

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica

Keiliane Silva dos Santos

**CARBONOS MESOPOROSOS INCORPORADOS COM ENXOFRE PARA
BATERIAS Li-S: Síntese, caracterização e estudo de viabilidade técnica e
econômica preliminar**

Belo Horizonte

2025

Keiliane Silva dos Santos

**CARBONOS MESOPOROSOS INCORPORADOS COM ENXOFRE PARA
BATERIAS Li-S: Síntese, caracterização e estudo de viabilidade técnica e
econômica preliminar**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Inovação Tecnológica área de concentração Novos Materiais, Nanotecnologia e Química.

Orientadora:

Ana Paula de Carvalho Teixeira

Co-orientadoras:

Paula Sevenini Pinto

Rayane Cristian Ferreira Silva

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

S237c Santos, Keiliane Silva dos.
2025 Carbonos mesoporosos incorporados com enxofre para baterias Li-S
D [manuscrito] : síntese, caracterização e estudo de viabilidade técnica e econômica preliminar / Keiliane Silva dos Santos. 2025.
1 recurso online (147 f. : il., gráfs., tabs., color.) : pdf.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientadoras: Paula Sevenini Pinto; Rayane Cristian Ferreira Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química (Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica).
Bibliografia: f. 134-144.
Apêndice: f. 145-147.

1. Inovações tecnológicas – Teses. 2. Eletroquímica – Teses. 3. Baterias de lítio – Teses. 4. Carbono – Teses. 5. Enxofre – Teses. 6. Biomassa – Teses. 7. Síntese – Teses. 8. Estudos de viabilidade – Teses. I. Teixeira, Ana Paula de Carvalho, Orientadora. II. Pinto, Paula Sevenini, Coorientadora. III. Silva, Rayane Cristian Ferreira, Coorientadora. IV. Título.

CDU 043

ATA DA SESSÃO DE DEFESA DA 36ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, DA DISCENTE KEILIANE SILVA DOS SANTOS, Nº DE REGISTRO 2022711054.

Aos vinte e oito dias do mês de abril de 2025, às 14 horas, no Auditório II - Aluísio Pimenta - 4º andar do Departamento de Química, reuniu-se a Comissão Examinadora composta pelos Professores Doutores: Ana Paula de Carvalho Teixeira do Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG (orientadora e presidente da banca), Rayane Cristian Ferreira Silva da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG (coorientadora), Paula Sevenini Pinto da Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG Unidade Divinópolis (coorientadora), Marcelo Machado Viana da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG e Tulio Matencio do Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG, para julgamento da dissertação de mestrado em Inovação Tecnológica - Área de Concentração: Novos Materiais, Nanotecnologia e Química, da discente Keiliane Silva dos Santos, dissertação intitulada: **“Carbonos mesoporosos incorporados com enxofre para baterias Li-S: síntese, caracterização e estudo de viabilidade técnica e econômica preliminar”**. A presidente da banca abriu a sessão e apresentou a banca examinadora, bem como esclareceu sobre os procedimentos que regem a defesa pública de dissertação. Após a exposição oral do trabalho pela discente foi realizada arguição pelos membros da banca examinadora, com a respectiva defesa da candidata. Finda a arguição, a banca examinadora se reuniu, sem a presença da discente e do público, tendo deliberado unanimemente pela sua **APROVAÇÃO**. Nada mais havendo para constar, lavrou-se e fez a leitura pública desta ata, que segue assinada por mim, pelos membros da banca examinadora e pelo coordenador do programa. Belo Horizonte, 28 de abril de 2025.



Professora Doutora Ana Paula de Carvalho Teixeira (Orientadora)
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)



Professora Doutora Rayane Cristian Ferreira Silva (Coorientadora)
(Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG)



Professora Doutora Paula Sevenini Pinto (Coorientadora)
(Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG Unidade Divinópolis)



Professor Doutor Marcelo Machado Viana
(Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG)



Professor Doutor Tulio Matencio
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)



Professor Doutor Allan Claudius Queiroz Barbosa
Coordenador do PPG em Inovação Tecnológica da UFMG

**“Carbonos mesoporosos incorporados com enxofre para baterias Li-S:
síntese, caracterização e estudo de viabilidade técnica e econômica
preliminar”.**

KEILIANE SILVA DOS SANTOS, Nº DE REGISTRO 2022711054.

Dissertação **Aprovada** pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Professora Doutora Ana Paula de Carvalho Teixeira (Orientadora)

(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)



Professora Doutora Rayane Cristian Ferreira Silva (Coorientadora)

(Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG)



Professora Doutora Paula Sevenini Pinto (Coorientadora)

(Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG Unidade Divinópolis)



Professor Doutor Marcelo Machado Viana

(Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG)



Professor Doutor Tullio Matencio

(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)



Professor Doutor Allan Claudius Queiroz Barbosa

Coordenador do PPG em Inovação Tecnológica da UFMG

Belo Horizonte, 28 de abril de 2025.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial meus pais, Matilde e Gilson, por me apoiarem e incentivarem em tudo que eu me proponho a fazer. Agradeço por sempre acreditarem em mim e me trazerem a tranquilidade de que eu sempre tenho para onde voltar. Agradeço aos meus irmãos, Ketney e Gabriel, pelo apoio e carinho.

À minha orientadora, Professora Ana Paula, por ter me acolhido desde a graduação, e me orientado com tanto cuidado e consideração, sendo sempre um exemplo de pesquisadora.

Às minhas coorientadoras, Rayane Cristian e Professora Paula. A Rayane por me acompanhar desde a graduação, e me orientar para muito além da academia. A Paula, por me acompanhar desde a graduação e sempre trazer as melhores observações e sugestões.

Ao meu grupo de projeto, Professora Glaura, Rubens, Aline, Igor, Sarah, Mariana, Matheus, Luis, Victor e Lorena por toda parceria ao longo dos anos, e todos os aprendizados e ajuda. Agradeço também a Danielle, Luan, Fernanda, Professor Rodrigo, Professor Paulo e Professor João por todos os ensinamentos, as medidas e os momentos partilhados ao longo do projeto. Foi uma trajetória muito recompensadora!

Ao GRUTAM, por ser um grupo tão diverso, caótico, mas muito acolhedor! Agradeço a todos os contemporâneos de GRUTAM, como Ana Simões, Amanda, Bernard, Maria, Tainara, Tiago, por dividirem os dias (e os equipamentos) no laboratório, trabalhar com vocês foi muito bom.

Às amigas que a UFMG me deu ao longo dos anos, desde a graduação, Marina, Josiane, Cassia, Laryssa, Clara, Raphaela, Juliana e Sthéfany. Agradeço também a Larissa e Alana, que estiveram comigo por um breve período nessa jornada.

À banca, Professor Marcelo Viana e Professor Tulio Matencio, pelo aceite ao convite e às ótimas contribuições ao trabalho.

A todas as pessoas que me ajudaram a chegar até aqui e despertaram em mim o fascínio pela pesquisa. Desde o início no DESA até minha passagem pelo CDTN e CTNANO, minha jornada de estágio e o meu período como CLT. Foram todas experiências muito importantes pelas quais serei sempre grata.

À equipe da Biblioteca Municipal de Lagoa Santa, local onde passei muitas horas dedicada a essa dissertação, pela recepção e acolhimento, e por cuidar de um espaço tão importante para a cidade.

Ao CTNANO pela infraestrutura que possibilitou com que este trabalho fosse desenvolvido.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MET e MEV.

Ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da UFRN pelas análises de difração de raios X e raios X de baixo ângulo.

Ao Núcleo de extensão do Departamento de Química da UFMG pelas análises elementares.

Ao projeto Rota 2030, que financiou este projeto, tornando-o possível.

À Universidade Federal de Minas Gerais, ao Departamento de Química da UFMG e ao Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG, por fornecerem os instrumentos para realizar este trabalho.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui. Muito obrigada!

RESUMO

Este trabalho relata o uso de carbonos mesoporosos incorporados (CMs) derivados da biomassa tanino obtidos por meio do método livre de solvente e incorporados com enxofre para aplicações em baterias de Li-S. A incorporação de enxofre foi realizada utilizando o método difusão por fusão que apresenta uma série de variáveis exploradas na literatura, entre as quais destaca-se do tipo de reator utilizado, a quantidade de enxofre incorporada, o uso de uma etapa adicional de aquecimento e as propriedades texturais do material de suporte utilizado. Dessa forma, buscou-se entender como cada uma dessas variáveis impacta na performance eletroquímica do material. CM e CMa, este último material derivado da ativação física de CM com CO₂, apresentaram volume de poros de 0,56 e 0,85 cm³g⁻¹ e área superficial específica de 668 e 1180 m²g⁻¹, respectivamente. O tipo de reator utilizado, divididos entre pressurizados e não pressurizados, apontou que a pressão do sistema impacta no resultado, com materiais obtidos nos sistemas pressurizados apresentando capacidades iniciais entre 783 e 907 mAhg_S⁻¹, enquanto aquele obtido no sistema não pressurizado apresentou capacidade inicial de 501 mAhg_S⁻¹. Já a quantidade de enxofre, que foi variada entre 25% e 66% em massa de enxofre, mostra que a quantidade de S de 50% é a proporção que melhor combina quantidade de material ativo com performance eletroquímica, resultando na capacidade inicial de 783 mAhg_S⁻¹. O uso do material ativado CMa, se comparado com CM, apresentou queda de capacidade específica, caindo de 783 mAhg_S⁻¹ para 504 mAhg_S⁻¹. Isso pode ser atribuído ao confinamento das espécies nos microporos, canais onde não existe espaço para acomodar as mudanças de volume da reação. A etapa adicional de aquecimento a 300°C é utilizada principalmente para remover enxofre superficial do material de carbono, o que ocorre de fato. Entretanto, se comparado ao material sem a etapa de aquecimento adicional, o material apresenta menor capacidade, correspondente a 765 mAhg_S⁻¹. O estudo preliminar de viabilidade técnica indica que tecnicamente, a tecnologia é viável. Do ponto de vista econômico, preliminarmente, o material apresenta custos próximos daqueles análogos disponíveis comercialmente. Assim, por meio desse trabalho pode-se entender a influência na performance eletroquímica de cada uma das variáveis de incorporação de enxofre nos CMs obtidos. Além disso, o estudo preliminar de viabilidade indica que o escalonamento do processo é viável, sendo possível obtenção de maiores quantidades de material por batelada.

Palavras-chave: carbono mesoporoso; difusão por fusão; bateria lítio-enxofre.

ABSTRACT

This work reports the use of mesoporous carbons (CMs) derived from tannin biomass obtained through the solvent-free method and therefore incorporated with sulfur for applications in Li-S batteries. Sulfur incorporation was performed using the melt diffusion method, which presents a series of variables explored in the literature, including the type of reactor used, the amount of sulfur incorporated, the use of an additional heating step and the textural properties of the support material used. Thus, this work sought to understand how each of these variables impacts the electrochemical performance of the material. CM and CMa, the latter derived from the physical activation of CM with CO₂, presented volume of 0.56 and 0.85 cm³ g⁻¹ and specific surface area of 668 and 1180 m² g⁻¹, respectively, with high surface area and pore volume, which makes them promising for applications in Li-S batteries, being able to accommodate the element and retain polysulfides in the pores. The type of reactor used, divided between pressurized and unpressurized, showed that the pressure of the system impacts on the result, with materials obtained in pressurized systems presenting initial capacities between 783 and 907 mAhg_S⁻¹, while that obtained in the unpressurized system presented initial capacity of 501 mAhg_S⁻¹. The amount of sulfur, which ranged between 25% and 66% by mass of sulfur, shows that the amount of S of 50% is the best proportion as it combines the amount of active material with electrochemical performance, resulting in the initial capacity of 783 mAhg_S⁻¹. The use of the activated material CMa, compared to CM, showed a decrease in specific capacity, decreasing from 783 mAhg_S⁻¹ to 504 mAhg_S⁻¹. This can be attributed to the confinement of the species in the micropores, channels where there is space to accommodate the volume changes during the reaction. The additional step of heating to 300°C is mainly used to remove surface sulfur, which in fact occurs. However, compared to the material without the additional heating step, the material has a lower capacity, corresponding to 765 mAhg_S⁻¹. The preliminary technical feasibility study indicates that technically, the technology is feasible. From an economic point of view, preliminarily, the material has costs close to those of commercially available analogues. Thus, through this work it is possible to understand the influence on the electrochemical performance of each of the sulfur incorporation variables in the CMs obtained. In addition, the preliminary feasibility study indicates that the scaling of the process is feasible, and it is possible to obtain larger quantities of material per batch.

Keywords: mesoporous carbon; melt diffusion; lithium-sulfur battery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Densidade de energia versus densidade específica de vários tipos de bateria.	23
Figura 2. Perfil característico de carga e descarga de uma reação eletroquímica Li-S. ²⁵	
Figura 3. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o material obtido por Ryoo e colaboradores (1999).	28
Figura 4. Esquema comparativo de obtenção de carbonos mesoporosos via a) método molde rígido e b) método molde flexível.	29
Figura 5. a) Exemplos de fórmulas estruturais mínimas dos surfactantes F127, P123 e F108 e b) Exemplo de estrutura de copolímero tribloco.	30
Figura 6. Esquema de síntese livre de solvente utilizando moinho de bolas.	31
Figura 7. Transformações estruturais do enxofre em diferentes temperaturas.	35
Figura 8. Diagrama de fases do enxofre.	36
Figura 9. Esquema de obtenção dos materiais.	42
Figura 10. Figuras dos reatores utilizados no trabalho. A. Reator 1 (R1), sistema não pressurizado; b. Reator 2 (R2), sistema pressurizado; c. Reator 3 (R3), sistema pressurizado.	46
Figura 11. Curvas de termogravimetria (TG)) e termogravimetria derivada (DTG) para CM e CMA	51
Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de poros para CM e CMA.	53
Figura 13. Classificação de isotermas de acordo com a IUPAC.	54
Figura 14. Classificação de histereses e seus respectivos tipos de poros.	55
Figura 15. Espectros Raman obtidos para CM e CMA.	57
Figura 16. Difrátogramas de raios X para as amostras CM e CMA, bem como o difratograma padrão de carbono (JCPDS 89-8487).	58
Figura 17. Difrátogramas de raios X de baixo ângulo para CM e CMA.	59
Figura 18. Microscopias eletrônicas de transmissão para a-d. CM; e-h. CMA; Microscopias eletrônicas de varredura de i-j. CM; m-n. CMA, mapeamento de carbono para k. CM e o. CMA, e mapeamento de oxigênio para l. CM e p. CMA.	60
Figura 19. Curvas de termogravimetria (TG) para os materiais incorporados com enxofre, CM50SR1, CM50SR2, CM50SR3 e enxofre elementar.	63
Figura 20. Curvas de termogravimetria derivada (DTG) para os materiais incorporados com enxofre, CM50SR1, CM50SR2, CM50SR3 e enxofre elementar.	64
Figura 21. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de poros os materiais CM50SR1, CM50SR2 E CM50SR3.	66

Figura 22. Etapas de preenchimento de poros durante a incorporação de enxofre.....	68
Figura 23. Difrátogramas de raios X para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3, bem como o difratograma de carbono e enxofre elementar.	68
Figura 24. Espectros Raman obtidos para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3.	70
Figura 25. Difrátogramas de raios X de baixo ângulo para CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3.	71
Figura 26. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para CM50SR1, a-d.; CM50SR2, e-h; e CM50SR3, i-l.	72
Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para CM50SR1 a-c.; CM50SR2 g-i. e CM50SR3 m-o. Imagens de mapeamento químico (EDS) para os elementos	73
Figura 28. Performance em diferentes densidades de correntes para CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3.	74
Figura 29. Curvas de termogravimetria (TG) para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	78
Figura 30. Curvas de termogravimetria derivada (DTG) para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	79
Figura 31. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	82
Figura 32. Distribuição de poros os experimentos CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	83
Figura 33. Difrátogramas de raios X para os materiais CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2 e para enxofre e carbono.....	85
Figura 34. Espectros Raman obtidos para as amostras CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	86
Figura 35. Imagens de MET para a-d) CM25SR2, e-f) CM30SR2 e i-l) CM66SR2.	88
Figura 36. Imagens de microscopia de varredura (MEV) para a. CM25SR2; d. CM30SR e g. CM66SR2. Imagens de mapeamento químico (EDS) para os elementos carbono (azul) e enxofre (amarelo) para b-c. CM25SR2; e-f. CM30SR2 e h-i. CM66SR2.	89
Figura 37. Difrátogramas de raios X de baixo ângulo para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	90
Figura 38. Performance em diferentes densidades de correntes para CM25SR2, M30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	91
Figura 39. Curvas TG para CM50SR2, CMa50SR2 e enxofre elementar.....	93
Figura 40. Curvas DTG para CM50SR2, CMa50SR2 e enxofre elementar.	94
Figura 41. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de poros para as amostras CM50SR2 e CMa50SR2.	97

Figura 42. Difractogramas de raios X obtidos para as amostras CM50SR2 e CMa50SR2, e padrões de difração para enxofre elementar e carbono.	99
Figura 43. Espectros Raman obtidos para as amostras CM50SR2 e CMa50SR2. ...	100
Figura 44. Imagens de MEV para a-c) CMa50SR2. Imagens de mapeamento químico (EDS) para os elementos carbono (azul) e enxofre (amarelo) para d-e) CMa50SR2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para f-i) CMa50SR2.	101
Figura 45. Difractogramas de raios X de baixo ângulo para CM50SR2 e CMa50SR2.	102
Figura 46. Performance em diferentes densidades de correntes para CM50SR2 e CMa50SR2.	103
Figura 47. Curvas TG para CM50SR2 e CM50SR2300.	106
Figura 48. Curvas DTG para CM50SR2 e CM50SR2300.	107
Figura 49. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de poros para as amostras CM50SR2 e CM50SR2300.	110
Figura 50. Difractogramas de raios X obtidos para as amostras CM50SR2 e CM50SR2300, e padrões de enxofre elementar e carbono.	112
Figura 51. Espectros Raman obtidos para as amostras CM50SR2 e CM50SR2300.	113
Figura 52. Imagens de MEV para a-c) CM50SR2300. Imagens de mapeamento químico (EDS) para os elementos carbono (azul) e enxofre (amarelo) para d-e) CM50SR2300. Imagens de MET para f-i) CM50SR2300.	114
Figura 53. Raios X de baixo ângulo para CM50SR2 e CM50SR2300.	115
Figura 54. Performance em diferentes densidades de correntes para CM50SR2 e CM50SR2300.	116
Figura 55. Escala das fases da inovação proposta por Buchner e colaboradores.	123
Figura 56. a. Imagem do Reator 2 e exemplificação da zona fria do reator quando no forno (o reator na imagem está fora do forno). b. exemplo da condensação de enxofre.	126

