et al.*, 2020).

Portanto, os dados apresentados na Figura 10 indicam que a incorporação das micropartículas de HEO tem efeito positivo na estabilidade térmica dos compósitos fibrosos de PAN, além de influenciar nos mecanismos de degradação térmica do polímero. A combinação desses efeitos torna esses compósitos potenciais candidatos para aplicações em que a estabilidade térmica e o rendimento carbonoso são requisitos fundamentais, como na preparação de fibras precursoras para carbono ou para dispositivos eletroquímicos de alto desempenho.

Tabela 2: Parâmetros térmicos da PAN pura e dos compósitos PAN/HEO determinados por TG/DTG.

Amostra	T_0 (°C)	T_{max} (°C)	Resíduo (%)
PAN pura	250	302	33
PAN/HEO 5%	257	312	38
PAN/HEO 10%	257	297	44
PAN/HEO 15%	243	315	40

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os parâmetros térmicos das amostras dos compósitos fibrosos PAN/HEO e retirado das curvas TG/DTG são apresentadas na Tabela 2. Na Tabela 2 são apresentados os valores da temperatura de início do evento principal (T_{0nsEt}) e pode ser observado que houve um deslocamento para mais altas temperaturas com o incremento na concentração de HEO, com exceção da amostra com 15% de HEO. A mesma tendência foi observada para a temperatura de máxima taxa de degradação (T_{max}) do evento principal (pico mais intenso na curva DTG) à medida que a

concentração de HEO foi aumentada. Pode ser observado um deslocamento do pico para 302°C quando 15% de HEO foi dispensado no compósito fibroso PAN/HEO em comparação a PAN pura (315°C).

5.4. Análise de espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica poderosa e não destrutiva, amplamente utilizada para investigar as propriedades elétricas e dielétricas de materiais, incluindo compósitos poliméricos. Sua capacidade de avaliar a resposta do material a um sinal elétrico senoidal em uma ampla faixa de frequências com a finalidade de avaliar diferentes propriedades elétricas que ocorrem no sistema, como processos de condução elétrica, efeitos de polarização, propriedades dielétricas etc. Dessa forma, a análise dos espectros de impedância fornece informações valiosas sobre a resistência, capacitância e outros parâmetros elétricos que governam o comportamento do material sob um campo elétrico alternado.

Os dados mais comuns obtido pela análise de EI são frequentemente visualizados através de diagramas de Nyquist, onde a parte imaginária (Z'') da impedância é plotada em função da parte real (Z'). Nesses diagramas, diferentes processos elétricos se manifestam como arcos semicirculares ou outras características em distintas faixas de frequência. Um semicírculo, por exemplo, é tipicamente associado a um processo de relaxação que pode ser modelado por um circuito RC paralelo, representando a combinação de uma resistência (R) e uma capacitância (C) associadas a um componente específico do sistema, como o volume do material (bulk) ou uma interface. A análise da forma, tamanho e posição desses arcos permite quantificar as propriedades elétricas associadas a cada processo (JACKSON; PONGDEE, 2019).

A Figura 11 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras de PAN pura e dos compósitos PAN/HEO contendo 5%, 10% e 15% de HEO em massa. Esses gráficos são importantes porque nos permitem entender o comportamento elétrico das amostras, principalmente no que diz respeito à resistência e à condução

de carga dentro do material.

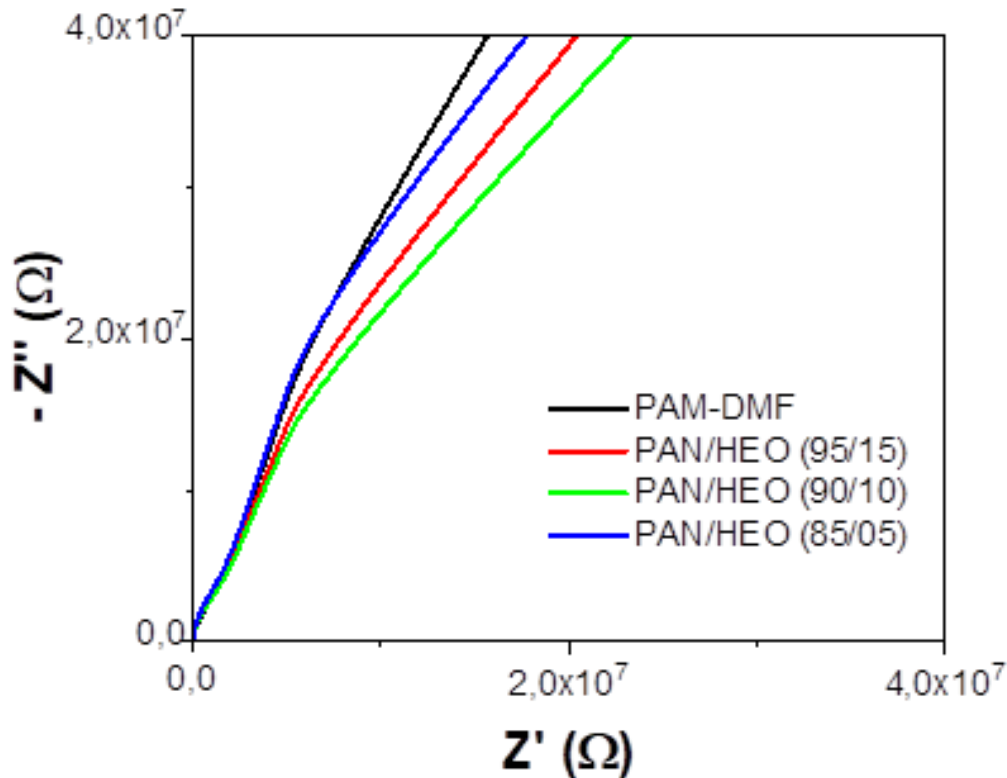
Ao observar os dados, nota-se que todas as curvas seguem uma tendência crescente característica, mas existem diferenças entre elas. A amostra de PAN pura (linha preta) apresenta uma resistência elétrica maior em comparação com os compósitos PAN/HEO, o que já era esperado, já que a matriz de PAN por si só possui caráter isolante. Quando começamos a adicionar as micropartículas de HEO, podemos ver que há uma redução progressiva na resistência elétrica das amostras, principalmente quando as concentrações alcançam 10% e 15% de HEO.

Essa redução de resistência pode ser explicada pela presença das micropartículas de HEO, que agem como pontos condutores dentro da matriz polimérica. Ou seja, mesmo que a PAN não seja um bom condutor, a adição de partículas altamente condutoras permite a formação de caminhos elétricos (ou redes condutoras) que facilitam a passagem de corrente pelo material. Vale destacar que a curva verde (PAN/HEO 10%) apresenta a menor resistência elétrica, o que sugere que, nesse ponto, a rede condutora formada pelas partículas foi mais eficiente do que na amostra com 15%. Isso pode ser consequência de efeitos como aglomeração excessiva de partículas na amostra com maior concentração, que acaba atrapalhando ao invés de ajudar na condução elétrica.

É importante mencionar que, embora tenhamos identificado tendências claras, a interpretação desses dados ainda exige mais estudos detalhados, especialmente para entender os mecanismos de condução e o papel das interfaces entre matriz e partículas. Dessa forma, esses resultados abrem portas para continuar investigando, seja otimizando as concentrações de HEO, seja explorando diferentes tipos de partículas para melhorar ainda mais as propriedades elétricas desses compósitos.

Nesse sentido, os diagramas de Nyquist mostram que a adição de HEO melhora significativamente a condutividade elétrica dos compósitos PAN/HEO, sendo que a concentração de 10% apresentou o melhor desempenho elétrico. Esses resultados são promissores e indicam que, com os ajustes certos, esses materiais podem ter aplicações interessantes em dispositivos eletroquímicos e sistemas de armazenamento de energia.