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Experimentos de incorporação de enxofre realizados, as variáveis avaliadas e o objetivo de cada ensaio.	47
Quadro 2. Estudo preliminar de viabilidade técnica e econômica do escalonamento do processo.	50
Quadro 3. Escala de Maturidade Tecnológica (TRL) criada pela Agência Aeroespacial Americana (NASA).	121
Quadro 4. Escala TRL para processos da indústria química proposta por Buchner e colaboradores.	122
Quadro 5. Escala TRL para o desenvolvimento de baterias proposta por Frith e colaboradores.	124
Quadro 6. Produtos similares ao carbono mesoporoso incorporado com enxofre disponíveis no mercado.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de perda de massa, referentes à oxidação de carbono obtidas pelas curvas TG/DTG e comparação com os resultados de análise elementar CHNS para os materiais CM e CMa.	52
Tabela 2. Parâmetros texturais para as amostras CM e CMa.	56
Tabela 3. Rendimentos experimentais dos ensaios de incorporação de enxofre realizados na avaliação da influência dos reatores.	62
Tabela 4. Descrição dos eventos das curvas TG/DTG e comparação com os resultados de CHNS para os ensaios realizados na avaliação da influência dos reatores.	65
Tabela 5. Parâmetros texturais para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3.	67
Tabela 6. Performance eletroquímica de outros materiais a base de biomassa em baterias de Li-S.	75
Tabela 7. Descrição dos eventos das curvas TG/DTG e comparação com os resultados de CHNS para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	81
Tabela 8. Parâmetros texturais para as amostras CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.	84
Tabela 9. Descrição dos eventos das curvas TG/DTG e comparação com os resultados de CHNS para CM50SR2 e CMa50SR2.	96
Tabela 10. Parâmetros texturais para as amostras CM50SR2 e CMa50SR2.	98
Tabela 11. Performance eletroquímica de alguns materiais ativados em baterias de Li-S.	104
Tabela 12. Descrição dos eventos das curvas TG e comparação com os resultados de CHNS para os ensaios realizados na avaliação da influência da etapa a 300 °C.	109
Tabela 13. Parâmetros texturais para as amostras CM50SR2 e CM50SR2300.	111
Tabela 14. Performance eletroquímica de alguns materiais obtidos com etapa de aquecimento a 300°C em baterias de Li-S.	117
Tabela 15. Produtos necessários para obtenção de 1 kg de material de carbono incorporado com enxofre.	129
Tabela 16. Equipamentos necessários para aumentar a escala de obtenção do material incorporado com enxofre.	131

LISTA DE ABREVIações

BET - Brunauer, Emmet e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

CM – Carbono mesoporoso

CM25SR2 – CM incorporado com 25% de enxofre utilizando o Reator 2

CM30SR2 – CM incorporado com 30% de enxofre utilizando o Reator 2

CM50SR1 – CM incorporado com 50% de enxofre utilizando o Reator 1

CM50SR2 – CM incorporado com 50% de enxofre utilizando o Reator 2

CM50SR3 – CM incorporado com 50% de enxofre utilizando o Reator 3

CM50SR2300 – CM incorporado com 50% de enxofre utilizando o Reator 2 com etapa adicional de aquecimento a 300°C

CM66SR2 – CM incorporado com 66% de enxofre utilizando o Reator 2

Cma – Carbono mesoporoso ativado

Cma50SR2 – Cma incorporado com 50% de enxofre utilizando o Reator 2

CTAB - Cetyltrimethylammonium Bromide (brometo de hexadeciltrimetilamônio)

CTNANO – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno

DRX - Difração de Raios X

DTG - Termogravimetria derivada

EDS - Energy-dispersive spectroscopy (espectroscopia de raios X por dispersão em energia)

EISA - evaporation-induced self-assembly (automontagem induzida por evaporação)

Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa (Fundep)

GruTAm - Grupo de Tecnologias Ambientais

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel Intergovernamental Sobre Mudanças Climáticas)

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

LABPEMOL - Laboratório de Peneiras Moleculares

Li-S – Lítio-Enxofre

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

NASA - National Aeronautics and Space Administration (Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço)

P&D – Pesquisa e desenvolvimento

Pré EVTE - Estudo Preliminar de Viabilidade Técnica e Econômica

R1 - Reator 1

R2 - Reator 2

R3 - Reator 3

SISA - Salt-induced self-assembly (automontagem induzida por sal)

TG - termogravimetria

TRL – Technology Readiness Level (Escala de maturidade tecnológica)

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UNS - Universidade Sebelas Maret

SUMÁRIO

1	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	20
1.1	Justificativa.....	20
1.2	Objetivo	21
1.2.1	<i>Objetivo geral.....</i>	<i>21</i>
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	<i>21</i>
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1	Baterias de Lítio-enxofre.....	22
2.2	Carbonos mesoporosos e biomassa	27
2.3	Incorporação de Enxofre	34
2.4	Estudo Preliminar de Viabilidade Técnica e Econômica	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	Parte experimental	45
3.1.1	<i>Obtenção do carbono mesoporoso</i>	<i>45</i>
3.1.2	<i>Ativação física do carbono mesoporoso.....</i>	<i>45</i>
3.1.3	<i>Incorporação de enxofre</i>	<i>45</i>
3.2	Caracterização dos materiais	47
3.2.1	<i>Análise Térmica</i>	<i>48</i>
3.2.2	<i>Análise Elementar (CHNS)</i>	<i>48</i>
3.2.3	<i>Difração de raios X (DRX) e difração de raios X de baixo ângulo....</i>	<i>48</i>
3.2.4	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	<i>48</i>
3.2.5	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.....</i>	<i>48</i>

3.2.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)</i>	48
3.2.7	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	49
3.3	Ensaio eletroquímico	49
3.4	Estudo Preliminar de Viabilidade Técnica e Econômica	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Obtenção e caracterização do carbono mesoporoso (CM) e obtenção e caracterização do carbono mesoporoso ativado (C _{Ma})	51
4.2	Obtenção e caracterização dos carbonos mesoporosos incorporados com enxofre	61
4.2.1	<i>Avaliação do efeito do reator</i>	61
4.2.2	<i>Avaliação da proporção carbono:enxofre (C:S)</i>	76
4.2.3	<i>Avaliação do efeito da ativação do carbono mesoporoso</i>	92
4.2.4	<i>Avaliação da adição da etapa de aquecimento 300°C</i>	105
4.2.5	<i>Conclusões sobre as variações de parâmetros experimentais e performance eletroquímica</i>	118
4.3	Estudo Prévio de Viabilidade Técnica e Econômica (Pré-EVTE).....	119
4.3.1	<i>Processo produtivo</i>	119
4.3.2	<i>Maturidade tecnológica</i>	120
4.3.3	<i>Complexidade tecnológica</i>	124
4.3.4	<i>Rendimento do processo</i>	126
4.3.5	<i>Geração de resíduos</i>	127
4.3.6	<i>Logística</i>	127
4.3.7	<i>Mercado, valor agregado do produto e estimativa de investimento</i>	128
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	132

REFERÊNCIAS.....134

APÊNDICE145

Apêndice A..... 145

1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

1.1 Justificativa

Mudanças climáticas são um tema atual e de extrema importância. De acordo com o Painel Intergovernamental Sobre Mudanças Climáticas (IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*), as atividades humanas são a principal causa de aquecimento desde meados do século 20 (1). Alterações climáticas têm impactos como secas, enchentes, aumento dos níveis oceânicos e perda da biodiversidade – e muitos desses efeitos são irreversíveis (1).

São necessárias estratégias para adaptação e mitigação dos impactos climáticos, como a redução das emissões de gases do efeito estufa (2). O setor automotivo é um dos setores mais rentáveis atualmente, e um dos maiores responsáveis pelas emissões de gases de efeito estufa – cerca de 60 a 70% das emissões (3). A eletrificação terá um papel fundamental na diminuição dessas emissões, com o setor que vem crescendo cerca de 40% ao ano desde 2016 (4).

Como uma resposta para essas necessidades, a proposta do projeto “Bateria de Lítio-Enxofre: desenvolvimento do componente baseado em materiais avançados” na linha V (Biocombustíveis, Segurança Veicular e Propulsão Alternativa à Combustão) do Programa Rota 2030, coordenado pela Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa (Fundep) foi aprovada. O Rota 2030 é um programa criado pelo Governo Federal para apoio, estímulo e incentivo à indústria automotiva nacional (5). Dentro da linha V está o tema Propulsão alternativa a combustão, no qual a propulsão elétrica está inserida (5).

Existe uma demanda no setor de carros elétricos por sistemas de baterias recarregáveis, no qual as baterias de lítio-enxofre (Li-S) são uma opção muito interessante, já que são relativamente mais baratas que baterias lítio-íon, mais seguras, possuem alta capacidade específica teórica ($1.675 \text{ mA h g}^{-1}$) e alta densidade de energia ($2.600 \text{ W h kg}^{-1}$) (6,7).

Entretanto, o dispositivo apresenta desafios na sua operação, tais como a baixa condutividade do enxofre e a liberação de espécies solúveis – chamadas polissulfetos (8,7). Esses e outros desafios acabam impactando na transição do dispositivo do laboratório para o mercado (9).

Dessa forma, diversas estratégias são utilizadas para contornar esses desafios na vasta literatura sobre o assunto (8). O uso de carbonos mesoporosos como suporte para o enxofre é uma delas que vem sendo explorada desde 2009, por ser um material condutor e com poros que podem reter as espécies solúveis (10,11). Esses materiais têm sido alvo de

estudo do nosso grupo de pesquisa a alguns anos, obtendo avanços na síntese e obtenção desses materiais já publicados no trabalho de Silva e colaboradores (2021), com os esforços resultando no desenvolvimento e adaptação de metodologia que permite a obtenção de carbonos mesoporos ordenados (12,13,14).

O uso de biomassa (material de origem vegetal ou animal, muitas vezes resíduo ou subproduto, que pode ser usado para geração de energia) para a produção de materiais avançados, como carbonos mesoporosos, é relevante não só do ponto de vista econômico, pois se trata de um material presente em abundância no ambiente, mas também é interessante do ponto de vista ambiental (3,15,16). A modificação, como o aumento de área (ativação), e aplicação desses materiais para baterias Li-S já é uma realidade, trazendo vantagens dos pontos de vista de performance, econômico e ambiental (17,18).

Dessa forma, o presente trabalho visa produzir diferentes materiais de carbono mesoporoso a partir de biomassa através de metodologia já desenvolvida pelo grupo e estudar sua incorporação com enxofre para seu uso na construção de cátodos de baterias Li-S, além de avaliar os aspectos técnicos e econômicos da produção desses materiais para que se possa avaliar a sua viabilidade de aplicação em maior escala.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho foi a síntese e caracterização de carbonos mesoporosos incorporados com enxofre destinados a aplicações em baterias Lítio-Enxofre e um estudo preliminar de viabilidade técnica e econômica do processo.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar carbonos mesoporosos a partir da biomassa tanino através do método livre de solventes (*solvent-free*);
- Incorporar enxofre em carbonos mesoporosos através do método difusão por fusão e caracterizar os materiais obtidos;
- Avaliar o desempenho eletroquímico dos cátodos produzidos com os materiais em baterias do tipo *coin cell* utilizando a técnica de carga e descarga galvanostática;
- Avaliar a influência de parâmetros sintéticos utilizados na incorporação de enxofre como o tipo de reator utilizado, proporção carbono:enxofre utilizada, etapa de aquecimento adicional;
- Estudar a viabilidade técnica e econômica preliminar da síntese de carbonos mesoporosos incorporados com enxofre para o uso em baterias de Li-S.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Baterias de lítio-enxofre

Baterias, conhecidas também como células eletroquímicas, são dispositivos de armazenamento de energia que permitem a conversão da energia liberada em uma reação química em energia elétrica (19,20). A invenção desses dispositivos é atribuída a Luigi Galvani na Universidade de Bologna e a Alessandro Volta na Universidade de Pavia durante o final do século XVIII (19,20).

A contribuição de Volta é muito atribuída a bioenergia (no sentido de que animais podiam produzir energia), devido à natureza de seus experimentos (19). Já a contribuição de Galvani é mais associada com o armazenamento de energia, com seu experimento consistindo em uma sequência de discos alternados de zinco e prata separados por um pano embebido em solução de NaCl (19).

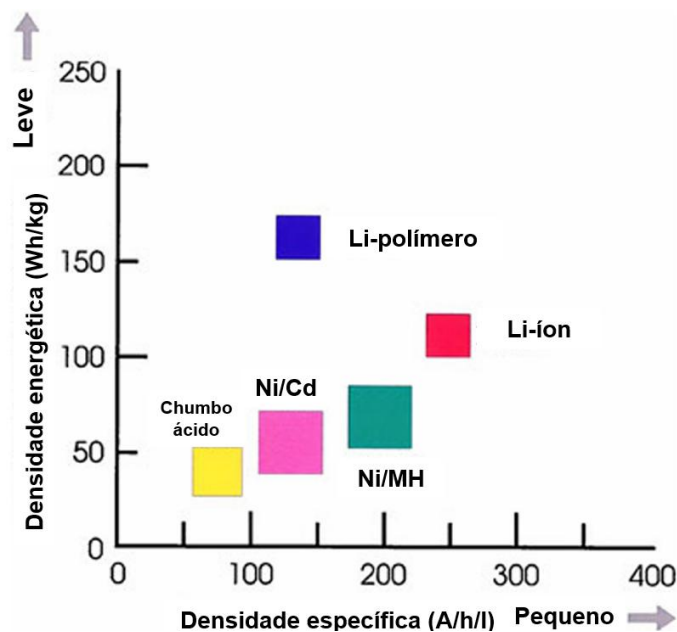
O trabalho de Galvani tornou a célula eletroquímica extensivamente conhecida, gerando impacto que perdura por toda a história de desenvolvimento das baterias. Importantes trabalhos posteriores, como a bateria baseada em um ânodo de zinco e cátodo de óxido de manganês com carbono imersos em solução aquosa de cloreto de amônio, de Georges-Lionel Leclanché em 1866, tiveram influência do trabalho de Galvani (19,20).

Logo depois vieram os trabalhos que são a base das baterias atuais: em 1859 foi criada a bateria chumbo ácido pelo francês Gaston Planté e em 1901 o sueco Waldmar Jungner apresentou a bateria recarregável de níquel cádmio (19,20).

Dispositivos baseados nas invenções de Planté, Jungner e Leclanché - com mudanças relacionadas a materiais e embalagem - eram suficientes para suprir a demanda por armazenamento de energia até pouco mais da metade século XX (19,20).

Entretanto, nos anos 1960 surgiu uma nova demanda decorrente especialmente de novos dispositivos militares, médicos e eletrônicos que exigiam fontes de alta energia e potência (19,20). As aplicações exigiam maiores densidades específicas e de energia, o que as baterias da época não apresentavam, como mostra a Figura 1.

Figura 1. Densidade de energia versus densidade específica de vários tipos de bateria.



Fonte: Adaptado de Scrosati (2011)(19).

Isso levou a busca por novos materiais que pudessem propiciar as características necessárias às demandas, sendo o lítio um forte candidato. O uso do lítio (Li) - elemento descoberto em 1817 por Arfwedson e Berzelius - para finalidades eletroquímicas foi iniciado por Lewis no começo do século XX (20). A transição para o uso de lítio poderia de fato aumentar a densidade energética e específica das baterias, com o Li apresentando 3680 Ah kg⁻¹ enquanto o Zn, por exemplo, apresenta 860 Ah kg⁻¹ (19,20).

As primeiras baterias Li-íon produzidas eram primárias, ou seja, não eram recarregáveis(19). A tecnologia foi popularizada pela bateria lítio-iodo, utilizada em marca passos, que substituiu a bateria de zinco-mercúrio, conferindo maior ciclo de vida para os dispositivos e mais qualidade de vida aos pacientes (19). O caso de sucesso mostrou que o elemento tinha potencial de atender as demandas da época.

As primeiras baterias de lítio comercialmente disponíveis, usadas principalmente para dispositivos eletrônicos como relógios eletrônicos e câmeras, foram produzidas utilizando dióxido de manganês como material do cátodo (19).

Toda essa movimentação levou a busca por materiais para cátodo que pudessem tornar as baterias recarregáveis. As baterias Li-íon recarregáveis chegaram ao mercado no final da década de 1970. Em 1978 foram desenvolvidos os eletrodos de “inserção” e

“intercalação”, conceito proposto por Armand (20), de maneira a permitir a inserção e remoção reversível de íons lítio da sua estrutura sem afetar a estrutura eletrônica (balanceando a inserção de cargas positivas através do íon lítio) e cristalina. Metais de transição eram ótimos candidatos, permitindo diferentes números de oxidação e a troca de íons lítio na sua estrutura em camadas(20,19).

As primeiras baterias de lítio recarregáveis usavam como material do cátodo TiS_2 (desenvolvida pela Exxon Company nos Estados Unidos) ou MoS_2 (fabricada pela Moli Energy no Canadá) (19). Entretanto, existiam problemas em decorrência do uso de lítio metálico, elemento muito reativo que por vezes levava a acidentes e afetava a operação a longo prazo devido a formação de dendritos (20,19).

Tais problemas foram contornados com uma abordagem de um novo ânodo, evitando a formação de dendritos e os riscos associados a esse fenômeno. A nova abordagem usa dois eletrodos, um capaz de receber íons lítio (ânodo) e um capaz de liberar íons lítio (cátodo), de maneira que o íon fique transitando entre os dois eletrodos (20,19).

Dessa forma, chegou ao mercado a bateria utilizando grafite, material capaz de receber íons lítio (ânodo), e óxido de lítio cobalto como o cátodo, fonte de íons lítio, produzida pela SONY (21,20,19). O cátodo de LiCoO_2 foi proposto em 1979 por Goodenough, como uma inspiração do trabalho de Hagenmuller de 1973, onde o pesquisador propôs o uso de Na_xCoO_2 (20).

Deste modo, a bateria de Li-íon tem sido dominante no mercado de armazenamento de energia desde a sua comercialização pela SONY em 1991 (22). Existem outros materiais de cátodo que foram explorados por vários grupos através da otimização do LiCoO_2 , tais como $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ que dividem espaço no mercado com o material LiFePO_4 , porém o uso de materiais como o LiCoO_2 ainda é prevalente (20,21).

Uma demanda parecida com aquela que surgiu nos anos 1960 emerge atualmente, com a exigência de uma nova geração de baterias que atenda as demandas dos dispositivos que serão indispensáveis na transição energética. As baterias, nesse quesito, são consideradas dispositivos fundamentais no combate as mudanças climáticas e na integração de fontes renováveis de energia (2,23).

Aplicações como carros elétricos exigem dispositivos com maior densidade de energia e a busca por dispositivos apresenta novos candidatos explorados na literatura para a próxima geração de baterias, como é o caso de baterias de sódio-íon, cálcio-íon e baterias lítio-íon com novos materiais (24).