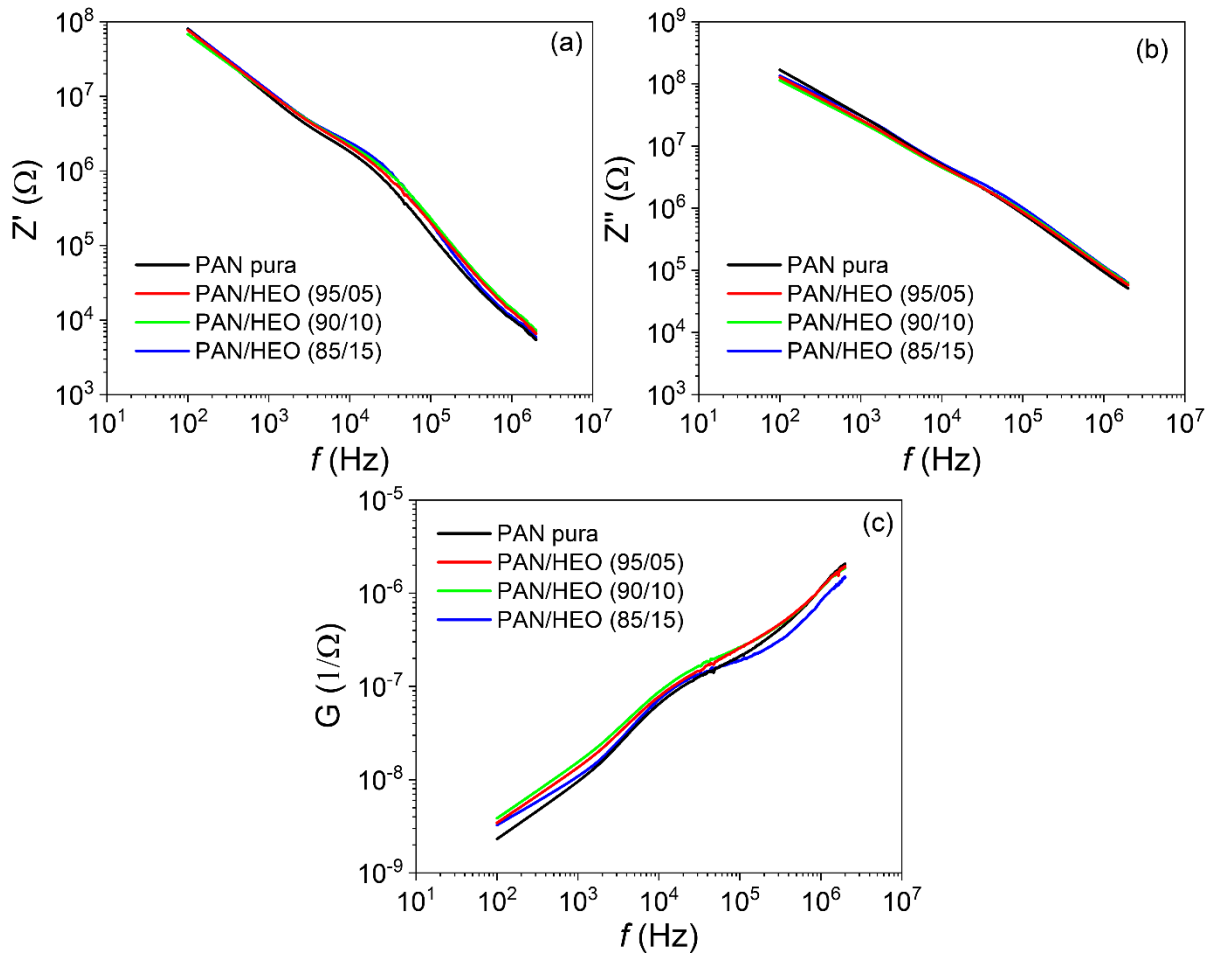
Figura 11: Diagramas de Nyquist da parte imaginária Z'' em função da parte real Z' do complexo de impedância Z^* para a amostra fibrosa da PAN pura e das amostras do compósito fibroso PAN/HEO com diferentes concentrações de HEO



Fonte: Elaborado pelo autor.

A incorporação de cargas condutoras ou semicondutoras em uma matriz polimérica isolante é uma estratégia comum para modular as propriedades elétricas de compósitos. Estudos demonstram que a adição de óxidos metálicos ou outras partículas pode criar caminhos preferenciais para a condução de cargas ou alterar a polarizabilidade do meio, resultando em mudanças significativas nos espectros de impedância. Frequentemente, observa-se uma diminuição no diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist com o aumento da concentração da carga, refletindo uma redução na resistência elétrica total do compósito (BOARETTO, 2023).

Figura 12: Variações da impedância em função da frequência para as amostras de PAN pura e compósitos fibrosos PAN/HEO com diferentes concentrações mássicas de óxidos de alta entropia (HEO): (a) Parte real da impedância Z' ; (b) Parte Imaginária Z'' ; (c) Condutância G .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura (12) apresenta os gráficos da (a) parte real ($Z'(f)$) e (b) parte imaginária ($Z''(f)$) da impedância complexa em função da frequência, bem como (c) a condutância ($G(f)$) em função da frequência, para os compósitos fibrosos PAN/HEO obtidos pelo método Solution Blow Spinning (SBS), considerando diferentes concentrações mássicas de HEO (5%, 10% e 15%).

Analisando o gráfico da $Z'(f)$ em função da frequência, (Figura (12a)), observa-se que, para todas as amostras do compósito fibroso PAN/HEO, o valor de $Z'(f)$ diminui com o aumento da frequência, comportamento típico de materiais dielétricos. Em baixas frequências o comportamento de $Z'(f)$ é mais elevada devido ao acúmulo de

cargas espaciais na interface entre matriz polimérica fibrosa PAN e partículas de HEO, resultando em maiores resistências à condução elétrica. À medida que a frequência aumenta, os dipolos presentes no sistema não conseguem mais acompanhar a alternância do campo elétrico aplicado, levando a uma redução de $Z'(f)$ e devido ao aumento da mobilidade de portadores de cargas que ficam retido em regiões menores e com menores barreiras de potenciais (COSTA *et al.*, 2020; MALMONGE *et al.*, 2009; REBEQUE *et al.*, 2019).

Um detalhe interessante é que, com o aumento da concentração de HEO, os valores de $Z'(f)$ tendem a diminuir em toda a faixa de frequências, indicando que a presença das micropartículas de óxidos de alta entropia promove um aumento na condutividade do compósito. Esse resultado pode ser interpretado como um indício de que as partículas de HEO, sendo materiais inorgânicos potencialmente condutivos ou semicondutores, criam regiões mais condutoras do que a matriz PAN, no qual os portadores de carga se deslocam com menor resistência e por sua vez caminho com barreiras de potencial menores.

Já o comportamento de $Z''(f)$ em função da frequência, apresentado na Figura (12b), que representa a dissipação de energia dos portadores de carga sob a ação do campo elétrico ac (COSTA *et al.*, 2020). Nota-se que à medida que a frequência aumenta os valores de $Z''(f)$ para todas as amostras do compósito fibroso PAN/HEO decresce. Esse comportamento está relacionado com portadores de carga que deixam de acompanhar o campo elétrico à medida que a frequência aumenta devido a perda de energia decorrente ao atrito entre o portador de carga com matriz polimérica (COSTA *et al.*, 2020; MALMONGE *et al.*, 2009; REBEQUE *et al.*, 2019).

A Figura (12c) complementa essa análise das propriedades elétricas do compósito PAN/HEO, apresentando o comportamento de $G(f)$ em função da frequência. Observa-se que, para todas as composições, a condutância aumenta com a frequência, comportamento típico de materiais semicondutores ou isolantes como os compósitos com matriz polimérica. Como pode ser observado, o comportamento de $G(f)$ em função da frequência é oposto ao comportamento observado para $Z'(f)$, isso é um indicativo que todas as amostras do compósito PAN/HEO tornam mais condutor à medida que a frequência do campo elétrico aumenta. Além disso, à medida que a concentração de HEO aumenta, a condutância também se eleva em comparação a PAN pura, principalmente para a região de baixa frequência, reforçando

a ideia de que as micropartículas atuam como facilitadoras no transporte de carga através da matriz fibrosa de PAN (COSTA *et al.*, 2020; MALMONGE *et al.*, 2009; REBEQUE *et al.*, 2019). Esse aumento de condutância pode estar associado não apenas à natureza eletricamente ativa do HEO, mas também à formação de interfaces adicionais no material, que favorecem a polarização interfacial e aumentam a densidade efetiva de portadores de carga.

De forma geral, os resultados obtidos a partir das análises de impedância e condutância fornecem evidências importantes sobre os efeitos da incorporação das micropartículas de HEO nos compósitos fibrosos de PAN. Além de alterar as propriedades térmicas e estruturais, como visto nas análises anteriores (FTIR e TG/DTG), o HEO também modifica significativamente as propriedades elétricas do sistema, potencializando suas aplicações em dispositivos eletroquímicos, sensores ou membranas condutoras.

5.5. Implicações para aplicações potenciais

Os resultados obtidos neste trabalho, particularmente a fabricação bem-sucedida de compósitos fibrosos de PAN contendo micropartículas de HEO através da técnica SBS e a subsequente caracterização morfológica, estrutural, térmica e elétrica, abrem um leque de possibilidades para aplicações tecnológicas. A combinação das propriedades intrínsecas da matriz polimérica de PAN, como flexibilidade e processabilidade em fibras, com as características potencialmente multifuncionais das partículas de HEO, juntamente com a morfologia fibrosa de alta área superficial, sugere que esses materiais compósitos podem ser explorados em diversos campos onde materiais avançados são necessários (WEISENBERGER *et al.*, 2003).