Na busca por materiais alternativos para baterias de lítio, desenvolver novos materiais para cátodos é fundamental, uma vez que esse componente é responsável por até 25% do

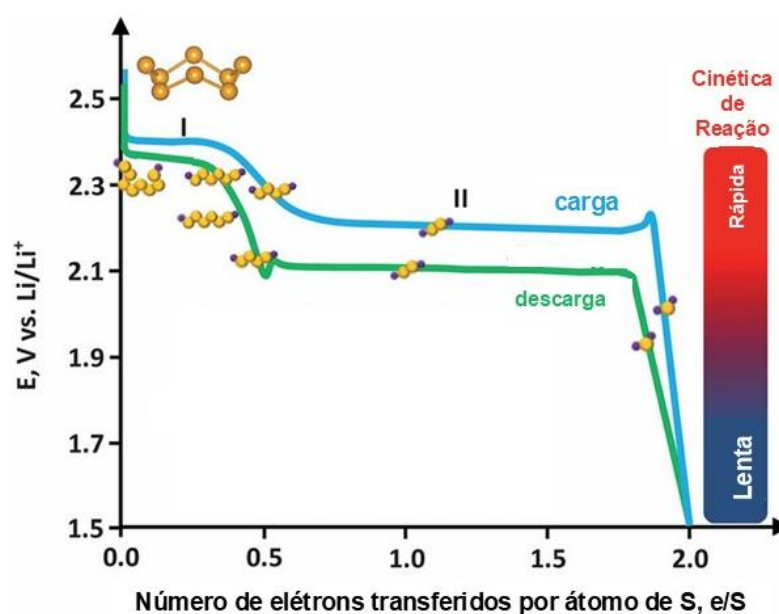
custo das baterias Li-íon atuais, tendo o potencial de se tornar um componente mais barato com a introdução do enxofre como material ativo (25,23). São exemplos de novos materiais para cátodo de baterias de lítio as baterias de lítio-enxofre (Li-S) e lítio-ar (Li-O₂) (26).

Na nova geração de baterias pós Li-íon, as baterias de Li-S são consideradas as escolhas para aplicações que exigem elevada densidade de energia (27). Essa bateria é assim identificada devido às suas vantagens comparadas a baterias regulares de Li-íon, as quais se podem mencionar a sua elevada densidade energética (2.600 W h kg⁻¹), alta capacidade específica teórica (1.675 mA h g⁻¹), maior segurança, menor impacto ambiental, elevadas taxas de carga e descarga, maior faixa de temperatura de operação e menor custo nos materiais utilizados (6,7,8).

O uso do enxofre como material para cátodo de baterias data de antes mesmo da introdução da bateria recarregável de Li-íon (8). Foi o trabalho patenteado em 1962 de Hebert e Ulam que introduziu o uso de enxofre como material para cátodos, seguido por outras invenções que variavam o eletrólito do dispositivo (8,28,29). Nos anos 1980, a pesquisa acerca do tema continuou caminhando, com progressos no esclarecimento das reações envolvidas e nos materiais da célula (8).

A bateria Li-S funciona através das reações redox envolvendo o enxofre, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2. Perfil característico de carga e descarga de uma reação eletroquímica Li-S.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2013)(30).

Como ilustrado na Figura 2 apresentada acima, no processo de descarga o lítio metálico é oxidado para íons lítio, espécies que vão para o cátodo através do eletrólito com a finalidade de litar o enxofre, formando compostos do tipo Li-S. A reação apresenta dois patamares (I e II). No patamar I, em torno de 2,4 V, o S₈ é reduzido a Li₂S₄, reação que fornece 418 mA g⁻¹, cerca de 25% da capacidade teórica da bateria. A espécie Li₂S₄ é então reduzida para Li₂S, recebendo 3/2 elétron, no platô II (em torno de 2,1 V), atingindo 1254 mA g⁻¹ de capacidade. No processo de carga ocorrem as reações inversas, com a espécie Li₂S sendo convertida em S₈ (31). As reações estão descritas a seguir.

Reações da descarga:



Reações da carga:



Além da formação de dentritos, outros desafios relacionados a essa tecnologia são a natureza isolante do enxofre - o que implica no uso de materiais condutores -, a grande variação de volume das espécies durante a reação (cerca de 80% de aumento de volume) (6,7,8,28), a formação de espécies solúveis (polissulfetos) no eletrólito, que ocorre nas reações intermediárias (Li₂S_x, 6 ≤ x ≤ 8), e podem difundir para longe do cátodo. Essas espécies podem alcançar o ânodo e reagir com o lítio metálico, formando espécies insolúveis (Li₂S₂ e Li₂S) e acarretando a perda de material ativo, efeito discutido na literatura como *shuttle effect* (32).

Para contornar esses problemas, grande progresso tem sido feito nas pesquisas nos últimos anos. Estratégias como o emprego de materiais porosos, sítios de adsorção, materiais com elevado volume de poros tem sido usados (31,8,33). O design de materiais para baterias Li-S é um passo importante na superação dos desafios e na rota de inserção desses dispositivos no mercado, aumentando sua maturidade tecnológica (27). Portanto, materiais de carbono e materiais nanoestruturados tem sido introduzidos como ferramentas para auxiliar nos principais desafios da bateria (8).

Materiais de carbono contendo micro e mesoporos são tidos como boas estratégias, pois são condutores, podem acomodar as mudanças de volume, além de possuírem poros

que podem ser usados como estratégia para retenção de polissulfetos (11,34). Wang *et al.* (2008) foram os primeiros a reportar o uso de um carbono mesoporoso com poros do tipo buraco de minhoca (poros não ordenados) para o uso em baterias de Li-S (35).

Dessa forma, no tópico 2.2 é apresentado um pouco mais sobre a obtenção de carbonos mesoporosos. Maiores detalhes sobre a obtenção de materiais de carbono incorporados com enxofre para uso nos cátodos são fornecidos no tópico 2.3.

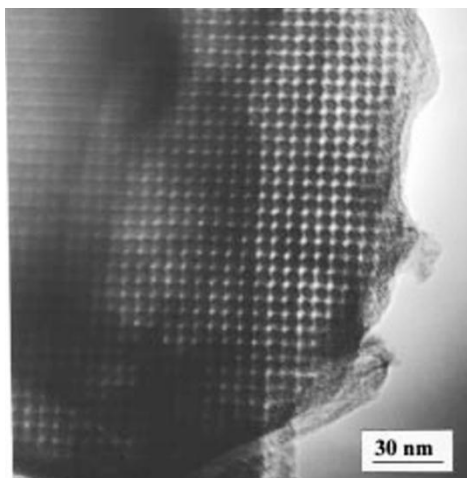
2.2 Carbonos mesoporosos e biomassa

Materiais de carbono tem atraído o interesse da comunidade científica há um certo tempo, com a descoberta e síntese de materiais como nanotubos de carbono e grafeno (36,37). Uma classe de materiais que vem sendo crescentemente explorada são os carbonos mesoporosos (CMs) (38). De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, União Internacional de Química Pura e Aplicada), poros com tamanho entre 2 e 50 nm são classificados como mesoporos (39). Já materiais que possuem poros menores que 2 nm são considerados microporosos, e aqueles com poros maiores que 50 nm são denominados macroporosos (39).

A presença de mesoporos, que podem ter diferentes geometrias e tamanhos, em conjunto com a composição química, confere aos carbonos mesoporosos propriedades como estabilidade físico-química, volume de poros e área superficial específica elevada (38,40,41). Tais características possibilitam uma elevada gama de aplicações, o que justifica o crescente interesse acerca da obtenção e caracterização desses materiais (40).

É atribuído a Ryoo e colaboradores (1999) a primeira síntese desses materiais (42). A obtenção foi realizada através de metodologia denominada molde rígido (*hard template*), que usa moldes rígidos que já possuem mesoporos e são impregnados com a fonte de carbono desejada, levando a obtenção de carbonos altamente ordenados, como apresentado na imagem de microscopia eletrônica de transmissão a seguir (Figura 3) (42). Tal metodologia também foi alvo de publicação contemporânea a de Ryoo e colaboradores por parte de Lee e colaboradores (1999), onde os autores utilizaram uma sílica mesoporosa (MCM-48) para obtenção de carbonos mesoporosos ordenados com a finalidade de aplicação em capacitores (43).

Figura 3. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o material obtido por Ryoo e colaboradores (1999).



Fonte: Ryoo *et al.* (1999)(42).

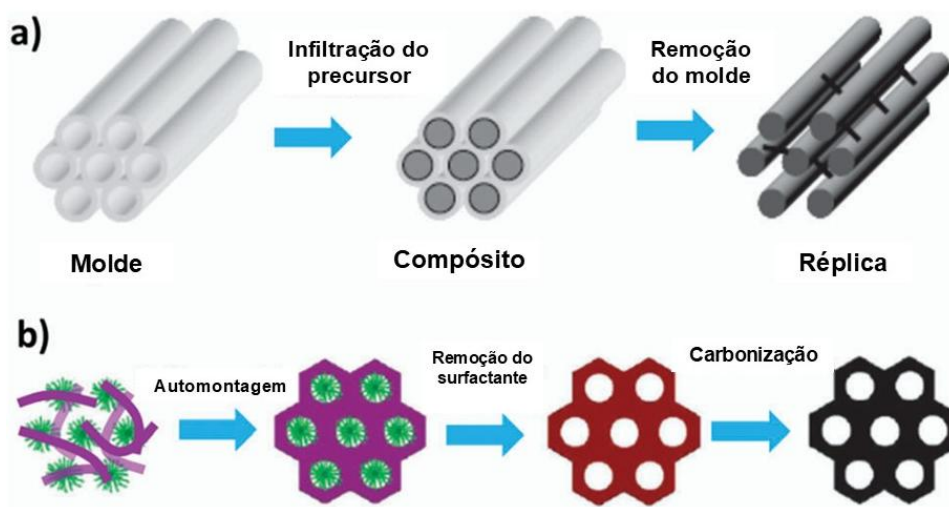
No método usado por Ryoo e Lee, o molde se trata de uma sílica mesoporosa que deve ser removida por meio fortemente ácido após a carbonização (42,43). Uma das vantagens do método molde rígido é a obtenção de CMs com poros altamente ordenados (42,44,38). Entretanto, por exigir o uso de moldes mesoporosos, como sílica mesoporosa, essa metodologia tem um custo elevado. Outra desvantagem é a necessidade da remoção do molde utilizando substâncias altamente ácidas ou básicas, o que implica não só em custos, mas também na geração de resíduos perigosos (45,38,12).

Dessa descoberta, surgiu um crescente interesse na síntese e caracterização desses materiais, além de pesquisas direcionadas a alternativas sintéticas para diminuir o custo e o geração de resíduos(38).

Para contornar os desafios do método molde rígido, uma nova forma de sintetizar CMs foi desenvolvida (38,46). Esse método é denominado molde flexível (*soft template*), e usa moldes flexíveis para obtenção das estruturas mesoporosas, e foi proposto inicialmente por Liang e colaboradores em 2004 (47,48). A rota sintética envolve o uso de surfactantes, que são colocados em contato com a fonte de carbono em um meio que pode ser ácido, neutro ou básico, em conjunto com um agente reticulante (48). O agente reticulante tem a função de orientar a formação das mesoestruturas através da automontagem (*self-assembly*) (49). Após a formação das micelas, ocorre a precipitação e a carbonização do material, etapa onde o surfactante é removido (45,38,12,48).

As principais etapas das duas metodologias, molde rígido e molde flexível, estão ilustradas a seguir, na Figura 4.

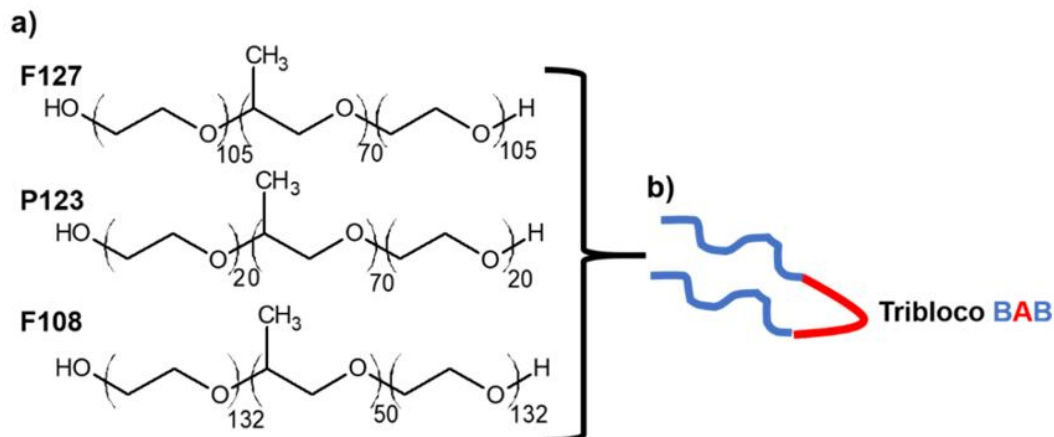
Figura 4. Esquema comparativo de obtenção de carbonos mesoporosos via a) método molde rígido e b) método molde flexível.



Fonte: Adaptado de Lu (2006) e Eftekhari (2017) (50,51).

As primeiras metodologias de molde flexível utilizavam com frequência o CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio), mas os carbonos obtidos apresentavam baixo ordenamento de poros e ampla distribuição de tamanho de poros (52,38). Isso se deve a fatores como o surfactante não interagir bem com a matriz carbônica, a recuperação das micelas dificultada e dificuldade em controlar a polimerização (52,38). Dessa forma, foram testados surfactantes copolímeros tribloco, sendo P123, F127 e F108 os mais utilizados (38,46). Essa classe de surfactantes é formada por copolímeros contendo três blocos, sendo os dois das extremidades iguais, como mostra sua estrutura apresentada na Figura 5 a seguir (52,38).

Figura 5. a) Exemplos de fórmulas estruturais mínimas dos surfactantes F127, P123 e F108 e b) Exemplo de estrutura de copolímero tribloco.



Fonte: Silva (2022) (38).

Já com relação as fontes de carbono exploradas, as principais são aquelas que possuem grupos fenólicos, como fenol, resorcinol e floroglucinol, pois esses grupos interagem bem com os grupos presentes nos surfactantes – fator extremamente importante para sucesso na obtenção dos CMs - além de ser capaz de reter as estruturas pré-formadas durante a pirólise (38,52,47).

O método molde flexível foi amplamente explorado e pode apresentar algumas variações, sendo as mais utilizadas a automontagem induzida por sal (SISA, *salt-induced self-assembly*), automontagem induzida por evaporação (EISA, *evaporation-induced self-assembly*) e autoclavagem hidrotérmica (45,38,12).

A automontagem induzida por evaporação usa da evaporação de solventes orgânicos para a formação das mesoestruturas, enquanto na automontagem induzida por sal ocorre em meio aquoso e depende bastante de condições experimentais, como o pH. A autoclavagem hidrotérmica é realizada em autoclaves em meio básico em baixas temperaturas (cerca de 600°C (53,54)) (45,38,12,46).

O método molde flexível apresenta a vantagem de não necessitar do uso de moldes rígidos, diminuindo o custo, permitindo assim a obtenção das estruturas mesoporosas de forma direta, sem a necessidade de remoção do molde rígido através de ácidos ou bases, o que contribui para a redução da geração de resíduos (48,38). Além disso, o controle do tamanho dos poros do material pode ser feito de forma simples através da proporção de precursor de carbono e surfactante (45,38,12).

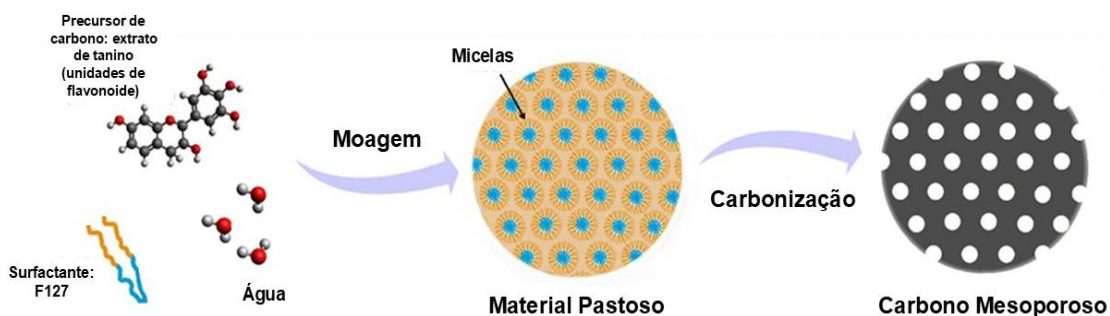
Em mais um avanço na metodologia de síntese de CMs envolvendo moldes flexíveis está o método livre de solvente (*solvent-free*), uma metodologia que não usa solventes orgânicos ou meio aquoso (38,55,56). Esse método apresenta, além das vantagens associadas ao método de moldes flexíveis, a vantagem ambiental de não gerar resíduos líquidos (38,55,56).

Um dos primeiros trabalhos publicados com a metodologia é o de Wang e colaboradores (2014), onde os pesquisadores utilizaram resorcinol, melamina ou ácido fosfomolibdico como fonte de carbono, F127 como surfactante e tereftalaldeído como agente reticulante (57). A maceração realizada foi manual, e o processo contou com duas etapas de aquecimento, a primeira a 100°C por 8 h e a segunda a 600°C por 3 h (57). O resultado obtido foram carbonos mesoporosos ordenados com áreas superficiais variando de 390 a 790 m² g⁻¹ (57).

Na metodologia livre de solvente, as sínteses usam pelo menos duas etapas de aquecimento com taxas baixas (em torno de 1,5°C/min), como apresentado no trabalho de Wang e colaboradores (2014) (57,38,12). A primeira etapa, cuja temperatura gira em torno de 400°C, é destinada a remoção do surfactante (57,38,12). Já a segunda etapa de aquecimento, que ocorre acima de 600°C, é responsável pela carbonização das mesoestruturas para organização do material de carbono (57,38,12). Nessa metodologia, os precursores (fonte de carbono, surfactante e agente reticulante) são macerados em moinho de bolas ou manualmente, e a energia fornecida pela moagem induz a automontagem do material, função também exercida por uma das etapas de aquecimento na carbonização (38,57). O uso de energia mecânica, seja ela através de impacto, compressão, cisalhamento, atrito ou alongamento para síntese é denominada mecanoquímica (58,16).

A seguir está apresentado um exemplo de síntese livre de solvente utilizando água (dispensando o uso de agente de ligação), objeto do trabalho de Castro-Gutiérrez e colaboradores (2018) (59).

Figura 6. Esquema de síntese livre de solvente utilizando moinho de bolas.



Fonte: Adaptado de Castro-Gutiérrez (2018) (59).

Entre os desafios do método livre de solvente estão a formação de estruturas desordenadas em meio aos carbonos mesoporosos ordenados e a baixa reprodutibilidade do método (38). Trabalhos como os de Silva (2021) tratam desses desafios, onde a autora propõe o controle da proporção de fonte de carbono e surfactante bem como da taxa de aquecimento, obtendo carbonos mesoporosos ordenados a partir da moagem de resorcinol como fonte de carbono, F127 como surfactante e tereftalaldeído como agente reticulante (12). Tais fatores – proporção de precursores, taxas de aquecimento – são extremamente importantes nas propriedades do CM, bem como a temperatura de automontagem, e podem ser usados para superar os desafios que existem no método (12,38).

Já as vantagens, além de não serem usados solventes, incluem redução de custos e facilidade do processo, com moinhos que já são capazes de processar grandes quantidades (58), aspectos que são muito importantes na indústria(57). Além disso, é possível obter carbonos porosos modificados a partir do uso de precursores que contenham o átomo de interesse (38,57). Um exemplo é o uso de melamina para obtenção de carbonos funcionalizados com nitrogênio, como no trabalho de Wang e colaboradores (2014) e Zhang e colaboradores (2019) (60,57).

Outra vantagem é a possibilidade do uso de biomassas como fonte de carbono no método livre de solvente (16,58). Biomassas podem ser definidas como matéria orgânica renovável de origem vegetal ou animal que pode ser utilizada como fonte de energia (61). Esses materiais são abundantemente disponíveis no ambiente, com a produção global de biomassa de aproximadamente 130 bilhões de toneladas anuais (16). Muitas biomassas são resíduos de atividades industriais e agrícolas (61). Com a crescente necessidade de materiais alternativos e sustentáveis, elas vêm tomando espaço nas possibilidades de inovação para diminuir a dependência em materiais de origem fóssil (3,61).

Na obtenção de CMs, o uso de biomassa desempenha o papel de fonte de carbono, uma vez que grande parte desses materiais são ricos em celulose, hemicelulose e lignina, tanino – especialmente resíduos agrícolas - e contém grupos fenólicos naturais (61,62).

São exemplos de trabalhos que utilizam biomassas ricas em tanino os de Castro-Gutiérrez e colaboradores (2018) e Freitas Filho e colaboradores (2025) (59,14). No trabalho de Castro-Gutiérrez são utilizados F127, extrato de tanino mimosa e água para obter carbonos com áreas específicas de até $589 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (59). Já no trabalho de Freitas Filho, a fonte de carbono utilizada foi ácido tânico em conjunto com o agente de reticulação tereftalaldeído e F127 para obtenção de carbonos mesoporosos ordenados com área específica de $569 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (14).

O uso de biomassa é por vezes atrelado ao uso de ativação para obtenção principalmente de carvão ativado (63,18,64). A ativação é um processo que visa aumentar a área superficial e o volume de poros de um material, podendo ser ativação física ou química ou uma combinação dos métodos (65,66). A ativação, além de aumentar a área, também pode mudar a química de superfície do material, introduzindo grupos oxigenados, melhorando a hidrofilicidade (66).

A ativação química envolve o uso de agentes ativantes como KOH, NaOH, H₃PO₄ ou ZnCl₂. Reagentes como KOH e NaOH atuam como oxidantes para desenvolver a estrutura porosa, enquanto H₃PO₄ e ZnCl₂ são agentes que realizam esse processo através de um efeito de desidratação, levando a redução das dimensões da partícula (65,66). A ativação química leva a materiais com elevadas áreas superficiais, da ordem de 3600 m² g⁻¹, é realizada em temperaturas menores se comparada a ativação física, permitindo um controle da microporosidade, e apresenta um rendimento maior (65,66).

Já na ativação física são usados CO₂, ar e vapor de água como agentes oxidantes que desenvolvem a estrutura porosa em uma reação em temperaturas maiores (800-1000°C) (65,66). Se trata de uma reação mais difícil de controlar, se comparada a ativação química, levando a materiais com áreas de até 1800 m² g⁻¹ contendo uma distribuição de tamanho de poros menos estreita. Geralmente, nesse tipo de reação, quanto maior a temperatura, maior é o desenvolvimento da estrutura porosa e o maior é a faixa de distribuição de tamanho de poros (65,66). A ativação física é um processo não seletivo cujos resultados dependem do agente de ativação utilizado, do fluxo de tal agente, da temperatura de ativação e do tempo de permanência nessa temperatura (67,63).

Já existem estudos que comparam os dois métodos, como o de Castro-Gutiérrez *et al.* (2022), onde um carbono obtido a partir de extrato de tanino foi ativado com CO₂ e KOH para aplicação em supercapacitores (66). No trabalho, os pesquisadores chegam à conclusão de que a ativação física com CO₂ leva a melhores propriedades para a aplicação, como uma melhor combinação de propriedades texturais e de conectividade de poros (66). Além disso, a ativação com CO₂, de acordo com os autores, é mais ambiental e economicamente amigável do que o uso de KOH (66).

Com tantas maneiras de modificação e obtenção de carbonos mesoporosos, é natural que tais materiais possuam muitas aplicações. Devido as suas propriedades, as aplicações dos CMs variam desde suportes catalíticos, adsorventes, tratamento de águas residuais, sistemas de liberação controlada de fármacos, até aplicações na área da eletroquímica, como na construção de eletrodos para baterias (40).

O uso de CMs para construção de eletrodos de baterias, especialmente de baterias lítio-enxofre (Li-S), é promissor, já que CMs apresentam estrutura mesoporosa que possibilita a impregnação do enxofre e acomoda sua mudança de volume durante a ciclagem, confinando-o na estrutura (68). Além disso, CMs apresentam elevado volume de poros e elevada área superficial específica, colaborando para diminuir as perdas dos polissulfetos, um grande desafio das baterias Li-S (69). Dessa forma, o item a seguir aborda a incorporação de enxofre para a obtenção de materiais destinados para uso em cátodos de baterias Li-S, focando no uso de carbonos mesoporosos e ativados como suporte.

2.3 Incorporação de Enxofre

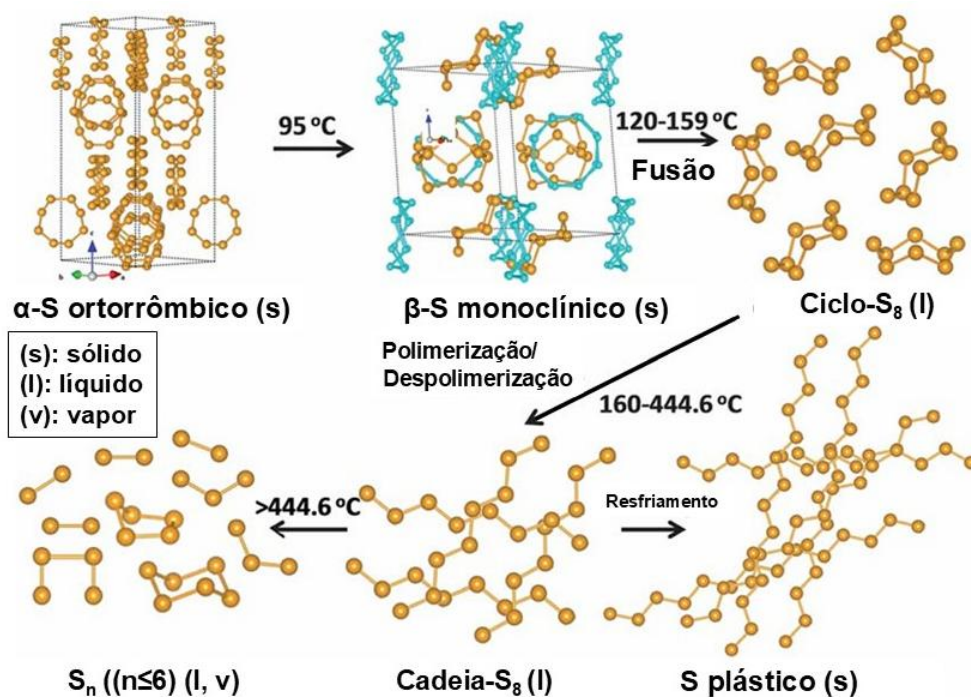
O enxofre (CAS 7704-34-9) é o décimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (70). Devido as suas propriedades e disponibilidade, é um elemento com diversas aplicações, sendo usado desde a antiguidade com os egípcios o usando para clarear o algodão através da sua queima (geração de SO_2) (6,71). Sua história data de épocas remotas, com citações até mesmo na Bíblia, em Gênes (71). Foi classificado como elemento químico por Lavoisier, em 1777 (71).

O enxofre é um sólido amarelo, inodoro e que existe em diversas formas alotrópicas que tem sido alvo de estudo por décadas, como o β -enxofre (S_8 , estrutura monoclinica) e o α -enxofre (S_8 , estrutura ortorrômbica) (71,72). Sua forma estável em temperatura e pressão ambiente é a forma α - S_8 de estrutura ortorrômbica (71,11).

O α - S_8 se aquecido a $95,5^\circ\text{C}$ se converte lentamente na sua forma monoclinica, o β - S_8 , espécie que se funde em $118,7^\circ\text{C}$, e a ebulição ocorre em $444,6^\circ\text{C}$. No ponto de fusão, o enxofre é predominantemente S_8 onde a forma cíclica e a em cadeia coexistem. Já em 159°C , os anéis de S_8 sofrem cisão térmica para formar dirradicais sulfenílicos lineares (11).

Entre 159°C e 444,6°C, o enxofre primeiro polimeriza e depois despolimeriza, acompanhado de uma mudança de viscosidade que atinge ponto máximo em 186-188°C. Em 444,6°C (temperatura de ebulição), a forma S_8 é predominante, que em temperaturas mais elevadas é dissociada em espécies de cadeia curta, como S_4 e S_2 entre 600 e 800°C e como S_8 acima de 850°C. Já acima de 1800°C, o enxofre assume a forma S (11,72). Essas transformações de fase e estrutura estão apresentadas na Figura 7 a seguir, que foi adaptada do trabalho de Wang e colaboradores (2013) (11).

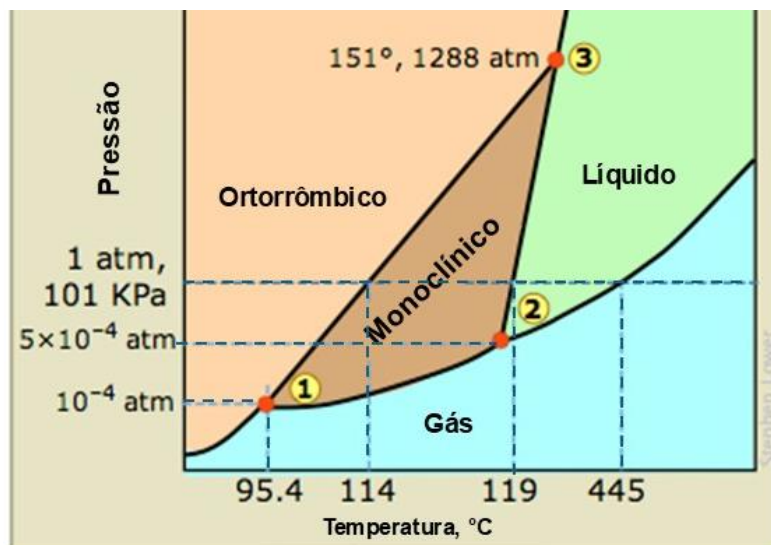
Figura 7. Transformações estruturais do enxofre em diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de Wang e colaboradores (2013) (11).

A seguir está apresentado o diagrama de fases do enxofre, onde é possível observar as transições de fase e de estruturas sofrida pelo elemento de acordo com a temperatura e pressão.

Figura 8. Diagrama de fases do enxofre.



Fonte: Adaptado de Lower (73)

Os pontos 1, 2 e 3 destacados na Figura 8 representam os pontos triplos do enxofre, ou seja, combinações de temperatura e pressão onde as três fases do elemento (gás, líquido e sólido) coexistem em equilíbrio (73).

Atualmente o enxofre é obtido majoritariamente como um subproduto do refino de petróleo e purificação de gás natural (6). No Brasil, o enxofre é obtido através do processo de recuperação no refino de petróleo e de metalurgias, sendo a Petrobrás S/A a única produtora nacional de enxofre na forma líquida e sólida no país (74).

Entre as maiores aplicações do enxofre estão a produção de ácido sulfúrico, que de acordo com a Petrobrás S/A, é responsável pelo consumo de 90% da produção de enxofre mundial (75). O uso desse ácido sulfúrico é principalmente na produção de fertilizantes agrícolas fosfatados, pois é usado na agricultura como macronutriente para diversas culturas (75,70). O enxofre também é usado na vulcanização de borrachas, no clareamento do açúcar e na indústria de papel e celulose (70,71,75). Além de ser usado para obtenção de pesticidas, o enxofre é considerado um elemento bioativo, sendo usado para atividades antimicrobianas, antitumorais e antioxidantes (69,70,75).

Outra importante aplicação do enxofre é na eletroquímica, e atrai o interesse da comunidade científica para sua aplicação em baterias desde a década de 1960 (8). Isso se deve ao fato de o elemento ser o que possui maior densidade de energia por unidade de massa em relação aos metais (6). Além disso, a aplicação de enxofre para construção de baterias é promissora pela sua capacidade teórica específica de $1.675 \text{ mA h g}^{-1}$ e alta

densidade de energia ($2.600 \text{ W h kg}^{-1}$). As vantagens do uso do enxofre para produção de eletrodos em baterias também estão na sua ampla disponibilidade e custo relativamente baixo, além de ser um material seguro (11,8,70).

Entretanto, existem alguns obstáculos na aplicação desse material. Como o enxofre é um material isolante, isso implica na necessidade do uso de um material condutor para construção do eletrodo, como por exemplos materiais de carbono (11,8,70). Outro obstáculo é a formação de polissulfetos durante os processos de carga e descarga da célula. Tais espécies são solúveis nos eletrólitos, o que leva a perda de massa do cátodo e a diminuição da eficiência da bateria durante os ciclos (69,68,8). As vantagens e desvantagens da operação do dispositivo também são apresentadas no tópico 2.1.

Em relação ao obstáculo da natureza isolante do enxofre, diversas estratégias vêm sendo empregadas, tais como:

- Uso de aditivos condutores (negro de fumo/*carbon black*, grafeno, nanotubos de carbono, entre outros) no cátodo pode aumentar a sua condutividade por oferecer novos caminhos pelos quais os elétrons podem passar (8);
- uso de enxofre nanoestruturado, de maneira a aumentar a reduzir o tamanho de partícula, aumentando a área em relação a massa de material, propiciando maior contato e aumentando a condutividade do cátodo (8);
- Uso de ligantes poliméricos pode ajudar a criar uma rede mais condutora dentro do eletrodo, ajudando a manter a integridade estrutural do cátodo enquanto melhora a conectividade elétrica entre as partículas de enxofre (8,76);
- Uso de compósitos de enxofre-carbono, de maneira a prover um suporte condutor para o enxofre, que além de aumentar a condutividade também reduz o problema relacionado a mudança de volumes durante a reação eletroquímica (8,10,11).

Essa última estratégia se tornou muito popular por lidar com dois grandes problemas das baterias simultaneamente: a baixa condutividade do enxofre e a perda de polissulfetos (8).

A estratégia foi primeiramente introduzida por Peled e colaboradores (1989), que utilizaram um esqueleto carbonáceo poroso condutor na construção do eletrodo (77,8). Mas foi o trabalho de Xi, Lee e Nazar (2009) que introduziu a ideia de incorporar enxofre em um carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) e popularizou o uso da técnica (10). Diversos materiais já foram usados para esse propósito, como nanotubos de carbono (69), grafeno (78), carbonos dopados com heteroátomos (nitrogênio, enxofre) (79,80) e carbonos mesoporosos (14,10,13,81).

Essa iniciativa tornou muito popular o uso da estratégia de incorporação de enxofre em matrizes carbonáceas, popularizando também a incorporação de enxofre pelo método difusão por fusão (*melt diffusion*) (11,10,70).

A difusão por fusão é a síntese mais utilizada para obtenção desses compósitos, além de ser a escolha para produção industrial, de acordo com Wang e colaboradores (2013) (11,10). Nesse método, o enxofre é aquecido logo acima de seu ponto de fusão, onde a viscosidade é mínima, o que facilita a difusão (11,10). Como o princípio do método é a impregnação através do aquecimento até o material se tornar viscoso, a temperatura usada gira em torno de 155°C (82). Tal temperatura é usada na maioria dos trabalhos, e muitas vezes é a única etapa de aquecimento utilizada (83,10,33).

O tempo total de síntese pode durar de algumas horas até dias, contando com trabalhos que já avaliam essa variável. Yu e colaboradores (2017) (83) utilizaram tempos de 6 e 10h para incorporar um material de carbono derivado de lignina a 155°C. Os melhores resultados eletroquímicos foram obtidos para o material com maior tempo de incorporação, pois permitiu melhor penetração das espécies nos microporos (83).

Existem trabalhos que defendem o emprego de uma etapa de aquecimento adicional, à 300°C, que tem a finalidade de remover o enxofre superficial (84,82,69). Essa estratégia também é usada para facilitar a entrada do elemento nos poros do material (85). Essa é uma estratégia usada por autores como Li e colaboradores (2013), Li e colaboradores (2020) e de Freitas Filho e colaboradores (2025) (85,86,14).

O trabalho de Choi *et al.* (2014) avalia o tempo de permanência na etapa de 300°C na incorporação de enxofre de um carbono poroso ordenado (CMK-3), variando entre 20 e 60 horas de aquecimento (84). Os autores chegam à conclusão de que o aquecimento prolongado pode levar ao confinamento das espécies, prejudicando a performance eletroquímica, com o tempo ideal de aquecimento sendo de 40 h (84).

A quantidade de enxofre utilizada nos ensaios também é uma variável importante, que não só depende do suporte e sua capacidade de alocar o elemento como também influencia diretamente a performance, pois se trata do material ativo. Apesar disso, a forma como o enxofre está distribuído e alocado no suporte é mais determinante do que a quantidade (87,14,85,32). Essa é a conclusão dos trabalhos de Freitas Filho (2025) e de Li e colaboradores (2013), que usaram quantidades de 29-61% e 60-84% de enxofre, respectivamente (85,14). As proporções com melhor performance eletroquímica não foram as maiores, mas sim a proporção de 60% para o trabalho de Li e 39% para o trabalho de Freitas Filho (85,14).

Existem também trabalhos dedicados a determinar a quantidade ótima de enxofre para se inserir em uma matriz, como é o caso do trabalho de Li, Ma e LI (2022) (32). Nele, os autores propõem avaliar o volume de mesoporos do suporte para adequar a quantidade de enxofre empregada, visando otimizar o processo e levando em conta as mudanças de volume que ocorrem na reação (32). Uma das equações proposta pelos autores está apresentada a seguir:

$$S_{otimo} \% = \frac{1}{\frac{M_{Li_2S}}{V_{pore} \times \rho_{Li_2S} \times M_S} + 1} \times 100\% \quad \text{Equação 6}$$

Onde ρ_{Li_2S} é a densidade do Li_2S ($1,66 \text{ g cm}^{-3}$), V_{pore} é o volume de poros BJH/mesoporos do material a ser incorporado e M_{Li_2S} e M_S são a massa molar do Li_2S ($45,95 \text{ g cm}^{-3}$) e a massa molar do S ($32,065 \text{ g cm}^{-3}$), respectivamente.

Além disso, acerca do arranjo físico utilizado na incorporação, o sistema onde a reação é realizada pode ser classificado, de acordo com Yu e colaboradores (2017), como fechado ou aberto (83). Nos dois casos, o processo deve ocorrer em atmosfera inerte, para prevenir a combustão do enxofre e carbono na presença de oxigênio (83). Os sistemas abertos consistem em fornos tubulares, onde o enxofre é fundido e incorporado no suporte (83).

Um exemplo de uso de forno tubular (um sistema não pressurizado) para obtenção de compósitos carbono enxofre é o trabalho de Yu e colaboradores (2017), onde o forno tubular é usado para incorporação de enxofre em material de carbono microporoso derivado de lignina (83).

Já os sistemas fechados contabilizam a maioria dos relatos na literatura, com o uso de vasos selados, reatores e *vials*. Um exemplo é o trabalho de Ma e colaboradores (2014) que utilizam um tubo de vidro selado para obtenção do compósito com carbono mesoporoso e polipirrol (88). Já no trabalho de Wang e colaboradores (2021) é usado um *vial* onde a estrutura de carbono derivada de quitosana com enxofre foi aquecida por 12h a 155°C (89).