As fibras e nanofibras poliméricas, especialmente as produzidas por técnicas como eletrofiação e SBS, são amplamente reconhecidas por seu potencial em aplicações que se beneficiam de alta área superficial específica, alguns com porosidade interconectada e funcionalidade ajustável. Campos como filtração de ar e líquidos, engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos, catálise

heterogênea e desenvolvimento de sensores têm explorado extensivamente essas estruturas fibrosas. A incorporação de nanopartículas ou micropartículas funcionais na matriz fibrosa expande ainda mais essas possibilidades, criando compósitos com propriedades sinérgicas (XUE *et al.*, 2019).

Considerando a morfologia observada neste estudo, as mantas fibrosas de PAN/HEO apresentam uma estrutura tridimensional porosa inerente à deposição das fibras via SBS. Essa alta área superficial, combinada com a presença das partículas de HEO distribuídas (ainda que com alguma aglomeração) ao longo e sobre as fibras, é particularmente promissora para aplicações em catálise e adsorção. As partículas de HEO poderiam atuar como sítios catalíticos ativos ou centros de adsorção, enquanto a estrutura fibrosa porosa facilitaria o acesso de reagentes ou adsorbatos a esses sítios, potencialmente aumentando a eficiência em processos de tratamento de água, purificação de ar ou em reações químicas heterogêneas.

De fato, óxidos de alta entropia têm demonstrado propriedades catalíticas notáveis em diversas reações, incluindo oxidação de CO, reações de evolução de oxigênio (OER) e hidrogênio (HER), e degradação de poluentes orgânicos (LAO *et al.*, 2024). A capacidade de estabilizar múltiplos cátions metálicos em uma única fase cristalina cria uma abundância de sítios ativos com diferentes energias de ligação e coordenações, promovendo atividades catalíticas superiores em comparação com óxidos simples ou mistos convencionais. A imobilização dessas partículas em suportes de alta área superficial, como as fibras de PAN, é uma estratégia eficaz para maximizar a exposição desses sítios e facilitar a recuperação do catalisador (PAN *et al.*, 2023).

A análise de espectroscopia de impedância revelou uma modificação significativa nas propriedades elétricas dos compósitos com a adição de HEO, especificamente uma redução considerável na resistência elétrica. Embora a condutividade ainda possa estar na faixa de semicondutores ou isolantes modificados, essa modulação abre portas para aplicações onde o controle das propriedades elétricas é crucial. Por exemplo, esses materiais poderiam ser explorados como componentes antiestáticos, em blindagem contra interferência eletromagnética (*EMI shielding*) de baixa frequência, ou como elementos resistivos em sensores que detectam mudanças ambientais (umidade, gases) através de variações na impedância.

A incorporação de cargas condutoras ou semicondutoras em matrizes poliméricas é uma abordagem estabelecida para desenvolver materiais com propriedades elétricas sob medida para aplicações específicas. Compósitos poliméricos condutores são utilizados em eletrônica flexível, sensores, atuadores e como materiais para gerenciamento térmico. A magnitude da condutividade alcançada, o limiar de percolação da carga e a estabilidade das propriedades elétricas sob diferentes condições operacionais são fatores críticos que determinam a viabilidade para cada aplicação (LI *et al.*, 2022).

Além das propriedades elétricas, a estabilidade térmica dos compósitos PAN/HEO, evidenciada pela análise de TG/DTG, sugere que eles podem operar em temperaturas moderadamente elevadas, o que é vantajoso para certas aplicações industriais ou em dispositivos que geram calor durante a operação. A presença das partículas de HEO, que geralmente possuem alta estabilidade térmica, pode contribuir para retardar a degradação da matriz polimérica ou alterar os mecanismos de decomposição, como sugerido pelas pequenas variações nas temperaturas características observadas na Tabela 1. Essa robustez térmica amplia o espectro de aplicações potenciais.

No campo biomédico, as fibras de PAN já foram exploradas como scaffolds para engenharia de tecidos devido à sua biocompatibilidade e capacidade de mimetizar a matriz extracelular. A incorporação de HEOs poderia adicionar funcionalidades extras, como propriedades antimicrobianas (dependendo da composição do HEO) ou capacidade de promover a osteointegração, caso os íons liberados sejam bioativos. No entanto, a biocompatibilidade específica dos HEOs utilizados e a resposta celular aos compósitos precisariam ser rigorosamente avaliadas antes de considerar tais aplicações (HAIDER *et al.*, 2018).

Outra área potencial reside na utilização desses compósitos como precursores para a fabricação de fibras de carbono incorporadas com HEO. A carbonização controlada das fibras de PAN/HEO poderia resultar em fibras de carbono com partículas de HEO dispersas, combinando a alta condutividade e estabilidade das fibras de carbono com as propriedades catalíticas ou eletroquímicas dos HEOs. Tais materiais seriam candidatos promissores para eletrodos em supercapacitores, baterias, células a combustível ou eletrocatalise, aproveitando a sinergia entre o suporte condutor de carbono e os sítios ativos do HEO.

Em suma, os compósitos fibrosos PAN/HEO produzidos por SBS demonstram um conjunto de propriedades morfológicas, estruturais e elétricas que os tornam materiais multifuncionais com implicações significativas para diversas aplicações. As áreas mais promissoras parecem ser aquelas que exploram a alta área superficial (catálise, adsorção, filtração), as propriedades elétricas modificadas (antiestáticos, sensores, *EMI shielding*) e o potencial como precursores de materiais carbonáceos funcionais para aplicações em energia (CATALDI *et al.*, 2020). Contudo, é fundamental ressaltar que a validação dessas aplicações requer estudos mais aprofundados, focados na otimização da dispersão das partículas, na avaliação de desempenho em condições específicas de aplicação e, para usos biomédicos, em testes de biocompatibilidade detalhados (DONG *et al.*, 2021).

Conclusões

6. CONCLUSÕES

Este trabalho dedicou-se à síntese e caracterização de compósitos fibrosos formados por uma matriz de PAN e micropartículas de HEO, utilizando a técnica de fiação SBS. O objetivo foi investigar a influência da incorporação das partículas de HEO, em diferentes concentrações (5%, 10% e 15% em massa), nas propriedades morfológicas, estruturais, térmicas e elétricas das fibras de PAN, visando explorar o potencial desses novos materiais para aplicações tecnológicas avançadas.

A técnica SBS demonstrou ser eficaz na produção de mantas fibrosas contínuas tanto para a PAN pura quanto para os compósitos fibrosos PAN/HEO. As análises de MEV revelaram que as fibras de PAN pura apresentaram morfologia cilíndrica e superfície lisa, com diâmetro médio consistente. A adição de HEO não alterou significativamente o diâmetro médio das fibras, indicando que a presença das partículas, nas concentrações estudadas, não prejudicou o processo de formação das fibras pela técnica SBS. Contudo, a análise morfológica também evidenciou a formação de aglomerados de partículas de HEO sobre a superfície e potencialmente no interior das fibras, especialmente em concentrações mais elevadas. Este achado sugere que a dispersão das micropartículas na solução polimérica precursora pode não ter sido ideal, ou que o tamanho relativamente grande das micropartículas em relação ao diâmetro das fibras favoreceu a aglomeração durante o processo de fiação e evaporação do solvente. A otimização da dispersão representa um ponto chave para trabalhos futuros.

A caracterização por FTIR confirmou a presença dos grupos funcionais característicos da PAN em todas as amostras, incluindo os compósitos. Não foram observadas novas bandas significativas que indicassem interações químicas entre a PAN e as partículas de HEO. Por outro lado, as pequenas variações na intensidade de algumas bandas podem estar relacionadas a interações físicas ou a mudanças conformacionais induzidas pela presença das partículas.

As análises termogravimétricas (TG/DTG) mostraram que os compósitos PAN/HEO exibem estabilidade térmica comparável à da PAN pura, com os principais eventos de degradação ocorrendo em faixas de temperatura semelhantes. As pequenas diferenças observadas nos parâmetros térmicos, como as temperaturas de início de degradação e as temperaturas de máxima de perda de massa, podem ser

atribuídas à influência das partículas de HEO nos processos de ciclização e decomposição da PAN, mas não indicam uma alteração drástica na estabilidade térmica geral do material nas condições analisadas.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) revelou uma das modificações mais significativas induzidas pela adição de HEO. Os diagramas de Nyquist mostraram uma clara diminuição na resistência elétrica total dos compósitos com o aumento da concentração de HEO. A amostra de PAN pura apresentou comportamento predominantemente isolante, enquanto os compósitos exibiram uma resistência progressivamente menor, indicando que as partículas de HEO contribuem para aumentar a condutividade elétrica do material fibroso.

Por fim, este trabalho demonstrou a viabilidade da produção de compósitos fibrosos de PAN/HEO via SBS com diferentes concentrações mássicas de HEO. Apesar da observação de aglomerados, os resultados indicam que esses novos materiais compósitos possuem um potencial multifuncional interessante, justificando pesquisas futuras focadas na otimização da dispersão, na caracterização funcional aprofundada e na exploração de aplicações tecnológicas específicas.