Para fins práticos, no presente trabalho classificamos os sistemas utilizados como pressurizados (reatores fechados) e não pressurizados (forno tubular), uma vez que essa é uma das grandes diferenças entre eles.

Por fim, a natureza do suporte é de extrema importância na incorporação, sendo um fator crucial no design das baterias (31). A literatura de baterias Li-S conta com uma gama enorme de tipos de suporte, que vão desde materiais derivados de fontes sintéticas, óxidos metálicos, carbonos derivados de polímeros e biomassa passando por materiais ativados (13,15,90,11,8).

Como já mencionado anteriormente, o trabalho de Xi, Lee e Nazar (2009) utilizou um carbono mesoporoso ordenado (CMK-3), trabalho precursor no uso de materiais de carbono ordenados incorporados com enxofre para cátodos de bateria Li-S (10,8). Dessa forma, os materiais de carbono são os mais utilizados e considerados suportes convencionais, com o carbono mesoporoso sendo bastante utilizado na literatura para essa finalidade (8).

Esses materiais têm sido explorados de diversas maneiras, com estudos que buscam desde inserir elementos para adsorção e catálise de polissulfetos até estudos sobre a otimização do design e razão de aspecto ideal para aplicação em baterias Li-S (33,91). Um exemplo é o trabalho de Xiang e colaboradores (2024) que variou o comprimento e a largura dos poros de carbonos mesoporosos através de moldes de sílica mesoporosa (91). No estudo, os autores chegam à conclusão de que CMs com menor razão comprimento/largura favorecem transporte rápido de elétrons, enquanto razões maiores atuam melhor na retenção de polissulfetos, pois o trajeto das espécies pelo canal é mais longo (91).

Já Li e colaboradores (2011) estudaram diversos carbonos mesoporosos com diferentes tamanhos de poros (de 3 a 22 nm) e volumes de poros (de 1,3 a 4,8 cm³ g⁻¹) para incorporar enxofre (92). Os autores chegaram à conclusão de que é necessário adequar a quantidade de enxofre de acordo com o volume de poros, de maneira que alcançaram resultados de capacidade iniciais de 1390 mA h g⁻¹ para um material com 50% de enxofre (92).

Com o uso extensivo de carbonos mesoporosos, surge também a oportunidade de usar tais suportes derivados de biomassa, uma vez que sua obtenção é bastante explorada e gera materiais com propriedades adequadas para a aplicação (15,17,18). As vantagens vão desde o baixo custo e sustentabilidade a eficiência (17).

Diversas biomassas para obtenção de CMs para uso em baterias Li-S já foram reportadas, como tanino, algas, escamas de peixe, cascas de arroz, entre diversas outras (18,15,17).

O uso de biomassa para obtenção de suportes de bateria Li-S pode ser associado com a ativação física e/ou química desses materiais, processo que desenvolve a porosidade (em especial a microporosidade), introduz maior área superficial específica e volume de poros (66,65). O uso de materiais microporosos é relatado como benéfico para a aplicação de baterias Li-S (93), conforme descrito por Choi e colaboradores (2021) que diz que o papel dessas estruturas é acomodar o enxofre, enquanto os mesoporos são as regiões onde as reações se processam (94). Dessa forma, o papel dos microporos é importante, e o uso de materiais microporosos é de interesse na aplicação (95,96,97,94).

Um trabalho que exemplifica o uso de materiais ativados derivados de biomassa é o de Cui *et al.* (2018), onde os autores usam biomassa da planta trepadeira bucha (*Iuffa acutangula*) ativada com H_3PO_4 obtendo carbonos microporosos com áreas de até $2230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ utilizados para obter cátodos com 63% de enxofre, alcançando capacidades iniciais de 1224 mA g^{-1} (98).

Já no trabalho de Cheng *et al.* (2015) os autores utilizam uma biomassa de palha de trigo ativada com KOH para aplicação como suporte de bateria de Li-S (99). No trabalho, os autores obtêm um carbono majoritariamente microporoso com área de $1066 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 52% de S e alcançam 1213 mAh g^{-1} de capacidade inicial. Eles concluem que a biomassa apresenta potencial para aplicação não só em baterias Li-S mas também em eletrocatalise e baterias Na-íon (99).

Dessa forma, existem diversos suportes de carbono mesoporoso que podem ser utilizados para melhorar a performance eletroquímica de baterias Li-S. Esses materiais podem ser obtidos de biomassa e modificados com ativação, fornecendo uma grande gama de possibilidades atreladas a diferentes aspectos da incorporação de enxofre, como tipo de sistema utilizado na incorporação, quantidade de enxofre, entre outros, todos fatores que podem impactar diretamente na performance eletroquímica do material (8,11,17).

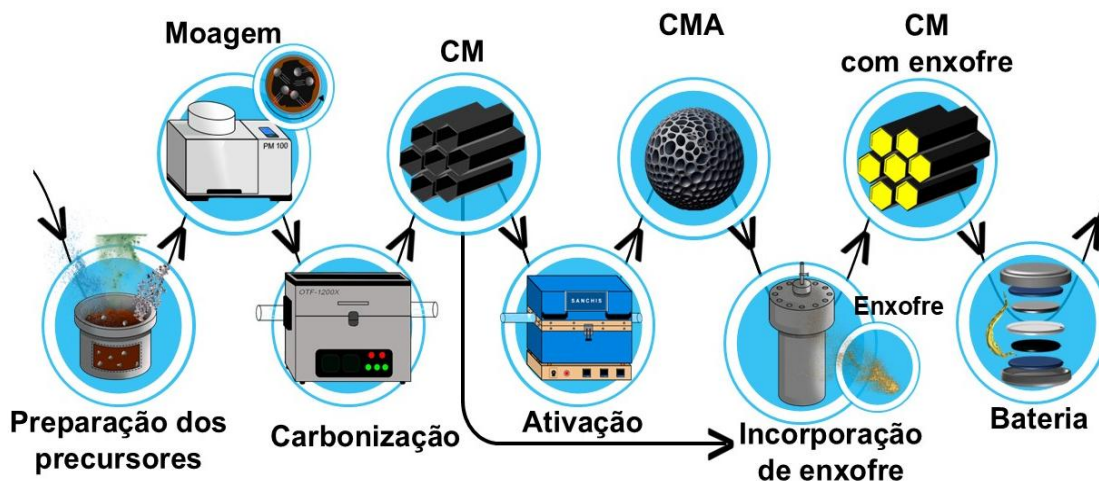
O protótipo usado para avaliar a performance eletroquímica dos materiais é a célula moeda (*coin cell*), um tipo de célula eletroquímica. Esse tipo de protótipo é o mais usado para testar baterias em ambiente laboratorial, especialmente por elas serem de simples montagem e exigirem pouco material (100,101).

Existem diversas técnicas para caracterização de baterias Li-S, como a ciclagem (carga/descarga galvanostática), a microscopia eletrônica de transmissão e a voltametria cíclica (8).

A escolhida para tomada de decisões neste trabalho foi a medida de capacidade utilizando a carga e descarga galvanostática em diferentes taxas C, pois ela é útil para avaliar a capacidade máxima da bateria e a estabilidade da ciclagem do dispositivo (8). A taxa C é uma medida de quão rápido uma bateria é descarregada/carregada e é numericamente igual a um múltiplo da capacidade nominal da bateria (por exemplo, 1C significa 1 hora de descarga, 0.5C 2 horas e 2C 30 minutos) (102).

De maneira resumida, a figura a seguir ilustra o esquema de obtenção dos materiais utilizados no presente trabalho.

Figura 9. Esquema de obtenção dos materiais.



2.4 Estudo Preliminar de Viabilidade Técnica e Econômica

De acordo com Aldianto e Budi (2020) uma tecnologia deve passar por muitos estágios que por vezes a levam ao fracasso antes de entrar no mercado para ser usada massivamente (103). Os estudos de viabilidade estão entre esses estágios, e são fundamentais, especialmente no que tange a investimentos e alocação de recursos (104,105). Os estudos podem ser de várias naturezas, como técnica, econômica, política, ambiental e/ou social, onde cada um deles busca avaliar um aspecto do projeto (105).

O estudo de viabilidade explica a tecnologia e os processos que serão usados no desenvolvimento do projeto (105). O estudo de viabilidade técnica faz parte das fases iniciais do processo de desenvolvimento do produto, sendo realizado antes do estudo de viabilidade econômica (106).

O estudo de viabilidade técnica é importante, pois permite entender se a rota escolhida para a obtenção do produto é viável, como por exemplo, os equipamentos e insumos necessários (106). Se não existem insumos suficientes disponíveis no mercado ou eles são complexos, é possível que a rota de obtenção precise ser alterada (107). Esse tipo de estudo é, de acordo com Silva e colaboradores (2019), necessário para entender se o projeto é exequível e quais serão os recursos necessários, sejam eles técnicos e/ou tecnológicos (107).

No estudo de viabilidade técnica são observados diversos pontos, tais como o fluxograma da tecnologia e processo, determinação da escala de maturidade tecnológica bem como a complexidade tecnológica associada a parâmetros físico-químicos e de engenharia críticos, qual o rendimento e se ocorre a geração de resíduos no processo. Os pontos

avaliados no presente trabalho estão apresentados de forma resumida no Quadro 2 no tópico 3.

Existem exemplos na literatura que abrangem diversas áreas e levam em conta variados aspectos. Um exemplo é o trabalho de Atikah e colaboradores (2014), em que os autores realizaram um estudo de viabilidade técnica da produção nacional de uma bateria Li-íon pela Universidade Sebelas Maret (UNS), na Indonésia, um membro da equipe do consórcio para o desenvolvimento de veículos elétricos nacionais (Mobil Listrik Nasional) (108). Nesse estudo, Atikah e colaboradores utilizaram o modelo de viabilidade de Goldsmith, que consiste em três fases que foram divididas em seis estágios: estágio da investigação, viabilidade, planejamento, introdução, crescimento e maturidade (108). No estudo foram avaliados pontos como testes e padronização de segurança, ambientais, o processo de produção em escala laboratorial e avaliação das capacidades preliminares de produção (108). Os testes concluíram que a tecnologia da bateria falha em alguns testes de suas características técnicas, levando a conclusão de que a tecnologia ainda não atingiu maturidade tecnológica para comercialização, indicando passos como estudo mais aprofundado das características de baterias Li-íon para atingir tal maturidade tecnológica (108).

Outro exemplo de estudo de viabilidade é o trabalho de Bruning e colaboradores (2023), onde os autores simularam diversos cenários de sistemas fotovoltaicos *off-grid* para irrigação com a finalidade de determinar a viabilidade técnica (109). Nesse estudo aspectos como o período de fornecimento de energia, capacidade de geração de energia dos sistemas fotovoltaicos, disponibilidade de luz solar e precipitação na região foram avaliados, mostrando que os sistemas fotovoltaicos são tecnicamente viáveis dadas as condições do estudo (109).

Já o estudo de viabilidade econômica consiste em avaliar os aspectos relacionados aos custos relacionados à obtenção do produto, comparando os resultados com aqueles presentes no mercado (107). Nesses estudos os parâmetros avaliados variam de acordo com o objeto de estudo, assim como na viabilidade técnica. Alguns aspectos que podem ser avaliados são o valor agregado, a estimativa de investimento e o retorno sobre investimento (110).

A viabilidade econômica ajuda a estimar os custos envolvidos e as possíveis receitas, permitindo inferir se haverá lucro, fornecendo dados para embasar decisões estratégicas, a fim de evitar que sejam feitos extensivos investimentos em ideias pouco ou não rentáveis (110,111,107).

Um exemplo de estudo de viabilidade econômica é o trabalho de Martinez-Bolanos e colaboradores (2020) sobre a viabilidade da substituição de geradores a diesel por sistemas

de armazenamento de energia em horários de pico de consumo de energia elétrica (112). Esse estudo foi performed através do cálculo do ponto de equilíbrio (*breakeven point*), ponto onde as receitas se equilibram aos custos (112). O estudo conclui que a substituição dos geradores a diesel utilizados nos horários de pico de consumo por baterias ainda não é viável do ponto de vista econômico, mas que podem se tornar uma opção interessante dentro de alguns anos devido a redução dos custos (112).

Dessa forma, é possível observar que os aspectos a serem avaliados nesse tipo de estudo variam de acordo com o projeto. Assim, através da avaliação dos aspectos apresentados no Quadro 2, busca-se apresentar informações que podem ser utilizadas para avaliar se a rota de obtenção dos materiais do presente trabalho é técnica e economicamente viável.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Parte experimental

3.1.1 Obtenção do carbono mesoporoso

A obtenção do carbono mesoporoso foi realizada utilizando metodologia adaptada por nosso grupo de pesquisa, com base em Castro-Gutiérrez *et al.* (2018) (12,68,14,59). O carbono foi obtido através da adição de cerca de 40 g de Ácido Tânico ACS (Synth), 40 g do surfactante F127 (Sigma-Aldrich) e 20 g de tereftalaldeído (Sigma-Aldrich) em um moinho planetário (PM-100, Retsch) por 30 minutos, com pausas a cada 10 min em um vaso de aço inox com 500 mL de volume juntamente com 10 esferas de 20 mm do mesmo material.

Após a moagem, a mistura foi adicionada em um cadinho de alumina e aquecida em forno tubular (OTF-1200X, MTI) em atmosfera de argônio 100 mL min^{-1} a uma taxa de $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos, e aquecido novamente até $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na mesma taxa, permanecendo por 60 minutos. Ao final, o material obtido, denominado CM, foi moído em moinho misturador de alta energia (Mixer/Mill 8000M, SPEX) por 1 minuto, obtendo-se um pó fino (13).

3.1.2 Ativação física do carbono mesoporoso

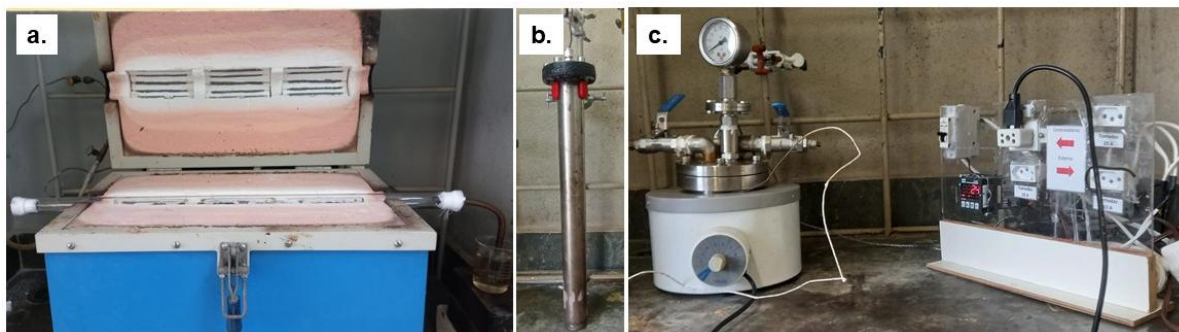
Com o objetivo de aumentar a área superficial e o volume dos poros do CM, o material foi ativado fisicamente. Para isso, 10 gramas de CM foram colocadas diretamente em um tubo de quartzo em um forno tubular (SANCHIS) e aquecido por 120 min a uma taxa de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sob um fluxo de CO_2 de 100 mL min^{-1} , obtendo-se assim a amostra CMa (13,93).

3.1.3 Incorporação de enxofre

A incorporação de enxofre foi realizada por meio do método de difusão por fusão, metodologia extensivamente utilizada na literatura por permitir o uso de enxofre elementar e por se tratar de um processo relativamente simples, que faz uso das transições de fase do enxofre (11,10,8). Inicialmente, cerca de 15 g de enxofre puro (Exodo Científica) foram moídos por 15 minutos em um moinho de alta energia (Mixer/Mill 8000M, SPEX) em um vaso de ágata usando 4 esferas, também de ágata. Em seguida, 3 gramas de enxofre moído e 3 gramas do respectivo material de carbono foram moídos em moinho de alta energia (Mixer/Mill 8000M, SPEX) por 15 minutos em um vaso de ágata utilizando 4 esferas. A mistura foi então submetida a vácuo (Q819V, Quimis) *overnight* em temperatura ambiente. Por fim, em um reator, como ilustrado na Figura 10 - onde estão apresentados os diferentes reatores testados no presente trabalho, com atmosfera de nitrogênio - a mistura foi aquecida a uma taxa de $2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $155 \text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura na qual permaneceu por 24h. Todos os experimentos foram conduzidos de acordo com a metodologia descrita acima, com exceção do experimento

CM50SR2300, no qual conta com uma etapa final adicional de aquecimento a uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h.

Figura 10. Figuras dos reatores utilizados no trabalho. A. Reator 1 (R1), sistema não pressurizado; b. Reator 2 (R2), sistema pressurizado; c. Reator 3 (R3), sistema pressurizado.



O Quadro 1, apresentado a seguir, resume os experimentos de incorporação de enxofre conduzidos e as motivações de cada um dos testes. Inicialmente, três reatores diferentes foram testados para avaliar a influência do reator no material obtido, uma vez que a literatura reporta diversos instrumentos para incorporação (33,113,114,45). O reator 1 (R1) se trata de um forno tubular horizontal (Thermo Scientific, Lindberg Blue M), onde a incorporação é conduzida em um sistema não pressurizado com um fluxo de 100 mL min^{-1} de nitrogênio. Já os reatores 2 e 3 (R2 e R3) são autoclaves. R2 se trata de um reator que não permite purga de gás nitrogênio e é utilizado em um forno vertical (Sanchis). Já R3 permite que seja feita purga, e é aquecido através de manta aquecedora. A escolha do reator com melhor performance foi realizada através dos resultados eletroquímicos de ciclagem.

Outro parâmetro avaliado foi a proporção carbono:enxofre, que também é um parâmetro extensamente variado na literatura (97,32). As proporções escolhidas vão de 25% até 66% de S em relação ao carbono.

Para avaliar a influência do suporte e o papel dos poros e microporos na ciclagem eletroquímica, o carbono mesoporoso ativado (CMA) foi utilizado (93,13).

Por fim, para avaliar o efeito da adição de uma etapa final de aquecimento a 300°C presente em vários estudos na literatura, um ensaio com uma etapa de aquecimento a 300°C por 2h foi realizado (97).

Quadro 1. Experimentos de incorporação de enxofre realizados, as variáveis avaliadas e o objetivo de cada ensaio.

Amostra	Reator utilizado	Proporção C:S em massa	Proporção C:S	Objetivo
CM50SR1	R1	2 g : 2 g*	1:1	Avaliar o tipo de reator
CM50SR2	R2	3 g : 3 g	1:1	Avaliar o tipo de reator
CM50SR3	R3	3 g : 3 g	1:1	Avaliar o tipo de reator
CM25SR2	R2	4 g : 1,5 g	1:0,5	Avaliar a influência da proporção C:S
CM30SR2	R2	1,8 g : 4,2 g	1:0,6	Avaliar a influência da proporção C:S
CM66SR2	R2	4 g : 2 g	1:2	Avaliar a influência da proporção C:S
CMa50SR2	R2	3 g : 3 g	1:1	Avaliar a influência da ativação física do suporte
CM50SR2300	R2	3 g : 3 g	1:1	Avaliar a influência da adição da etapa de 300°C

* para R1 foi utilizada uma massa menor devido a menor capacidade das barquinhas de porcelana e do forno tubular horizontal.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Análise Térmica

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas em equipamento de análise térmica modelo 60H (Shimadzu) em atmosfera oxidante (ar comprimido) ou atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹ até 800 °C. O equipamento está localizado no Departamento de Química da UFMG, no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm).