Sugestões para Trabalhos

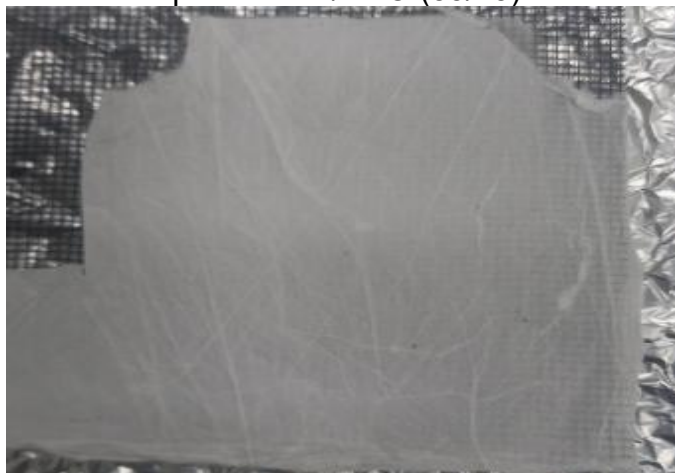
Futuros

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo estabeleceu uma base sólida para a compreensão da fabricação e das propriedades fundamentais dos compósitos fibrosos de PAN/HEO obtidos por SBS, como pode ser observado na Figura (13). No entanto, como é comum em pesquisas exploratórias, os resultados também levantam novas questões e abrem caminhos promissores para investigações futuras. A continuidade desta linha de pesquisa pode aprofundar o entendimento desses materiais e viabilizar seu desenvolvimento para aplicações tecnológicas avançadas, explorando de forma mais detalhada as sinergias entre a matriz polimérica fibrosa e as partículas de óxido de alta entropia.

Uma direção importante para trabalhos futuros seria a otimização da dispersão e da interação interfacial entre as partículas de HEO e a matriz de PAN. As análises de MEV sugeriram a formação de aglomerados, o que pode limitar o desempenho e as propriedades finais do compósito. Estratégias como a modificação superficial das partículas de HEO (por exemplo, com agentes de acoplamento), o uso de surfactantes durante a preparação da solução polimérica, ou a otimização dos parâmetros de mistura e da própria técnica SBS poderiam ser investigadas para alcançar uma distribuição mais homogênea e melhorar a adesão interfacial, maximizando assim os efeitos benéficos das partículas.

Figura 13 - Manta Fibrosa do compósito PAN/HEO (85/15).



Fonte: Próprio autor.

Outro aspecto crucial a ser explorado é a influência da composição específica e da estrutura cristalina das partículas de HEO. Óxidos de alta entropia pode ser sintetizados com uma vasta gama de combinações elementares, resultando em diferentes fases cristalinas e, conseqüentemente, propriedades distintas (catalíticas, elétricas, magnéticas, ópticas). Seria interessante investigar como diferentes composições de HEO (variando os elementos e suas proporções molares) afetam as propriedades morfológicas, térmicas e, principalmente, elétricas e funcionais dos compósitos fibrosos de PAN/HEO, permitindo um ajuste fino das características do material para aplicações alvo.

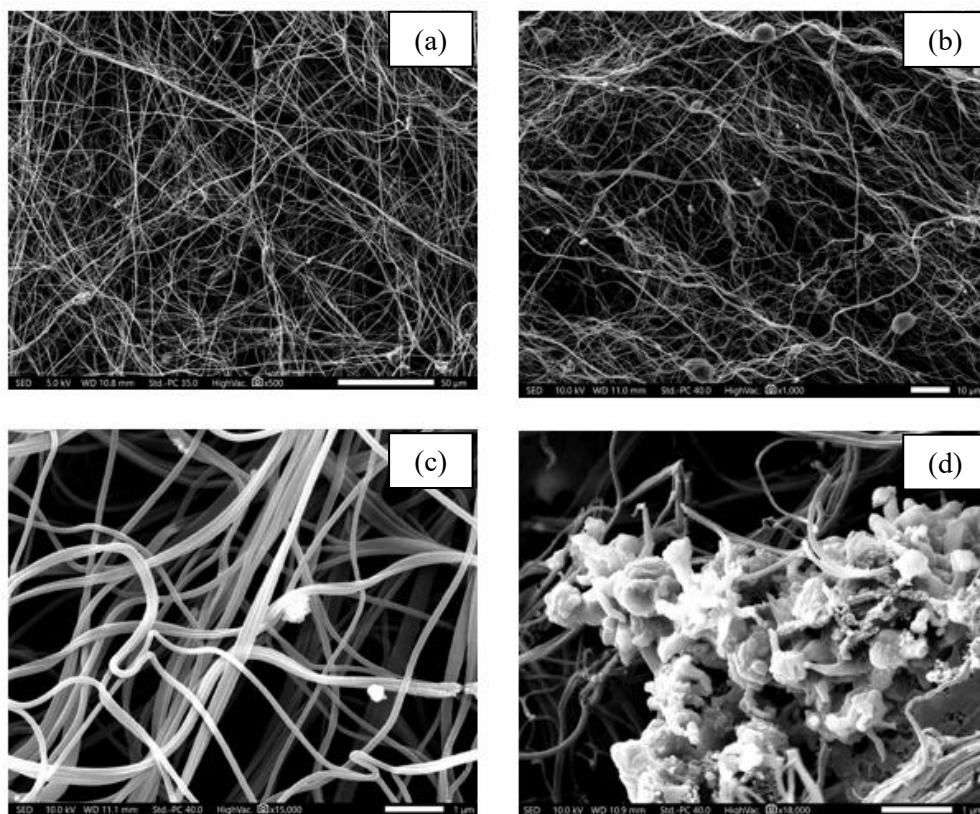
Considerando a modificação observada nas propriedades elétricas, uma caracterização mais aprofundada utilizando espectroscopia de impedância em uma faixa mais ampla de frequências e temperaturas, juntamente com o ajuste rigoroso dos dados a modelos de circuitos equivalentes, forneceria informações quantitativas precisas sobre os mecanismos de condução e relaxação dielétrica. Isso permitiria determinar parâmetros como condutividade de bulk e de grão (ou interface), energias de ativação para condução, e constantes dielétricas, oferecendo um entendimento mais completo da física por trás da resposta elétrica e sua dependência da concentração e tipo de HEO.

Dado o potencial da PAN como precursor de fibras de carbono, um caminho natural para trabalhos futuros é a investigação do processo de carbonização dos compósitos PAN/HEO variando as concentrações mássicas de HEO. Em estudos preliminares foi possível constatar que a carbonização das mantas fibrosas dos compósitos PAN/HEO tem se mostrado promissor. No entanto, será necessário um estudo das etapas de estabilização térmica e carbonização em diferentes atmosferas e temperaturas visando obter fibras de carbono com excelentes propriedades mecânica e elétrica. Os resultados preliminares das mantas carbonizadas contendo diferentes concentrações partículas de HEO tanto a nível macro como micro (obtido pela análise de MEV) são apresentadas nas Figuras (14) e (15), respectivamente.

Figura 14 - Imagens das mantas fibrosas carbonizadas da PAN pura e dos compostos PAN/HEO nas concentrações de HEO: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%.



Figura 15 – Imagens de MEV das mantas fibrosas carbonizadas da PAN pura e dos compostos PAN/HEO nas concentrações de HEO: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%.

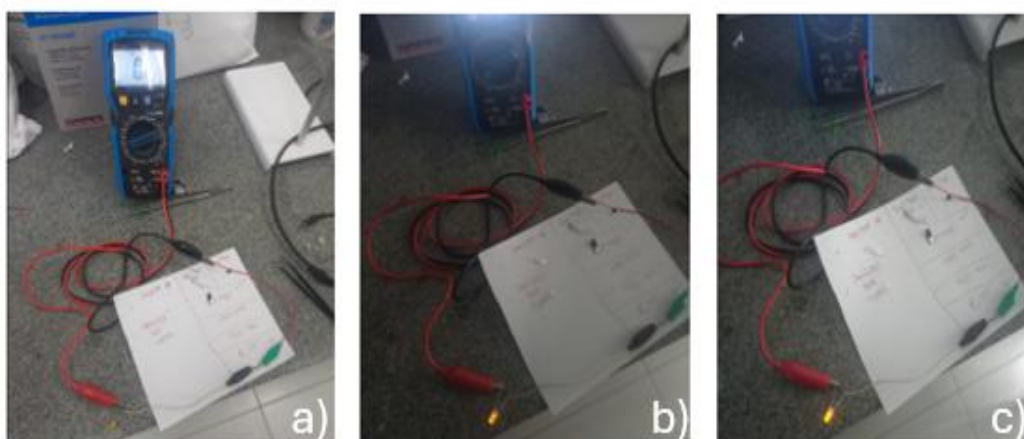


Fonte: Próprio autor

Contudo, será necessário realizar uma avaliação das propriedades detalhadas dessas mantas fibrosas carbonizadas dos compósitos PAN/HEO tais como: propriedades morfológicas, estruturais, térmicas, elétricas, físico-química etc., visando a avaliação de seu desempenho como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia (supercapacitores, baterias) ou como eletrocatalisadores.