3.2.2 Análise Elementar (CHNS)

A análise dos elementos C, N, H e S foi obtida em equipamento Analisador CHNS/O 2400 Series II (Perkin-Elmer). As análises foram obtidas no Departamento de Química da UFMG, através do Núcleo de Extensão.

3.2.3 Difração de raios X (DRX) e difração de raios X de baixo ângulo

As medidas de difração de Raios X (DRX) foram realizadas em difratômetro D2Phaser (Bruker) equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK α , $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV. As análises foram feitas pelo Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), localizado no Instituto de Química da UFRN.

3.2.4 Espectroscopia Raman

As medidas por espectroscopia Raman foram realizadas no equipamento Senterra (Bruker) acoplado com microscópio óptico BX51 (Olympus) utilizando laser de 633 nm e 10 mW de potência. Para cada uma das amostras foram realizadas medidas com 5 acumulações de 5 segundos cada. O equipamento está localizado no Departamento de Química da UFMG, no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm).

3.2.5 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas no equipamento Autosorb iQ (Quantachrome Instruments) a -196 °C e faixa de pressão relativa de 0,001 a 1,0 atm. As amostras sem enxofre foram desgaseificadas a 200 °C por 24 h. As amostras contendo enxofre foram desgaseificadas a 25 °C por 24 h. Os parâmetros texturais foram obtidos pelos métodos BET (Brunauer, Emmet e Teller), BJH (Barrett, Joyner e Halenda) e *t-plot*. Para o tratamento de dados foi utilizado o software AsiQwin versão 5.21. O equipamento está localizado no Departamento de Química da UFMG, no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm).

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foram obtidas em equipamento APREO 2C (ThermoFisher) localizado no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram preparadas através de deposição em fita de carbono e analisadas em feixe com tensão de 15 kV.

3.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram dispersas no solvente álcool isopropílico P.A. com auxílio de ultrassom por 15 min. As imagens foram obtidas em um equipamento Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV, localizado no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram preparadas através da sonicação por 20 minutos em isopropanol e depositadas em grade de transmissão.

3.3 Ensaios eletroquímicos

Foi utilizada uma proporção de 80% da amostra de carbono com enxofre, 10% de negro de fumo comercial (20 mg) e 10% de aglutinante de fluoreto de polivinilideno (20 mg), em massa, para o preparo dos cátodos. A mistura foi macerada em almofariz, seguida do preparo de uma dispersão com N-metil-2-pirrolidona (600 μL), sob agitação por 12 horas a 1000 rpm. A dispersão foi então depositada em folha de alumínio de maneira uniforme utilizando uma lâmina de ajuste para obtenção de filme com 400 μm de espessura. A folha foi então seca em estufa a vácuo por 24 h a 50°C. Por fim, foram cortados discos de 1,4 cm de diâmetro, resultando nos cátodos para uso nas células moeda.

Já a montagem, das células tipo moeda (*coin cells*) foram realizados em *glove box* em atmosfera de argônio, utilizando células tipo CR2032. O eletrólito utilizado foi uma solução 1 M de bis(trifluorometano)sulfonimida de lítio (LiTFSI) em uma mistura de solventes 1,3 dioxolano e 1,2-dimetoxietano (DOL/DME; proporção 1:1 em volume), com adição de 1% em massa de LiNO_3 . A relação entre o volume do eletrólito e a massa de enxofre no cátodo foi mantida constante (20 $\mu\text{L mg}^{-1}$). As medidas eletroquímicas foram obtidas através de um potenciostato/galvanostato VMP3 (Bio-Logic) utilizando técnicas de carga/descarga galvanostática (CDG). Os testes de CDG foram realizados em diferentes densidades de corrente (0,1 C – 1 C ou 2 C) na faixa de potencial entre 1,7 e 2,7 V em relação ao referencial Li/Li^+ .

3.4 Estudo Preliminar de Viabilidade Técnica e Econômica

O estudo de viabilidade técnica trata-se de uma análise da capacidade da rota escolhida para a obtenção do produto ser exequível. O estudo da viabilidade técnica leva em

conta fatores como a relação de equipamentos e insumos necessários, se existem insumos suficientes disponíveis no mercado ou se são complexos, se é possível a alteração da rota de obtenção no caso de um empasse tecnológico (107).

Abaixo estão listados os itens avaliados para o estudo preliminar de viabilidade técnica e econômica da obtenção dos carbonos mesoporosos incorporados com enxofre destinados para a aplicação em baterias de Li-S, apresentada no Quadro 2.

Quadro 2. Estudo preliminar de viabilidade técnica e econômica do escalonamento do processo.

ITEM	Descrição
Descrição da tecnologia	Descrição da tecnologia e processo
Processo produtivo	Fluxograma simples das etapas
Maturidade da tecnologia	Determinação perante a escala TRL (<i>Technology Readiness Level</i>)
Complexidade tecnológica	Descrição das operações unitárias envolvidas com os parâmetros físico-químicos e de engenharia críticos
Rendimento	Rendimento da síntese de CM e da reação de incorporação dos CMs com enxofre
Geração de resíduos	Descrição dos possíveis resíduos gerados no processo
Valor agregado do produto	Estimativa de valor de produtos similares no mercado
Estimativa de investimento	Estimativa de custos de ativos imobilizados para execução

Fonte: Adaptado de Lopes (110).

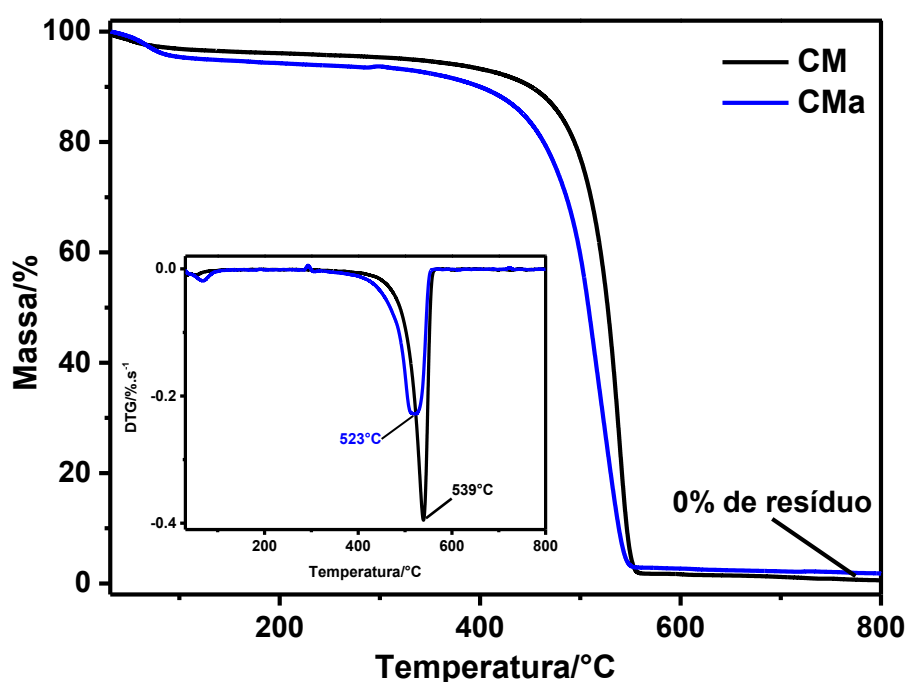
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção e caracterização do carbono mesoporoso (CM) e obtenção e caracterização do carbono mesoporoso ativado (CMA)

A síntese do carbono mesoporoso, CM, foi realizada conforme metodologia já estabelecida pelo nosso grupo de pesquisa, GruTAm (Grupo de Tecnologias Ambientais) utilizando o método livre de solvente (*solvent-free*) (13,38,14). O carbono mesoporoso obtido foi então submetido à ativação física utilizando CO_2 (13).

A fim de avaliar a estabilidade térmica dos materiais obtidos, as análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) em atmosfera oxidante (ar comprimido) foram realizadas. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 11 abaixo.

Figura 11. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) para CM e CMA



Conforme apresentado na Figura 11, CM e CMA apresentam dois eventos de perda de massa. O primeiro deles ocorre antes de 100°C, e é atribuído a água e outros compostos voláteis adsorvidos na superfície dos materiais (115). Para CM, esse primeiro evento corresponde a cerca de 3% da massa, enquanto para CMA esse evento leva a 2% de perda de massa. O segundo e mais intenso dos eventos é a oxidação da estrutura de carbono, que para a amostra CM acontece entre 392°C, centrado em 593°C e finalizando em 571°C, correspondendo a 97% da amostra. Já para CMA, o evento tem início em 316°C e finaliza em

568°C, sendo centrado em 523°C, levando a perda de 98% da amostra. O valor dessa perda de massa está descrito, juntamente com os resultados de análise elementar para os elementos C, H, N e S na Tabela 1 apresentada a seguir.

Tabela 1. Valores de perda de massa, referentes à oxidação de carbono obtidas pelas curvas TG/DTG e comparação com os resultados de análise elementar CHNS para os materiais CM e CMa.

Material	% 2° evento TG	%S CHNS	%C CHNS	%H CHNS	%N CHNS	%O e outros
CM	97	0,25±0,11	91,56±0,37	1,43±0,09	0,35±0,01	6,41±0,01
CMa	98	0,22±0,00	80,53±0,09	2,19±0,04	0,18±0,02	16,88±0,11

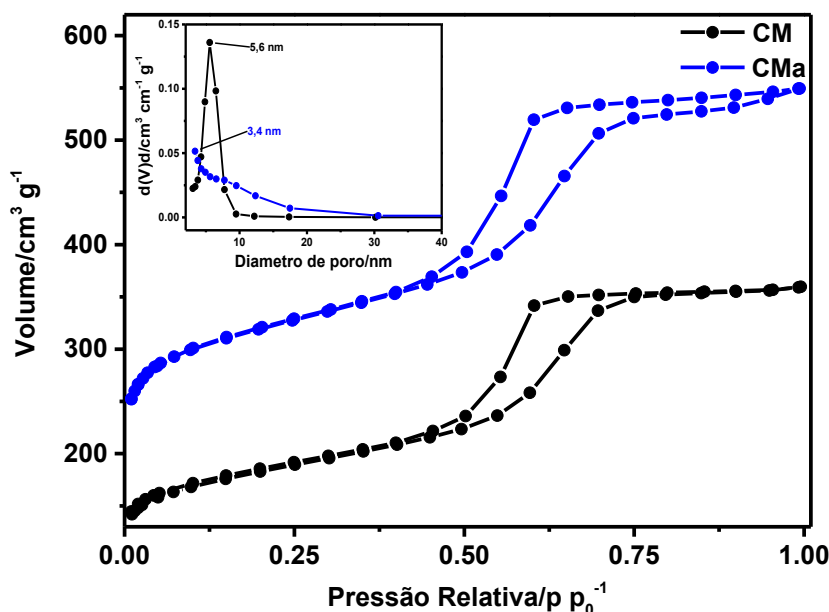
Como apontado na TG e DTG (Figura 11) a amostra CM apresenta elevada estabilidade térmica, similar à de carbonos mesoporosos obtidos a partir de biomassa relatados na literatura. São exemplos os CMs obtidos nos trabalhos de Silva (2022), onde a autora usa ácido gálico, uma molécula menos complexa que biomassa natural para obtenção dos materiais, e Szczęśniak e colaboradores (2024), que utilizam metodologia similar com tanino e adição de cloreto de ferro (III) para alcançar uma elevada grafitação no carbono mesoporoso (116,38).

Observa-se pelas curvas TG/DTG que houve uma leve perda de estabilidade térmica na ativação física com CO₂ observada pela menor temperatura de decomposição observada para o material. Isso era esperado, uma vez que o agente oxidante utilizado na ativação física – nesse caso, o CO₂ – oxida as regiões mais reativas do material, levando ao desenvolvimento da sua estrutura microporosa, inserindo defeitos na estrutura do material e diminuindo sua estabilidade térmica (66,65,38,117,39).

Já com relação a composição elementar das amostras, CM contém 0,24%, 91,6%, 0,9% e 1,43% de S, C, H e N respectivamente. Já CMa apresenta 0,22%, 80,5%, 2,2% e 0,2% de S, C, H e N respectivamente. CMa apresenta teor percentual reduzido de carbono devido a inserção de grupos oxigenados na amostra provenientes da ativação (65).

O aumento da estrutura microporosa de CMa comparado a CM também é observado na isotermas de adsorção de N₂, como apresentado na Figura 12 a seguir.

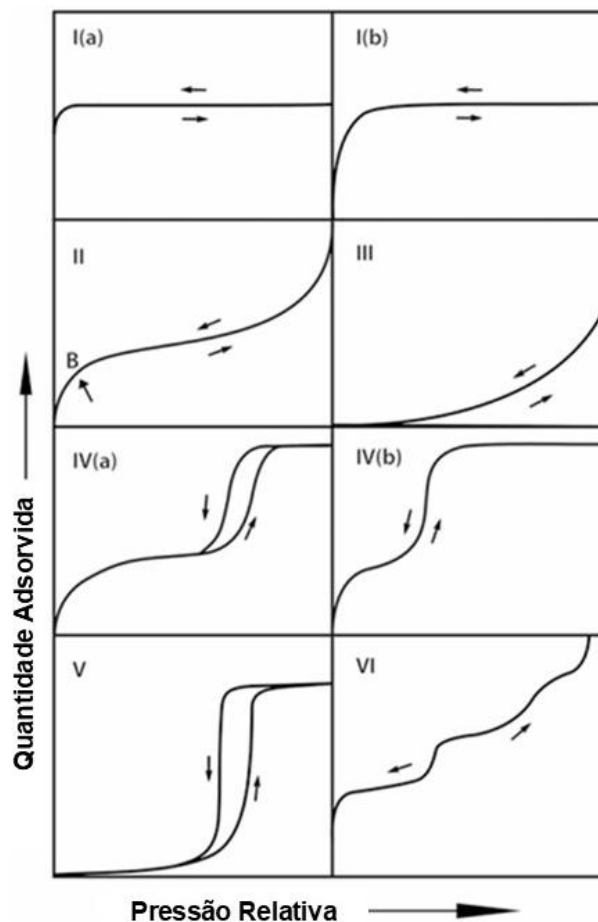
Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros para CM e CMa.



A IUPAC possui classificações para os tipos de isotermas que podem ser observadas nos materiais, como apresentado na Figura 13 a seguir. As isotermas podem ser divididas em tipos (39):

- Tipo I(a) e (b), características de materiais microporosos com pequenas áreas externas, podendo conter microporos estreitos (I(a)) ou uma distribuição de microporos mais larga (I(b));
- Tipo II são isotermas que ocorrem em materiais não porosos ou macroporosos, onde a formação da monocamada de adsorvato (Ponto B na figura 13) pode ou não ser de fácil identificação (39);
- Tipo III, que ao contrário do Tipo II, não apresenta a formação da monocamada, com o adsorvato competindo por sítios de adsorção mais favoráveis (39);
- Tipo IV são isotermas características de materiais mesoporosos, pois apresentam condensação de adsorvato nos poros e um patamar final de saturação, indicando o preenchimento dos poros (39);
- Tipo V são similares ao tipo III, com o acúmulo de moléculas em sítios mais favoráveis seguida do preenchimento de poros(39).

Figura 13. Classificação de isotermas de acordo com a IUPAC.



Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015) (39).

Observa-se que os materiais produzidos neste trabalho, CM e CMa, apresentam isotermas tipo IVa, características de materiais mesoporosos com poros relativamente maiores (cerca de 4 nm), onde o preenchimento dos mesoporos acontece via condensação do adsorvato (nitrogênio) nos poros a uma pressão menor que a pressão de saturação, levando a formação da histerese (117,39).

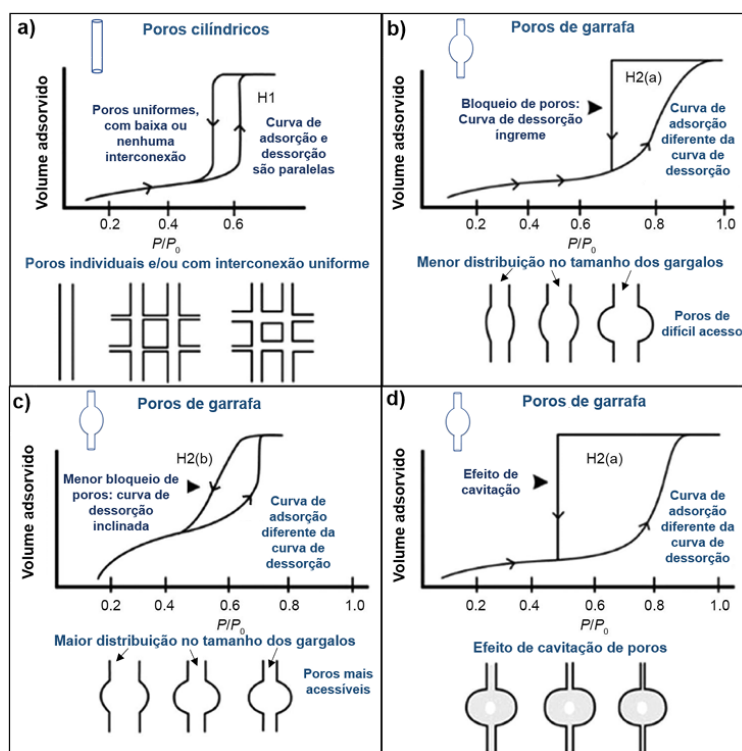
A presença de microporos, indicada pelos volumes adsorvidos na região de baixas pressões (menores que $0,05 p_{p0}^{-1}$) é acentuada para a amostra ativada CMa, indicando que a ativação física com CO_2 eleva o teor de microporos (118). Isso é esperado, uma vez que a ativação leva ao desenvolvimento da estrutura microporosa(66,65). Esse efeito também é observado na distribuição de poros obtida pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), conforme mostrado na Figura 12.

As isotermas também apresentam o patamar característico do Tipo IVa, indicando o preenchimento total dos poros, com CM apresentando essa característica de maneira mais expressiva (117,38). Presença de patamar bem definido para a amostra CM para pressões

acima de $0,75 p p_0^{-1}$ indica que a estrutura porosa do material foi preenchida pelo adsorvato N_2 e que a amostra não apresenta macroporos (38,39), patamar esse que não é definido para CMA, indicando a presença de macroporos na estrutura do material ativado, característica também da ativação. Esse aumento dos microporos também é observado na distribuição de diâmetros de poros, que para CM é centrada em 5,6 nm. Já para CMA essa distribuição foi abaulada e deslocada para regiões de poros menores em decorrência da ativação física, sendo centrada em 3,4 nm.