Uma avaliação qualitativa da condutividade elétrica das mantas fibrosas carbonizadas das amostras do compósito PAN/HEO foi realizada aplicando uma diferença de potencial de 10 V na amostra ligada em série ao led. Nesse sentido, foi montado um circuito em série formado por uma fonte de tensão, as amostras do compósito, um led e um multímetro como apresentado na Figura (16). Como pode ser observado na Figura (16) todas as amostras fibrosas carbonizadas do compósito PAN/HEO demonstraram ser condutores.

Figura 16 - Funcionamento do LED após a carbonização da PAN/HEO nas concentrações: a) 95/5; b) 90/10; c) 85/15.



Fonte: Próprio autor

Nesse sentido, explorar aplicações específicas de forma mais direcionada é outra sugestão valiosa. Com base nas propriedades observadas, poderiam ser realizados testes de desempenho em áreas como catálise heterogênea (por exemplo, degradação de poluentes em água), adsorção (remoção de íons metálicos ou corantes), sensores (detecção de gases ou umidade baseada na variação de impedância) ou blindagem EMI. Cada aplicação exigiria protocolos de teste específicos e a otimização da formulação do compósito para maximizar o desempenho na função desejada.

Investigações sobre a influência do tamanho e da morfologia das partículas de HEO também seriam pertinentes. O uso de nanopartículas em vez de micropartículas, ou partículas com morfologias controladas (porosas, ocas etc.), poderia levar a interações diferentes com a matriz de PAN e resultar em propriedades distintas para o compósito fibroso. A síntese controlada das partículas de HEO e sua incorporação nas fibras de PAN representam um desafio interessante para futuras pesquisas.

A avaliação da estabilidade a longo prazo e da durabilidade dos compósitos PAN/HEO sob condições operacionais relevantes (umidade, temperatura, estresse mecânico) é fundamental para qualquer aplicação prática. Estudos de envelhecimento acelerado e ciclagem (térmica, elétrica ou mecânica, dependendo da aplicação) forneceriam informações cruciais sobre a robustez e a vida útil desses materiais, identificando potenciais mecanismos de degradação e orientando melhorias na formulação ou processamento.

Finalmente, o desenvolvimento de modelos teóricos e simulações computacionais poderia complementar os estudos experimentais, ajudando a elucidar as relações estrutura-propriedade nos compósitos PAN/HEO. Simulações de dinâmica molecular ou métodos de elementos finitos poderiam prever o comportamento mecânico, térmico ou elétrico em função da microestrutura (dispersão de partículas, porosidade, orientação das fibras), auxiliando no design racional de materiais com propriedades otimizadas e na interpretação dos resultados experimentais obtidos.

IMPACTO E RELEVÂNCIA **CIENTÍFICO-SOCIAL**

8. IMPACTO E RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

A presente dissertação apresenta uma contribuição significativa em diferentes esferas, tais como: científica, ambiental e social ao propor o desenvolvimento de compósitos fibrosos avançados a partir da combinação entre poliacrilonitrila (PAN) e partículas de óxidos de alta entropia (HEO), utilizando a técnica de fiação por sopro em solução (SBS). O impacto deste trabalho se desdobra em três vertentes interconectadas:

Relevância Científica: O estudo promove a exploração de materiais inovadores ao combinar polímeros comerciais com partículas de alta entropia, uma classe emergente de materiais funcionais. A caracterização detalhada das fibras obtidas revelou efeitos marcantes da presença de HEO sobre a morfologia, estabilidade térmica e comportamento elétrico do compósito. Esses resultados representam uma contribuição original para a literatura, ao ampliar o entendimento sobre a interação entre PAN e HEO em estruturas fibrosas. Além disso, o uso da técnica SBS mostrou-se eficiente e promissor para a produção de mantas multifuncionais, podendo abrir novos caminhos para a fabricação de materiais voltados a sensores, filtros ou dispositivos eletrônicos flexíveis.

Relevância Ambiental: Ainda que o foco direto do trabalho não seja a reutilização de resíduos, o emprego de partículas de alta entropia; que podem ser obtidas a partir de rotas alternativas com menor impacto ambiental e o desenvolvimento de materiais potencialmente recicláveis alinham-se com os princípios da sustentabilidade. O processo SBS também se destaca por ser uma técnica de baixo consumo energético e sem a necessidade de uso de campo elétrico para impulsionar a fiação, o que reforça o caráter ambientalmente responsável da abordagem adotada.

Relevância Social: Ao propor novas rotas de produção de materiais de alto desempenho com potencial aplicação tecnológica, o trabalho contribui indiretamente para o desenvolvimento de soluções que podem beneficiar setores como saúde, meio ambiente e indústria. Além disso, a disseminação do conhecimento gerado fortalece a formação acadêmica de profissionais capacitados e engajados com inovação, ciência aplicada e responsabilidade social.

Referências Bibliográficas

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUNAHIA, N.; SHAHAB, A. A.; KHAN, M. M.; QIBLAWEY, H.; ZAIDI, S. J. A Comprehensive Review of Performance of Polyacrylonitrile-Based Membranes for Forward Osmosis Water Separation and Purification Process. **Membranes** **2023**, Vol. **13**, Page **872**, [s. l.], v. 13, n. 11, p. 872, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/13/11/872/htm>. Acesso em: 15 maio 2025.

AFSHARVOSOUGHI, T. **Structural, Magnetic and Vibrational Studies of Entropy Stabilized Oxides**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10464/15128>. Acesso em: 18 maio 2025.

AL-ABDULJABBAR, A.; FAROOQ, I. Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications. **Polymers** **2023**, Vol. **15**, Page **65**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 65, 2022a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/1/65/htm>. Acesso em: 17 maio 2025.

AL-ABDULJABBAR, A.; FAROOQ, I. Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications. **Polymers** **2023**, Vol. **15**, Page **65**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 65, 2022b. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/1/65/htm>. Acesso em: 24 maio 2025.

ALASSAF, Y. Comprehensive Review of the Advancements, Benefits, Challenges, and Design Integration of Energy-Efficient Materials for Sustainable Buildings. **Buildings** **2024**, Vol. **14**, Page **2994**, [s. l.], v. 14, n. 9, p. 2994, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-5309/14/9/2994/htm>. Acesso em: 7 jul. 2025.

ALBEDWAWI, S. H.; ALJABERI, A.; HAIDEMENOPOULOS, G. N.; POLYCHRONOPOULOU, K. High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review. **Materials & Design**, [s. l.], v. 202, p. 109534, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127521000873>. Acesso em: 17 maio 2025.

ANANDKUMAR, M.; TROFIMOV, E. Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: Current progress and future perspectives. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 960, p. 170690, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583882301993X?casa_token=Jywy2feLhyMAAAAA:4lerDdwOBcaqEMRNmvaAq1bfAQvEeADEjOG27LUyVnxsp_YH71pffPrIcwnvE1Vcu2k_UP3vWxa. Acesso em: 17 maio 2025.

ANDRADE, G. G. F.; LEAL, A. N. R.; ANDRADE, J. S.; SILVA, J.; MONTE, R. S.; DE AGUIAR, M. F.; DA SILVA, R. J.; DE MELO, C. P. Protein Purification Using Chitosan-Modified Polyacrylonitrile Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 142, n. 8, p. e56503, 2025. Disponível em: [/doi/pdf/10.1002/app.56503](https://doi/pdf/10.1002/app.56503). Acesso em: 24 maio 2025.

ANDREW DEWIT. Mind the Gap: The Supply of Critical Minerals Versus the Demand from Climate Policies. **Rikkyo Economic Review**, [s. l.], v. 76, n. 4, p. 1–21, 2023.

Disponível em: https://rikkyo.repo.nii.ac.jp/record/22697/files/AN00248808_76-4_06.pdf. Acesso em: 21 jul. 2025.

BOARETTO, J. Reforço termomecânico em compósitos de matriz epóxi por nanoestruturação causada pela incorporação de ppm de nanopartículas de Nb₂O₅: evidência experimental e modelamento da interação partícula-matriz. [s. l.], 2023. Disponível em: Acesso em: 25 maio 2025.

BRITO, C. A. R.; FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P. Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria. **Polímeros**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 764–770, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/zQ5CrcMQNcDYzPLvm3KRP7L/>. Acesso em: 17 maio 2025.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciências dos polímeros**. [S. l.]: Artliber Editora Ltda, 2006. 2006.v. 1.

CARRILES, J.; NGUEWA, P.; GONZÁLEZ-GAITANO, G. Advances in Biomedical Applications of Solution Blow Spinning. **International Journal of Molecular Sciences** **2023**, Vol. **24**, Page **14757**, [s. l.], v. 24, n. 19, p. 14757, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/24/19/14757/htm>. Acesso em: 24 maio 2025.

CATALDI, P.; STEINER, P.; RAINE, T.; LIN, K.; KOCABAS, C.; YOUNG, R. J.; BISSETT, M.; KINLOCH, I. A.; PAPAGEORGIOU, D. G. Multifunctional Biocomposites based on Polyhydroxyalkanoate and Graphene/Carbon-Nanofiber Hybrids for Electrical and Thermal Applications. **ACS Applied Polymer Materials**, [s. l.], v. 2, n. 8, p. 3525–3534, 2020. Disponível em: <http://arxiv.org/abs/2005.08525>. Acesso em: 25 maio 2025.

CHAIRI, M.; BAHAOUI, J. EI; HANAFI, I.; CABRERA, F. M.; BELLA, G. Di; CHAIRI, M.; BAHAOUI, J. EI; HANAFI, I.; CABRERA, F. M.; BELLA, G. Di. Composite Materials: A Review of Polymer and Metal Matrix Composites, Their Mechanical Characterization, and Mechanical Properties. **Next Generation Fiber-Reinforced Composites - New Insights**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/83246>. Acesso em: 24 maio 2025.

COSTA, J. G. L.; RODRIGUES, P. H. F.; PAIM, L. L.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, J. A.; DA SILVA, M. J. 1-3 Castor Oil-Based Polyurethane/PZT Piezoelectric Composite as a Possible Candidate for Structural Health Monitoring. **Materials Research**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. e20200205, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/zTsP6D3CZKctBr5FmnLLcNp/?lang=en>. Acesso em: 29 maio 2025.

DA SILVA VERAS, T.; MOZER, T. S.; DA COSTA RUBIM MESSEDER DOS SANTOS, D.; DA SILVA CÉSAR, A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 2018–2033, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991632715X>. Acesso em: 15 maio 2025.

DANAGODY, B.; BOSE, N.; RAJAPPAN, K. Electrospun polyacrylonitrile-based nanofibrous membrane for various biomedical applications. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 31, n. 4, 2024. Disponível em: Acesso em: 17 maio 2025.

DANG, W.; LIU, J.; WANG, X.; YAN, K.; ZHANG, A.; YANG, J.; CHEN, L.; LIANG, J. Structural Transformation of Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Rapid Thermal Pretreatment in Nitrogen Atmosphere. **Polymers** **2020**, Vol. **12**, Page **63**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 63, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/1/63/htm>. Acesso em: 24 maio 2025.

DANIEL, M.; FILHO, G. Caracterização do sinal de emissão acústica proveniente da deformação axial em poço de visita de polietileno. [s. l.], 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/12916>. Acesso em: 15 maio 2025.

DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS applied materials & interfaces**, [s. l.], v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016. Disponível em: https://www.academia.edu/83678807/A_Review_of_the_Fundamental_Principles_and_Applications_of_Solution_Blow_Spinning. Acesso em: 24 maio 2025.

DONG, J.; HUANG, X.; ZHAO, G. L.; GWON, J.; YOUE, W. J.; WU, Q. Carbonized Cellulose Nanofibril with Individualized Fibrous Morphology: toward Multifunctional Applications in Polycaprolactone Conductive Composites. **ACS Applied Bio Materials**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 5169–5179, 2021. Disponível em: [/doi/pdf/10.1021/acsabm.1c00360](https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00360). Acesso em: 25 maio 2025.

FARRAG, Y.; BARRAL, L.; GUALILLO, O.; MONCADA, D.; MONTERO, B.; RICO, M.; BOUZA, R. Effect of Different Plasticizers on Thermal, Crystalline, and Permeability Properties of Poly(3–hydroxybutyrate–co–3–hydroxyhexanoate) Films. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 17, p. 3503, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/17/3503/htm>. Acesso em: 24 maio 2025.

GAO, Q.; MA, H.; BAO, W.; GAO, C.; GE, M. Polyacrylonitrile/electroconductive TiO₂ nanoparticles composite fibers via wet-spinning. **Fibers and Polymers**, [s. l.], v. 17, n. 7, p. 1048–1054, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12221-016-6314-1>. Acesso em: 8 set. 2025.

GONÇALVES, J. M.; GHORBANI, A.; RITTER, T. G.; LIMA, I. S.; TAMADONI SARAY, M.; PHAKATKAR, A. H.; SILVA, V. D.; PEREIRA, R. S.; YARIN, A. L.; ANGNES, L.; SHAHBAZIAN-YASSAR, R. Multimetallic glycerolate as a precursor template of spherical porous high-entropy oxide microparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 641, p. 643–652, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979723004484?via%3Dihub>. Acesso em: 20 maio 2025.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 8, p. 1165–1188, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535215003275>. Acesso em: 25 maio 2025.

HONG, C.; TAO, R.; TAN, S.; PRESSLEY, L. A.; BRIDGES, C. A.; LI, H. Y.; LIU, X.; LI, H.; LI, J.; YUAN, H.; SUN, X. G.; LIANG, J. In Situ Cyclized Polyacrylonitrile Coating: Key to Stabilizing Porous High-Entropy Oxide Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 35, n. 2, 2024. Disponível em: Acesso em: 8 set. 2025.

HSISSOU, R.; SEGHIRI, R.; BENZEKRI, Z.; HILALI, M.; RAFIK, M.; ELHARFI, A. Polymer composite materials: A comprehensive review. **Composite Structures**, [s. l.], v. 262, p. 113640, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S026382232100101X>. Acesso em: 24 maio 2025.

HULL, D.; CLYNE, T. W. An Introduction to Composite Materials. **An Introduction to Composite Materials**, [s. l.], 1996. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/books/an-introduction-to-composite-materials/E42355260EDA500515C567390271E995>. Acesso em: 24 maio 2025.

JACKSON, S. N.; PONGDEE, R. Progress toward the Synthesis of Pochonin J. **International Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 09, n. 02, p. 96–105, 2019. Disponível em: Acesso em: 25 maio 2025.

JANG, D.; LEE, M. E.; CHOI, J.; CHO, S. Y.; LEE, S. Strategies for the production of PAN-Based carbon fibers with high tensile strength. **Carbon**, [s. l.], v. 186, p. 644–677, 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622321010460?casa_token=VJJKOCCOVgKAAAAA:rtagXibQPbIZOmXmyW0PN9DOSxw_csqzdY_0cWqjkdFvEOEw04sy_-NdqhPU21nmEAlfJ2Q9odAZ. Acesso em: 17 maio 2025.

JOHANSEN CROSBY, E. SPRAY DRYING HANDBOOK. **Drying Technology**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 419–425, 1989.

KARMAOUI, M.; JORGE, A. B.; MCMILLAN, P. F.; ALIEV, A. E.; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A.; TOBALDI, D. M. One-Step Synthesis, Structure, and Band Gap Properties of SnO₂ Nanoparticles Made by a Low Temperature Nonaqueous Sol-Gel Technique. **ACS Omega**, [s. l.], v. 3, n. 10, p. 13227–13238, 2018. Disponível em: [/doi/pdf/10.1021/acsomega.8b02122](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02122). Acesso em: 24 maio 2025.

KELLY, C. L. Addressing the sustainability challenges for polymers in liquid formulations. **Chemical Science**, [s. l.], v. 14, n. 25, p. 6820–6825, 2023. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/sc/d3sc90086j>. Acesso em: 7 jul. 2025.

KHAYYAM, H.; JAZAR, R. N.; NUNNA, S.; GOLKARNARENJI, G.; BADII, K.; FAKHRHOSEINI, S. M.; KUMAR, S.; NAEBE, M. PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 107, p. 100575, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964251930057X>. Acesso em: 15 maio 2025.

KITADAI, N.; SAWAI, T.; TONOUE, R.; NAKASHIMA, S.; KATSURA, M.; FUKUSHI, K. Effects of ions on the oh stretching band of water as revealed by atr-ir spectroscopy. **Journal of Solution Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 1055–1077, 2014. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/271740001_Effects_of_Ions_on_the_OH_S_tretching_Band_of_Water_as_Revealed_by_ATR-IR_Spectroscopy. Acesso em: 24 maio 2025.

KOLBASOV, A.; SINHA-RAY, S.; JOIJODE, A.; HASSAN, M. A.; BROWN, D.; MAZE, B.; POURDEYHIMI, B.; YARIN, A. L. Industrial-Scale Solution Blowing of Soy Protein Nanofibers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 1, p. 323–333, 2016. Disponível em: [/doi/pdf/10.1021/acs.iecr.5b04277](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04277). Acesso em: 15 maio 2025.