Na região de $0,39 p p_0^{-1}$ ocorre o início da formação da histerese para as amostras analisadas. Através do formato da histerese é possível inferir sobre o formato dos poros do material, como apresentado na Figura 14 a seguir. Poros cilíndricos e com pouca ou nenhuma conexão entre si são observados em histereses do Tipo H1, com curvas de adsorção e dessorção paralelas; já histereses do Tipo H2(a) são características de poros tipo garrafa – tais poros apresentam gargalo que torna as curvas de adsorção e dessorção diferentes, com o intervalo de diferença podendo indicar ainda o efeito de cavitação de poros (39,38).

Figura 14. Classificação de histereses e seus respectivos tipos de poros.



Fonte: Silva (2022) (38).

Observando as isotermas apresentadas na Figura 14, pode-se concluir que as histereses presentes são do Tipo H2(a), apresentando poros de garrafa de difícil acesso, com a curva de dessorção apresentando uma curva íngreme – indicando uma menor distribuição dos tamanhos dos gargalos dos poros (38,39).

As propriedades texturais apresentadas na Tabela 2 a seguir também ressaltam as mudanças nas propriedades do material com a ativação.

Tabela 2. Parâmetros texturais para as amostras CM e CMa.

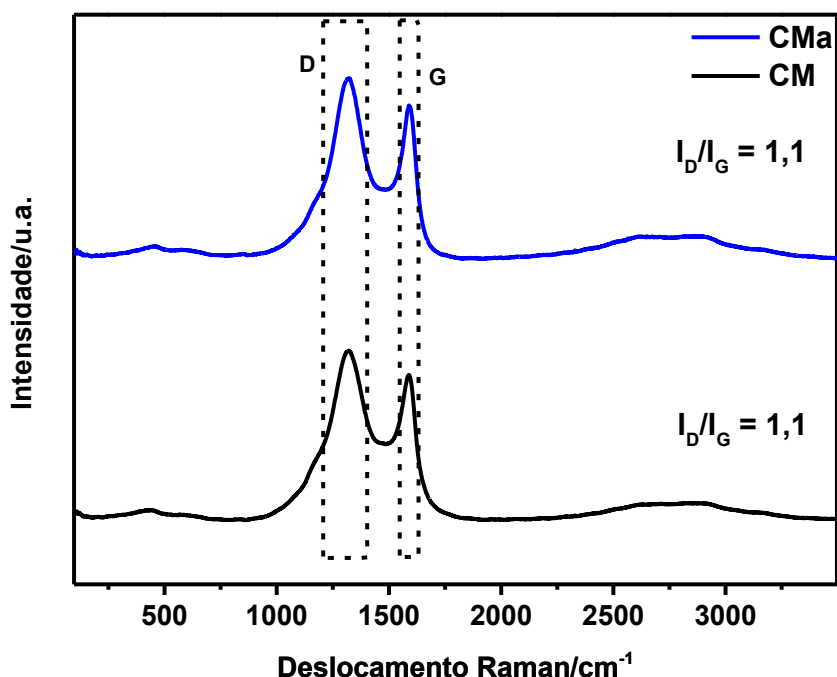
	S_{BET}	T_{poro} BJH	V_T	V_{MESO}	V_{MICR} o	$\%V_{MES}$ o	S_{MICRO}	S_{EXT}	$\%S_{MICRO}$
CM	668	3,4	0,56	0,37	0,04	78	144	524	22
CMa	1190	5,6	0,85	0,46	0,20	54	549	641	46

S_{BET} – Área superficial específica calculada pelo método BET (m^2g^{-1}). T_{poro} BJH – tamanho de poro calculado pelo método BJH (nm). V_T – Volume total de poros obtido em $p/p_0 = 0.99$ (cm^3g^{-1}). V_{MESO} – Volume de mesoporos calculado pelo método BJH (cm^3g^{-1}). V_{MICRO} – Volume de microporos calculado pelo método t-plot (cm^3g^{-1}). $\%V_{MESO}$ – porcentagem da área correspondente a mesoporos (%). S_{MICRO} – Área de microporos calculado pelo método t-plot (m^2g^{-1}). S_{EXT} – Área externa calculado por $S_{BET} - S_{MICRO}$ (m^2g^{-1}). $\%S_{MICRO}$ – porcentagem da área correspondente a microporos (%).

Observa-se pela Tabela 2 que a ativação levou a um aumento de 78% da área superficial específica do material, bem como a um aumento do volume total de poros de 0,56 $cm^3 g^{-1}$ de CM para 0,85 $cm^3 g^{-1}$ de CMa. Do volume total de poros de CM, 78% correspondem a mesoporos. Já para CMa, a proporção de mesoporos cai para 54% do volume total de poros. Observa-se que o percentual da área de microporos aumento mais que o dobro com a ativação, enquanto a área externa aumentou cerca de 20%.

A ativação física é tida como mais suave se comparada à ativação química (uso de agentes alcalinos para ativação), o que pode ter influência na inserção de defeitos na estrutura, o que afeta a cristalinidade(67). Dessa forma, caracterizações como espectroscopia Raman e difração de raios X são úteis para obter informações acerca desses aspectos. Tais análises estão apresentadas a seguir, nas Figuras 15 e 16.

Figura 15. Espectros Raman obtidos para CM e CMa.



Nos espectros Raman apresentados, que foram normalizados em relação a banda mais intensa – nesse caso a banda D situada em 1321 cm^{-1} , é possível observar as bandas características de materiais de carbono presentes na região de primeira ordem: a banda D, relacionada a desorganização – vibrações de carbonos sp^3 resultantes da quebra da ligação dupla ($\text{C}=\text{C}$) ocasionada pela inserção de defeitos ou presença de carbono amorfo - (observada em cerca de 1360 cm^{-1}), e a banda G, de carbono grafitico (vibrações de carbonos com hibridização sp^2), observada em 1580 cm^{-1} (38,119).

Para carbonos porosos, que são compostos que apresentam estruturas que contém muitos defeitos (carbonos sp^3), a banda D costuma ser por vezes mais intensa e mais larga, o que de fato é observado para as duas amostras analisadas (56,38). As bandas D e G para as amostras são observadas em 1321 cm^{-1} e 1584 cm^{-1} respectivamente.

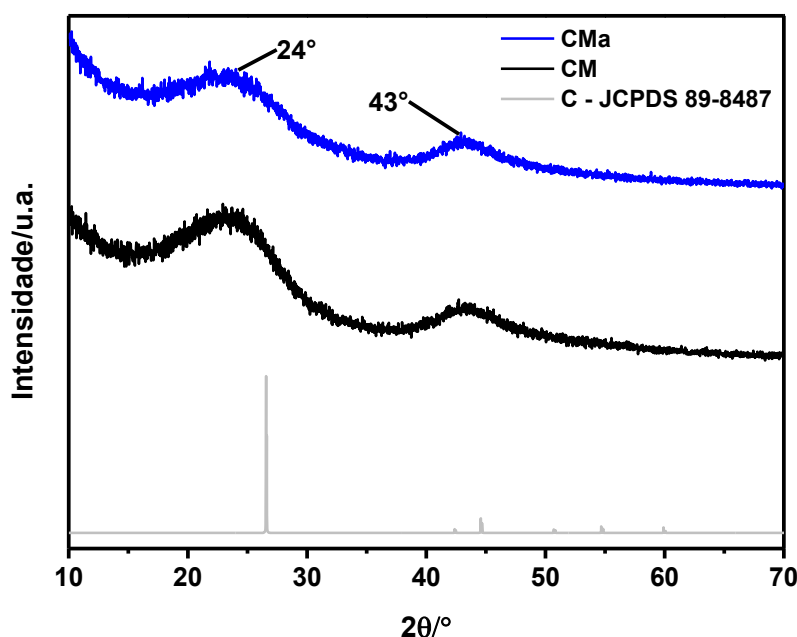
Se tratando de uma comparação entre as duas amostras, a intensidade das bandas é similar, e não apresentam deslocamentos. Pode-se inferir que não existem diferenças significativas entre as estruturas das amostras, uma vez que CM já é um material que pode ser considerado desordenado, bem como CMa (67).

A relação entre as bandas D e G é usada como um indicativo da organização de sistemas sp^2 – um material com uma maior razão I_D/I_G indica a presença de mais defeitos em

sua estrutura grafítica (120,38,59). Para CM, a relação I_D/I_G observada é 1,1 e para CMa a razão I_D/I_G é 1,1. As relações iguais indicam uma elevada presença de defeitos (38).

As observações da espectroscopia Raman relacionadas a não modificação da estruturação da amostra ativada comparada a amostra não ativada são também observadas na análise de difração de raios X (DRX), como apresentado na Figura 16 a seguir.

Figura 16. Difratogramas de raios X para as amostras CM e CMa, bem como o difratograma padrão de carbono (JCPDS 89-8487).

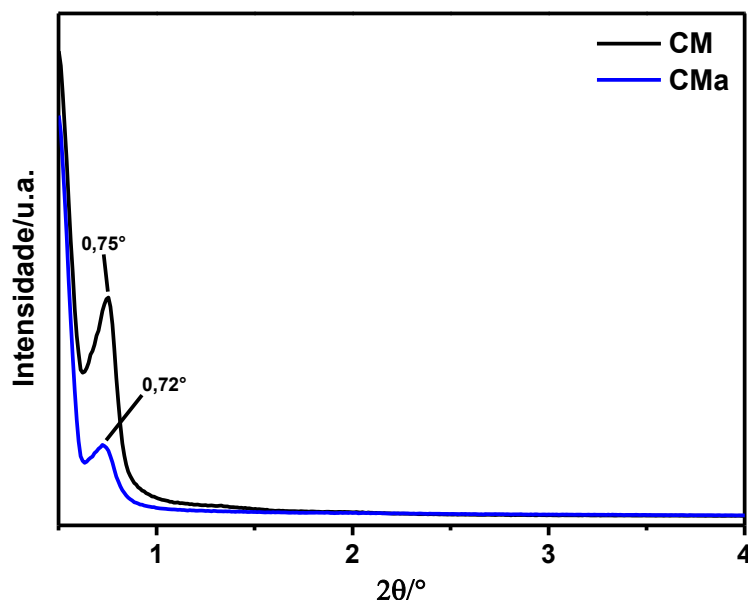


Na figura é possível observar os picos para o carbono grafítico (JCPDS 89-8487) nas duas amostras, centrados em 24° e 43° . Esses picos correspondem aos planos cristalinos (002) e (100) do carbono, assumindo um cristal hexagonal (13,119). Entretanto, os picos são bastante alargados. Esse efeito se deve ao fato do carbono mesoporoso ser parcialmente amorfo, o que corrobora com os resultados de espectroscopia Raman apresentados anteriormente, que indicam a presença de carbono amorfo na estrutura do material. Esse alargamento é também observado nos trabalhos de Silva (2022) e Yang *et al.* (2022), que descrevem carbonos mesoporosos semelhantes ao deste trabalho utilizando alguns precursores sintéticos distintos (13,38).

Como observado na análise de fisissorção de nitrogênio as amostras apresentam um grau de porosidade distinto, derivado da ativação. Dessa forma, para investigar melhor os poros e ordenamento dos mesmos nas amostras, a difratometria de raios X de baixo ângulo é uma ferramenta interessante. Tal ferramenta já vem sendo usada para caracterização de

materiais carbonáceos desde os anos 1940 (121). Os difratogramas de raios X de baixo ângulo para as amostras CM e CMa estão apresentados a seguir, na Figura 17.

Figura 17. Difratogramas de raios X de baixo ângulo para CM e CMa.



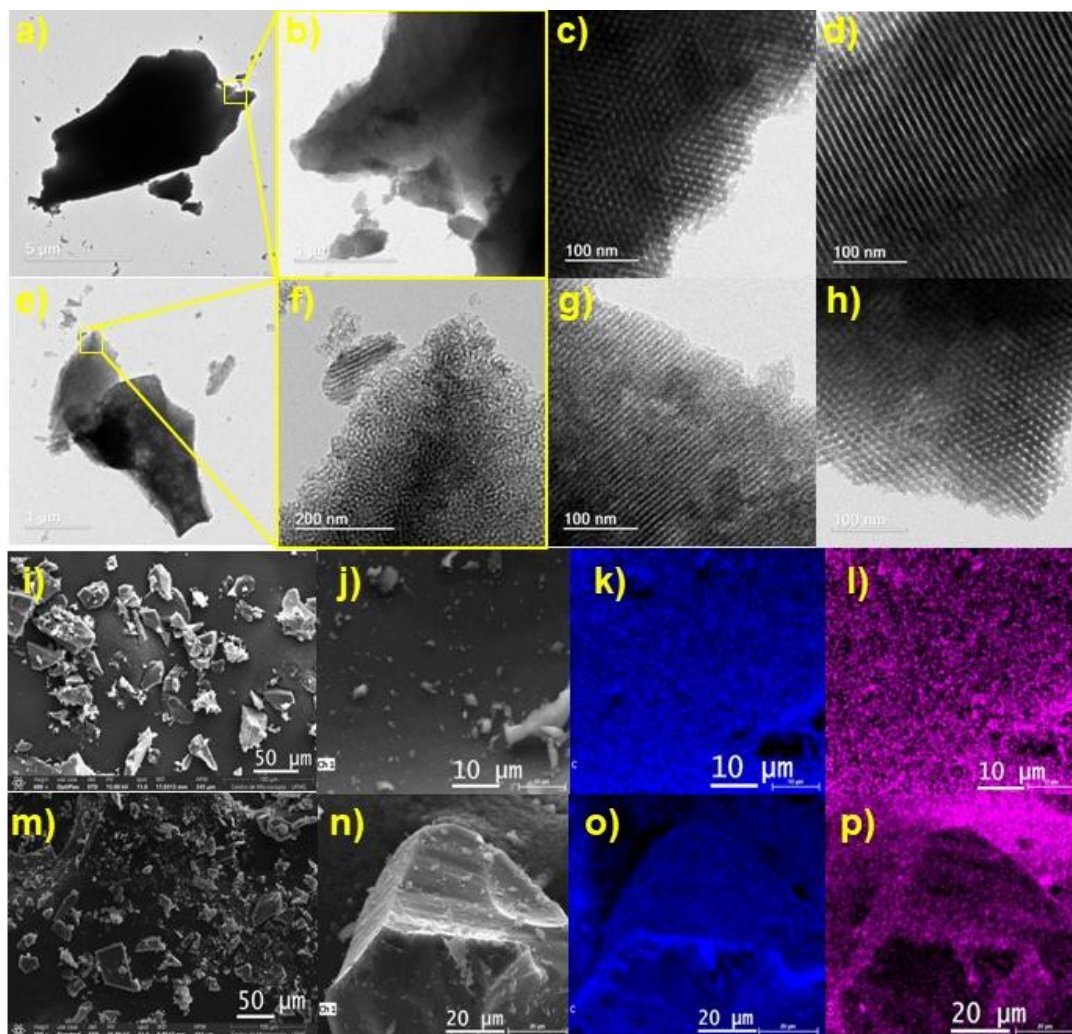
Como apresentado na figura, as duas amostras apresentam o pico (100), observado em $0,75^\circ$ para CM e $0,72^\circ$ para CMa. Esse pico confirma a presença de uma estrutura de poros ordenada, onde a estrutura mesoporosa é preservada (66). Entretanto, um leve deslocamento do pico é observado para CMa, o que é associado ao estreitamento da estrutura porosa, diminuindo assim o espaçamento interplanar da amostra (66). Isso é confirmado pelo diâmetro médio de poros apresentado na Tabela 2, onde se observa um deslocamento para diâmetros menores – decorrente do desenvolvimento da estrutura microporosa – para a amostra CMa se comparado a amostra CM.

Além disso, uma diminuição da intensidade do pico para a amostra CMa também é observada, o que pode ser associado ao mecanismo de ativação com CO_2 que ocorre através do desenvolvimento da estrutura porosa do material, o que promove um enfraquecimento da estrutura mesoporosa e consequente diminuição do pico (66). Esse fenômeno também é observado no trabalho de Castro-Gutiérrez *et al.* (2022), onde os autores também utilizaram CO_2 como agente de ativação para carbono mesoporoso (66).

Os poros apresentados nos difratogramas de raios X de baixo ângulo são também observáveis por meio de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Já a morfologia das amostras pode ser investigada por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A seguir estão apresentadas as Imagens MET (Figura 18 a-e) e imagens

MEV (Figura 18 m-p), assim como o mapeamento de carbono e oxigênio para as amostras CM e CMa.

Figura 18. Microscopias eletrônicas de transmissão para a-d. CM; e-h. CMa; Microscopias eletrônicas de varredura de i-j. CM; m-n. CMa, mapeamento de carbono para k. CM e o. CMa, e mapeamento de oxigênio para l. CM e p. CMa.



Observa-se, pelas Figuras 18a-h, que ambas as amostras apresentam poros bem ordenados, que podem ser observados tanto lateral (18.c e d) quanto frontalmente (18.c e h). Além disso, como a superfície do material aparenta clareza e bom contraste, isso sugere uma ordenação de poros de longo alcance (59,116). Existem também regiões onde os poros são menos ordenados, como observado na micrografia 18f, onde CMa apresenta poros tipo buraco de minhoca (38).

O MEV tem como objetivo observar mudanças morfológicas entre os materiais, de maneira que é possível observar que a morfologia não difere muito entre CM (Figura 17.h) e CMa (Figura 17.m). As imagens para ambas as amostras, especialmente em CMa (Figura 17.n), apresentam certa rugosidade, o que pode ser associado com a porosidade dos materiais (62,12). Nas figuras k, l, o e p estão apresentados os mapeamentos por EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopia de raios X por dispersão em energia), onde é possível mapear elementos na superfícies das amostras. Observa-se que as amostras possuem distribuição similar dos elementos O e C nas regiões analisadas (67).

Com base nas caracterizações é possível afirmar que os carbonos mesoporosos obtidos no presente trabalho apresentam características desejadas para a estratégia de confinamento de polissulfetos nos poros, que são, principalmente a estrutura mesoporosa (8,11). Essa característica do material permite que ele confine os polissulfetos, evitando assim a perda de massa e formação de espécies insolúveis (8,11). Além disso, os mesoporosos tem tamanho adequado para acomodar o enxofre e as mudanças de volume que ocorrem durante a reação (8,11). O material ativado, CMa, permite que ainda mais enxofre seja incorporado no volume de poros adicional (122,8).

Essas propriedades são exemplificadas por Lásková e colaboradores (2024), onde os poros são utilizados para reter as espécies, auxiliando na ciclagem e evitando a lixiviação (93). Outro ponto essencial para a incorporação de enxofre é a massa de material ativo capaz de ser inserida nos poros do suporte. Dessa forma o volume de poros é essencial para comportar a maior quantidade de enxofre (123).

A seguir serão apresentados os compósitos obtidos a partir da incorporação de enxofre no material.

4.2 Obtenção e caracterização dos carbonos mesoporosos incorporados com enxofre

4.2.1 Avaliação do efeito do reator

A literatura de incorporação de enxofre em materiais de carbono com a finalidade de aplicação em baterias de Li-S apresenta diversas formas de incorporação, entre elas o uso de forno tubular e autoclaves/vasos selados. Trabalhos que avaliam o efeito do tempo de incorporação e a proporção de enxofre para determinadas matrizes já existem (83).