KOPEĆ, M.; KRYS, P.; YUAN, R.; MATYJASZEWSKI, K. Aqueous RAFT Polymerization of Acrylonitrile. **Macromolecules**, [s. l.], v. 49, n. 16, p. 5877–5883, 2016. Disponível em: [/doi/pdf/10.1021/acs.macromol.6b01336](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01336). Acesso em: 15 maio 2025.

KUZIN, M. S.; SKVORTSOV, I. Y.; GERASIMENKO, P. S.; SUBBOTIN, A. V.; MALKIN, A. Y. The role of the solvent nature in stretching polymer solutions (polyacrylonitrile spinning using different solvents). **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 392, p. 123516, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773222302322X?casa_token=092Wx9rWVjQAAAAA:qaVuvxjFlzyspFjA0JRxnzdcNAqhXlnhF3euVrRGd7MTwL_K5co3kfreoXzXfv7r1yi6QG9Jvye-. Acesso em: 8 set. 2025.

LAK, S. N.; AHMED, S.; SHAMBERGER, P. J.; PENTZER, E. B. Encapsulation of hygroscopic liquids via polymer precipitation in non-aqueous emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 628, p. 605–613, 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979722014540?casa_token=LxtxE0yMbnAAAAA:DRpq8Xr8IKUnKRHGHt1PMJ-T-a7VHouuEpjrwMaQ3rgfGjBBhQUs0ChZL_zCIQXYrVnUTTMO-C. Acesso em: 24 maio 2025.

LAO, Y.; HUANG, X.; LIU, L.; MO, X.; HUANG, J.; QIN, Y.; MO, Q.; HUI, X.; YANG, Z.; JIANG, W. Structure-activity relationship study of high entropy oxides catalysts for oxygen evolution reaction. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 481, p. 148428, 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723071607?casa_token=lgK5SRODE8AAAAA:kfF-aTY7T__WKxE5s1hCeKm_eRu6eapvmEmeZVGLwqe2x5pRAJkWF0VaVBsGvvsoEpBSchHp-TFgd. Acesso em: 9 set. 2025.

LI, L.; MENG, J.; ZHANG, M.; LIU, T.; ZHANG, C. Recent advances in conductive polymer hydrogel composites and nanocomposites for flexible electrochemical supercapacitors. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 185–207, 2022.

LI, L.; PENG, S.; LEE, J. K. Y.; JI, D.; SRINIVASAN, M.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun hollow nanofibers for advanced secondary batteries. **Nano Energy**, [s. l.], v. 39, p. 111–139, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285517304056>. Acesso em: 15 maio 2025.

LI, Z.; XU, K.; PAN, Y. Recent development of Supercapacitor Electrode Based on Carbon Materials. **Nanotechnology Reviews**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 35–49, 2019. Disponível em: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/ntrev-2019-0004/html>. Acesso em: 17 maio 2025.

LI, W.; YANG, Z.; ZHANG, G.; MENG, Q. Heat-treated polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber structured packings in isopropanol (IPA)/water distillation with improved thermal and chemical stability. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 19, p. 6492–6501, 2013. Disponível em: [/doi/pdf/10.1021/ie303122u](https://doi.org/10.1021/ie303122u). Acesso em: 24 maio 2025.

LI, J.; ZHENG, G. One-dimensional earth-abundant nanomaterials for water-splitting electrocatalysts. **Advanced Science**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 1600380, 2017. Disponível em: [/doi/pdf/10.1002/advs.201600380](https://doi.org/10.1002/advs.201600380). Acesso em: 15 maio 2025.

LUZ, P. P.; PIRES, A. M.; SERRA, O. A. A low-cost ultrasonic spray dryer to produce spherical microparticles from polymeric matrices. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 1744–1746, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/4t98GnLK9nbd9PmT7BVKKpq/?lang=en>. Acesso em: 18 maio 2025.

MABROUK, I.; MAHMOUD, M. H.; BUSHNAQ, M. M. The process of rehabilitating reinforced concrete slabs using various materials such as steel bars, steel plates, textiles, and different types of geogrids. **Asian Journal of Civil Engineering**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 4591–4617, 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42107-024-01067-z>. Acesso em: 7 jul. 2025.

MALLICK, P. K. Fiber-Reinforced Composites : Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition. [s. l.], 2007. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420005981/fiber-reinforced-composites-mallick>. Acesso em: 24 maio 2025.

MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; FUZARI, G. C.; MALMONGE, S. M.; SAKAMOTO, W. K. Piezo and dielectric properties of PHB-PZT composite. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 30, n. 9, p. 1333–1337, 2009. Disponível em: [/doi/pdf/10.1002/pc.20719](https://doi.org/10.1002/pc.20719). Acesso em: 29 maio 2025.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009a.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009b. Disponível em: [/doi/pdf/10.1002/app.30275](https://doi.org/10.1002/app.30275). Acesso em: 8 set. 2025.

MOHAMMADPOUR, R.; RAFIZADEH, M. Preparation, morphology and conductivity of polyacrylonitrile/multi-wall carbon nanotubes composite nanofibers. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, [s. l.], v. 23, n. 9, p. 731–743, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-014-0271-6>. Acesso em: 24 maio 2025.

MORGAN, P. Carbon Fibers and Their Composites. **Carbon Fibers and Their Composites**, [s. l.], 2005. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420028744/carbon-fibers-composites-peter-morgan>. Acesso em: 25 maio 2025.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 487–513, 2012a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079670011000931>. Acesso em: 8 set. 2025.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 487–513, 2012b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011000931>. Acesso em: 15 maio 2025.

NIKOLIĆ, N.; OLMOS, D.; GONZÁLEZ-BENITO, J. Key Advances in Solution Blow Spinning of Polylactic-Acid-Based Materials: A Prospective Study on Uses and Future Applications. **Polymers**, [s. l.], v. 16, n. 21, p. 3044, 2024. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11548346/>. Acesso em: 24 maio 2025.

PAN, Y.; LIU, J. X.; TU, T. Z.; WANG, W.; ZHANG, G. J. High-entropy oxides for catalysis: A diamond in the rough. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 451, p. 138659, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722041407?casa_token=C7qBUk4w1-EAAAAA:xyLNpzcS5kWXWYvalnwSCM0GJzvjbivHDWHYn1I1I8yo6p-x6sXu0GZ0H1g-6vAVC6PH15xTfH. Acesso em: 18 maio 2025.

POKHREL, S.; MÄDLER, L. Flame-made Particles for Sensors, Catalysis, and Energy Storage Applications. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 34, n. 11, p. 13209–13224, 2020. Disponível em: [/doi/pdf/10.1021/acs.energyfuels.0c02220](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02220). Acesso em: 18 maio 2025.

POLAT, Y.; CALISIR, M.; GUNGOR, M.; SAGIRLI, M. N.; ATAKAN, R.; AKGUL, Y.; DEMIR, A.; KILIÇ, A. Solution blown nanofibrous air filters modified with glass microparticles. **Journal of Industrial Textiles**, [s. l.], v. 51, n. 5, p. 821–834, 2021.

Disponível em:

https://scholar.google.com/scholar_url?url=https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/1528083719888674&hl=pt-BR&sa=T&oi=ucasa&ct=ufr&ei=UqMzaO2QCubGieoP1sTUqQ8&scisig=AAZF9b_U GILALbvgJPY9yEB49bLV. Acesso em: 24 maio 2025.

PU, Y.; HUANG, S.; CAO, P. High-entropy oxides for energy storage and catalysis. **Advanced Ceramics for Energy Storage, Thermoelectrics and Photonics**, [s. l.], p. 209–236, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com.translate.goog/science/article/abs/pii/B9780323907613000152?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=pt&_x_tr_hl=pt&_x_tr_pto=sge. Acesso em: 18 maio 2025.

RAMASUBRAMANIAN, B.; RAO, R. P.; CHELLAPPAN, V.; RAMAKRISHNA, S. Towards Sustainable Fuel Cells and Batteries with an AI Perspective. **Sustainability** **2022**, Vol. 14, Page 16001, [s. l.], v. 14, n. 23, p. 16001, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/23/16001/htm>. Acesso em: 15 maio 2025.

REBEQUE, P. V.; SILVA, M. J.; CENA, C. R.; NAGASHIMA, H. N.; MALMONGE, J. A.; KANDA, D. H. F. Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 7–15, 2019. Disponível em: [/doi/pdf/10.1002/pc.24588](https://doi.org/10.1002/pc.24588). Acesso em: 29 maio 2025.

ROST, C. M.; SACHET, E.; BORMAN, T.; MOBALLEGH, A.; DICKEY, E. C.; HOU, D.; JONES, J. L.; CURTAROLO, S.; MARIA, J.-P. ARTICLE Entropy-stabilized oxides. **Nature Communications**, [s. l.], 2015. Disponível em: www.nature.com/naturecommunications. Acesso em: 17 maio 2025.

RUHLAND, K.; FRENZEL, R.; HORNY, R.; NIZAMUTDINOVA, A.; VAN WÜLLEN, L.; MOOSBURGER-WILL, J.; HORN, S. Investigation of the chemical changes during thermal treatment of polyacrylonitrile and 15N-labelled polyacrylonitrile by means of in-situ FTIR and 15N NMR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 146, p. 298–316, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014139101730335X>. Acesso em: 24 maio 2025.

RYŠÁNEK, P.; BENADA, O.; TOKARSKÝ, J.; SYROVÝ, M.; ČAPKOVÁ, P.; PAVLÍK, J. Specific structure, morphology, and properties of polyacrylonitrile (PAN) membranes prepared by needleless electrospinning; Forming hollow fibers. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 105, p. 110151, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493119322933>. Acesso em: 15 maio 2025.

SADEGHI, M.; MOGHIMIFAR, Z.; KUMAR, P. S.; JAVADIAN, H.; FARSADROOH, M. Fabrication of Poly (Acrylonitrile-Co-Methyl Methacrylate) Nanofibers Containing Boron via Electrospinning Method: A Study on Size Distribution, Thermal, Crystalline, and Mechanical Strength Properties. **Sustainability** **2021**, Vol. 13, Page 4342, [s. l.], v. 13, n. 8, p. 4342, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/8/4342/htm>. Acesso em: 24 maio 2025.

SANTOS, D.; MAURÍCIO, A. C.; SENCADAS, V.; SANTOS, J. D.; FERNANDES, M. H.; GOMES, P. S.; SANTOS, D.; MAURÍCIO, A. C.; SENCADAS, V.; SANTOS, J. D.; FERNANDES, M. H.; GOMES, P. S. Spray Drying: An Overview. **Biomaterials - Physics and Chemistry - New Edition**, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/58222>. Acesso em: 18 maio 2025.

SANTOS, A. M. C.; MOTA, M. F.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Solution blow spun titania nanofibers from solutions of high inorganic/organic precursor ratio. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 1681–1689, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217322885>. Acesso em: 15 maio 2025.

SARKAR, A.; WANG, Q.; SCHIELE, A.; CHELLALI, M. R.; BHATTACHARYA, S. S.; WANG, D.; BREZESINSKI, T.; HAHN, H.; VELASCO, L.; BREITUNG, B. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 31, n. 26, p. 1806236, 2019. Disponível em: [/doi/pdf/10.1002/adma.201806236](https://doi.org/10.1002/adma.201806236). Acesso em: 17 maio 2025.

SMITH, R. , et al. Advances in Polyacrylonitrile Membranes for Gas Separation Applications. **Polymer Journal**, [s. l.], 2019.

STRAUS, S.; MADORSKY, S. 1. **Thermal Degradation of Polyacrylonitrile, Polybutadiene, and Copolymers of Butadiene With Acrylonitrile and Styrene 1**. [S. l.: s. n.], 1958.

SUN, M. H.; HUANG, S. Z.; CHEN, L. H.; LI, Y.; YANG, X. Y.; YUAN, Z. Y.; SU, B. L. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 3479–3563, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/cs/c6cs00135a>. Acesso em: 18 maio 2025.

SURIANARAYANAN, M.; VIJAYARAGHAVAN, R.; RAGHAVAN, K. V. Spectroscopic investigations of polyacrylonitrile thermal degradation. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 36, n. 14, p. 2503–2512, 1998. Disponível em: Acesso em: 24 maio 2025.

TAMOR, M. A.; STECHEL, E. B. Electrification of transportation means a lot more than a lot more electric vehicles. **iScience**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 104376, 2022. Disponível em: <https://www.cell.com/action/showFullText?pii=S2589004222006472>. Acesso em: 15 maio 2025.

TAN, N. P. B.; PACLIJAN, S. S.; ALI, H. N. M.; HALLAZGO, C. M. J. S.; LOPEZ, C. J. F.; EBORA, Y. C. Solution Blow Spinning (SBS) Nanofibers for Composite Air Filter Masks. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 2475–2483, 2019. Disponível em: [/doi/pdf/10.1021/acsanm.9b00207](https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00207)?ref=article_openPDF. Acesso em: 8 set. 2025.

TIWARI, J. N.; TIWARI, R. N.; KIM, K. S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-

dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 724–803, 2012. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642511001034>. Acesso em: 15 maio 2025.

TOMBOC, G. M.; ZHANG, X.; CHOI, S.; KIM, D.; LEE, L. Y. S.; LEE, K. Stabilization, Characterization, and Electrochemical Applications of High-Entropy Oxides: Critical Assessment of Crystal Phase–Properties Relationship. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 32, n. 43, p. 2205142, 2022. Disponível em:

/doi/pdf/10.1002/adfm.202205142. Acesso em: 18 maio 2025.

WANG, J.; CUI, Y.; WANG, D. Design of Hollow Nanostructures for Energy Storage, Conversion and Production. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 31, n. 38, p. 1801993, 2019. Disponível em: /doi/pdf/10.1002/adma.201801993. Acesso em: 15 maio 2025.

WANGXI, Z.; JIE, L.; GANG, W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. **Carbon**, [s. l.], v. 41, n. 14, p. 2805–2812, 2003. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622303003919>. Acesso em: 15 maio 2025.

WEISENBERGER, M. C.; GRULKE, E. A.; JACQUES, D.; RANTELL, T.; ANDREWS, R. Enhanced mechanical properties of polyacrylonitrile/multiwall carbon nanotube composite fibers. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 535–539, 2003. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15002136/>. Acesso em: 25 maio 2025.

WINTZHEIMER, S.; LUTHARDT, L.; CAO, K. L. A.; IMAZ, I.; MASPOCH, D.; OGI, T.; BÜCK, A.; DEBECKER, D. P.; FAUSTINI, M.; MANDEL, K. Multifunctional, Hybrid Materials Design via Spray-Drying: Much more than Just Drying. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 35, n. 47, p. 2306648, 2023. Disponível em:

/doi/pdf/10.1002/adma.202306648. Acesso em: 18 maio 2025.

XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; XIA, Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 119, n. 8, p. 5298–5415, 2019. Disponível em: /doi/pdf/10.1021/acs.chemrev.8b00593. Acesso em: 25 maio 2025.

YADAV, R.; SINGH, M.; SHEKHAWAT, D.; LEE, S. Y.; PARK, S. J. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 175, 2023. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/374781796_The_role_of_fillers_to_enhance_the_mechanical_thermal_and_wear_characteristics_of_polymer_composite_materials_A_review. Acesso em: 24 maio 2025.

YANG, X. , et al. Preparation and Characterization of PAN-based Nanofibrous Membranes for Air Filtration. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], 2020.

YANG, D. L.; LIU, R. K.; WEI, Y.; SUN, Q.; WANG, J. X. Micro-sized nanoaggregates: Spray-drying-assisted fabrication and applications. **Particuology**, [s. l.], v. 85, p. 22–48, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674200123000792#sec2>. Acesso em: 24 maio 2025.

YAR, A.; HASPULAT, B.; ÜSTÜN, T.; ESKIZEYBEK, V.; AVCI, A.; KAMIŞ, H.; ACHOUR, S. Electrospun TiO₂/ZnO/PAN hybrid nanofiber membranes with efficient photocatalytic activity. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 47, p. 29806–29814, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ra/c7ra03699j>. Acesso em: 24 maio 2025.

YOU, Y.; TU, L.; WANG, Y.; TONG, L.; WEI, R.; LI, X. Achieving Secondary Dispersion of Modified Nanoparticles by Hot-Stretching to Enhance Dielectric and Mechanical Properties of Polyarylene Ether Nitrile Composites. **Nanomaterials** **2019**, Vol. 9, Page 1006, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 1006, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/7/1006/htm>. Acesso em: 24 maio 2025.

YU, Z.; TETARD, L.; ZHAI, L.; THOMAS, J. Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. **Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 702–730, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ee/c4ee03229b>. Acesso em: 15 maio 2025.

ZHANG, C.; CHEN, M.; LI, H.; YANG, W.; TAN, J. The Critical Roles of the Gas Flow in Fabricating Polymer Nanofibers: A Mini-review. **Advanced Fiber Materials**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 162–170, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42765-021-00114-7>. Acesso em: 8 set. 2025.

ZOLI, L.; SERVADEI, F.; CICOGLA, F.; COIAL, S.; CALUCCI, L.; FORTE, C.; SCITI, D.; PASSAGLIA, E. Enhancing PANox fiber properties through controlled oxidation and tensioning: A study on shrinkage inhibition and structural analysis. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 218, p. 110551, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391023003014>. Acesso em: 24 maio 2025.

ZOU, J.-T.; WANG, Y.-S.; PANG, W.-M.; SHI, L.; LU, F. Synthesis and spectroscopic characterization of completely isotactic polyacrylonitrile. [s. l.], 2012. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/1210.2530>. Acesso em: 24 maio 2025.