Apesar da grande maioria dos trabalhos na literatura utilizar de estratégias de vaso selado e suas variações para a incorporação de enxofre, existem também trabalhos que descrevem o uso de fornos (sistemas não pressurizados) para tal finalidade.

A comparação entre reatores com sistemas pressurizados e não pressurizados pode ser um parâmetro importante para a performance eletroquímica do material. Dessa forma, foram testados três reatores distintos no presente trabalho, como descrito em 3.1.3. Esses testes têm como finalidade comparar a performance desses três reatores distintos.

Além disso, o material CM foi escolhido para ser incorporado nessa etapa, de maneira a variar apenas o tipo de reator, mantendo fixos os demais parâmetros.

A Tabela 3 a seguir apresenta os rendimentos de cada uma das incorporações de enxofre.

Tabela 3. Rendimentos experimentais dos ensaios de incorporação de enxofre realizados na avaliação da influência dos reatores.

Amostra	Reator utilizado	Rendimento / %
CM50SR1	R1	86
CM50SR2	R2	94
CM50SR3	R3	83

O rendimento das incorporações foi calculado através da relação entre a massa total (carbono + enxofre) inserida no reator no início do processo pela massa obtida ao final da reação. Observa-se que R2 é o reator que gera o melhor rendimento entre os três reatores. Pode-se atribuir esse fato ao sistema não apresentar muitas regiões onde o enxofre pode se acumular durante as transições de fase, além de se tratar de um reator relativamente longo, o que dificulta o deslocamento do enxofre para a zona fria. R2 também conta com um tubo de vidro que facilita a coleta de material.

Já a perda de rendimento de R1 se deve ao fato de a incorporação ocorrer em forno tubular, um sistema não pressurizado e com fluxo de gás. Isso leva ao arraste do enxofre para fora dos cadinhos de alumina onde o carbono e o enxofre são depositados, levando-o para a zona fria do tubo. Além disso, o uso do forno tubular requer o uso de quatro cadinhos de alumina, o que acarreta perdas de massa nas transferências. Trabalhos que utilizam forno, como o de Yu e colaboradores (2017), também relatam perdas, especialmente em função do

tempo de incorporação – fator não avaliado no presente trabalho - uma vez que se trata de um sistema não pressurizado (83).

Já R3, um sistema pressurizado, além de possuir um copo de teflon relativamente grande onde o material, um pó fino, se aglomerava e dificultava a coleta do material, também apresenta tubulações (termopar, saída e entrada de gás) na zona fria do reator, que permitem o acúmulo de enxofre durante o aquecimento.

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) são amplamente utilizadas para avaliar a interação do enxofre com o suporte, além de permitir inferências sobre a incorporação nos macroporos, microporos e poros mais internos (124,125). Nas Figuras 19 e 20 abaixo estão apresentadas as TGs e as DTGs dos materiais obtidos nessa fase, juntamente com a curva para o enxofre elementar.

Figura 19. Curvas de termogravimetria (TG) para os materiais incorporados com enxofre, CM50SR1, CM50SR2, CM50SR3 e enxofre elementar.

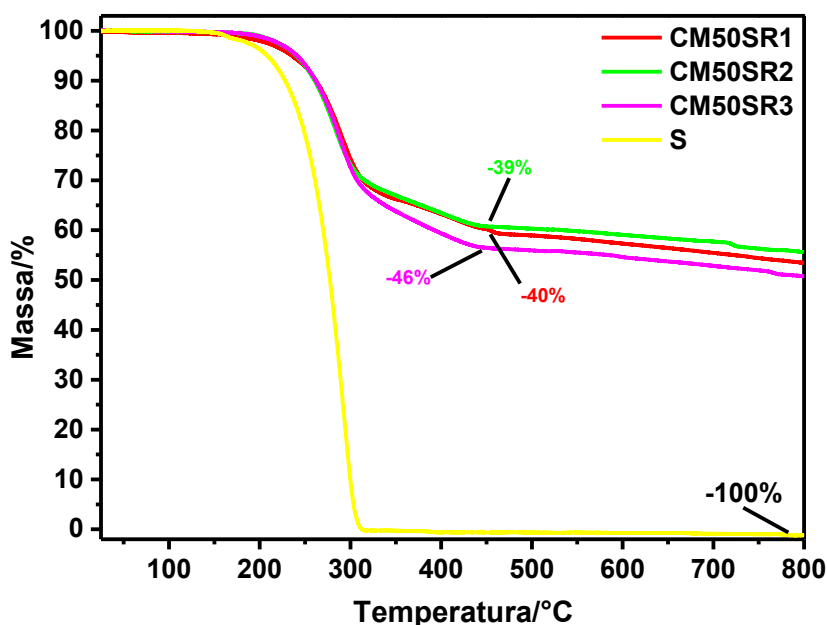
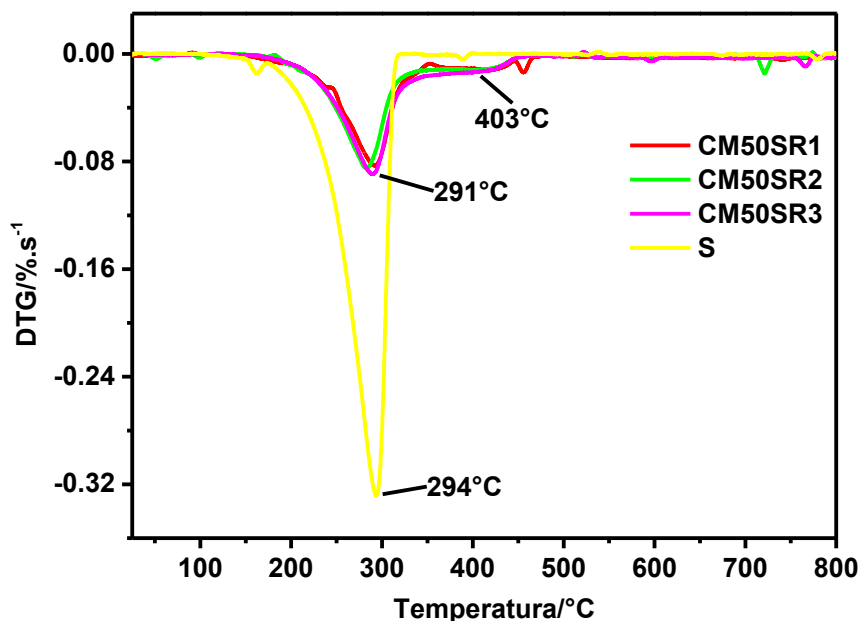


Figura 20. Curvas de termogravimetria derivada (DTG) para os materiais incorporados com enxofre, CM50SR1, CM50SR2, CM50SR3 e enxofre elementar.



Para os três materiais obtidos são observados dois eventos, como mostram as curvas de TG e DTG apresentadas nas Figuras 19 e 20. O primeiro evento tem início em torno de 150 °C, centrado em torno de 290°C e finalizando em torno de 320°C. O segundo evento acontece a partir de 320 °C, sendo centrado em 403 °C e finalizando em 450 °C. Já o enxofre elementar apresenta um evento único centrado em 294 °C. Pode-se observar que o perfil das curvas e eventos na TG e DTG das amostras obtidas são bastante distintos da curva do enxofre elementar, indicando que o suporte de carbono de fato confina o elemento nos poros (124,126,127,13).

Dessa forma, pode-se entender que o primeiro evento observado nas curvas DTG é associado com enxofre incorporado na superfície, macroporos e poros mais externos, se assemelhando ao início do evento presente na amostra de enxofre elementar, apenas com um deslocamento para maiores temperaturas (125,126). Já o segundo evento, centrado em cerca de 403 °C, pode ser associado ao enxofre inserido nos microporos e poros mais internos da estrutura. Essas espécies requerem mais energia para evaporar, o que explica sua maior estabilidade térmica, confirmando que o suporte interage com o enxofre (124). O deslocamento dos eventos é um fator importante para a aplicação, pois determina a faixa de temperatura de operação da bateria (125).

As três amostras obtidas nessa fase do estudo apresentam perfis semelhantes bem como eventos de perda de massa em faixa de temperatura semelhantes, como mostra a Tabela 4 apresentada a seguir.

Tabela 4. Descrição dos eventos das curvas TG/DTG e comparação com os resultados de CHNS para os ensaios realizados na avaliação da influência dos reatores.

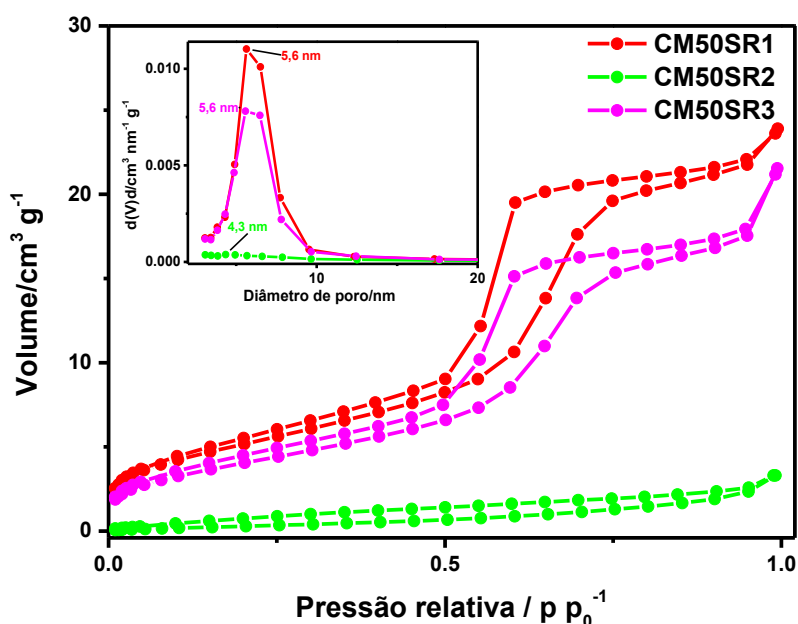
Material	% 1° even to (até 300° C)	% 2° even to (até 450° C)	% aci ma de 450° C	%S TG (até 450° C)	%S CHNS	%C CHNS	%H CHNS	%N CHNS	%O e outros CHNS
CM50SR1	26	14	7	40	43,31±0, 13	55,17±0, 03	0,49±0, 04	0,40±0, 13	0,64±0, 06
CM50SR2	27	13	4	40	50,6±0,6	48,39±0, 3	0,2±0,0 2	0,39±0, 02	0,42±0, 021
CM50SR3	28	16	5	44	46,47±0, 04	50,46±0, 05	0,45±0, 00	0,24±0, 00	2,39±0, 09

Como apresentado na Tabela 4, as amostras apresentam entre 26 e 28% de enxofre no primeiro evento, entre 14 e 16% no segundo evento, e contam com perdas de massa entre 4 e 7% em temperaturas acima de 450 °C. Como as perdas de massa no segundo evento foram muito próximas, podemos inferir que o tipo de reator utilizado não teve impacto na quantidade de enxofre incorporado nos poros – uma vez que foram utilizadas as mesmas quantidades de enxofre e a mesma temperatura de incorporação. As perdas de massa na região acima de 450 °C podem ser atribuídas a natureza do suporte, uma vez que a termogravimetria em atmosfera de nitrogênio para CM, apresentada na Figura A1 no Apêndice A, também conta com perda de massa em temperaturas elevadas (acima de 450 °C). Isso pode ser atribuído a fatores como presença de água nos poros e a decomposição do material em altas temperaturas(127). Já se tratando diretamente do perfil das curvas TG e DTG do enxofre incorporado nos poros podemos inferir que o tipo de reator utilizado não teve impacto – uma vez que foram utilizadas as mesmas quantidades de enxofre e a mesma temperatura de incorporação.

A Tabela 4 também apresenta os resultados da análise elementar de C, H, N e S. O teor de enxofre para as amostras varia de 43 a cerca de 51% em massa, com CM50SR2 apresentando o maior teor, o que condiz com o maior rendimento da síntese usando o reator R2.

Já no que tange a incorporação do enxofre nos poros do material, a análise de fisissorção de nitrogênio, apresentada a seguir na Figura 21, mostra que o enxofre de fato preencheu os poros do material, mas levando a isotermas de tipos diferentes. A Figura A3 (apêndice) apresenta também uma comparação das isotermas dos materiais incorporados com enxofre com o material de suporte, CM.

Figura 21. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros os materiais CM50SR1, CM50SR2 E CM50SR3.



Mesmo após a incorporação com enxofre são observadas isotermas tipo IV para CM50SR1 e CM50SR3, semelhantes a isoterma do suporte de carbono CM (Figura 12) (39). Já CM50SR2 apresentou uma alteração do formato para o Tipo II, característica de materiais não porosos ou macroporosos(39). Se tratando das histereses presentes nas isotermas de CM50SR1 e CM50SR3 pode-se concluir que se tratam de histereses do Tipo H2(a), semelhantes àquelas presente no material suporte, e configuram poros de garrafa de difícil acesso. Isso é constatado pela curva de dessorção que apresenta uma curva íngreme – indicando uma menor distribuição nos tamanhos dos gargalos dos poros (38,39).

O gráfico de distribuição de poros mostra que a distribuição de poros, se comparado ao material CM (cujo qual apresenta distribuição centrada em 5,6 nm) não foi deslocada para as amostras CM50SR1 e CM50SR3. Já a distribuição de poros de CM50SR2 foi deslocada para diâmetros menores, indicando o total preenchimento dos poros – o que é reforçado pela baixa área superficial específica, dado apresentado na Tabela 5 a seguir, juntamente com os demais parâmetros texturais para os três materiais.

Tabela 5. Parâmetros texturais para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3.

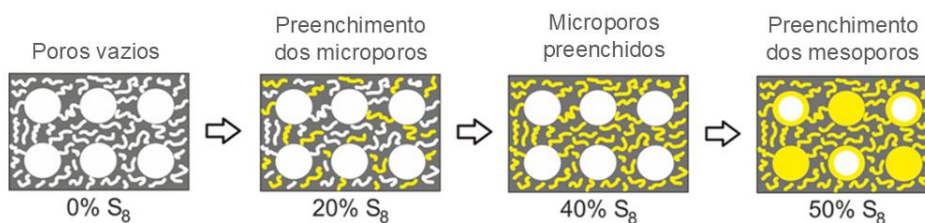
Material	S _{BET}	T _{poro BJH}	V _T	V _{MESO}	%V _{MESO}	S _{EXT}
CM50SR1	19,1	5,6	0,04	0,04	100%	19,1
CM50SR2	1,2	4,3	0,01	0,01	100%	1,9
CM50SR3	14,9	5,6	0,03	0,03	100%	17,6

S_{BET} – Área superficial específica calculada pelo método BET (m²g⁻¹). T_{poro BJH} – tamanho de poro calculado pelo método BJH (nm). V_T – Volume total de poros obtido em p/p₀ = 0.99 (cm³g⁻¹). V_{MESO} – Volume de mesoporos calculado pelo método BJH (cm³g⁻¹). V_{MICRO} – Volume de microporos calculado pelo método t-plot (cm³g⁻¹). %V_{MESO} – porcentagem da área correspondente a mesoporos (%). S_{EXT} – Área externa calculado por S_{BET} - S_{MICRO} (m²g⁻¹).

De acordo com a Tabela 5, observa-se uma diminuição drástica da área – cerca de 97 a 99% de redução – dos materiais incorporados com enxofre, quando comparados com CM. Assim como é observado o desaparecimento dos microporos, os volumes adsorvidos em baixas pressões (menores que 0,05 p p₀⁻¹) são muito reduzidos se comparados ao material sem enxofre CM. Além disso, o patamar bem definido presente na isoterma de CM, que indica material não macroporoso, é modificado, passando a indicar a presença de macroporos na estrutura dos materiais com enxofre (39). Já relacionado aos mesoporos – estrutura predominante na contribuição para o volume dos materiais, restam cerca de apenas 10% do volume de mesoporos no material (Tabela 2 e Tabela 5), ressaltando o preenchimento dos poros, em especial dos microporos da estrutura. Essa redução drástica da área e volume dos materiais já foi observada por Li *et al.* (2011) através de um método de incorporação utilizando infiltração de fase líquida com CS₂ (92).

Outro estudo interessante que também observa a diminuição de área proporcional a quantidade de enxofre incorporada ao material é o de Petzold e colaboradores (2016), onde um carbono mesoporoso ordenado CMK-8 foi incorporado com 20 a 50% de enxofre elementar e a queda da área foi diretamente proporcional a quantidade de enxofre incorporada. Tal resultado levou os autores a proporem uma representação da ordem de incorporação de poros para espécies carbonáceas micro-mesoporosas. Nessa proposta os microporos são preenchidos primeiro, seguidos pelos mesoporos, conforme Figura 22 apresentada a seguir.

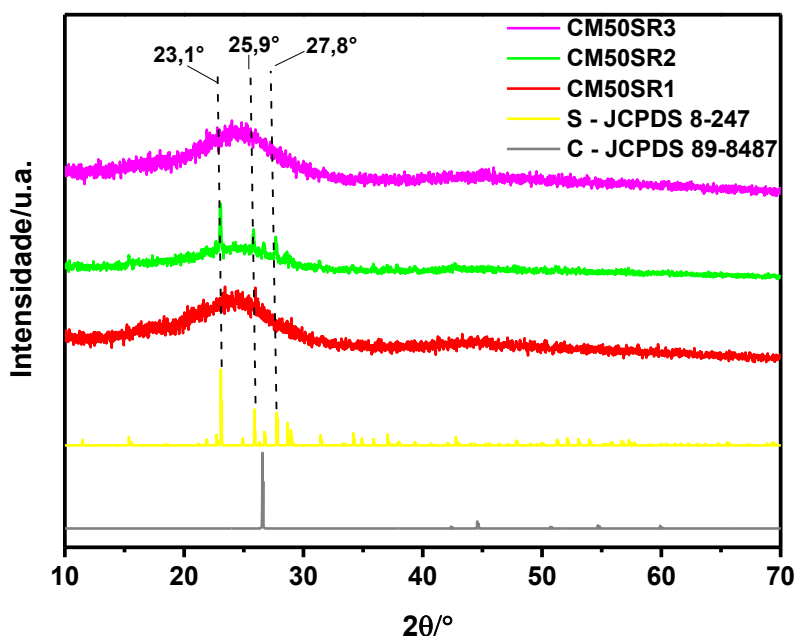
Figura 22. Etapas de preenchimento de poros durante a incorporação de enxofre.



Fonte: Adaptado de Petzold (2016) (122).

Esse preenchimento de poros e acúmulo de enxofre superficial, é, muitas vezes avaliado por difração de raios X, onde trabalhos como os de Li e colaboradores (2022) observam o aparecimento de picos de enxofre elemental, relacionando-os com a presença de enxofre na superfície (32). É possível observar tal fenômeno na Figura 23 a seguir, que contém os difratogramas para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3 e para padrões de carbono (JCPDS 89-8487) e enxofre elemental (JCPDS 8-247).

Figura 23. Difratogramas de raios X para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3, bem como o difratograma de carbono e enxofre elemental.



E

Observa-se na Figura 23 que os mesmos picos alargados, presentes em CM, centrados em $2\theta = 24^\circ$ e 43° (planos cristalinos (002) e (100)) do carbono (JCPDS 89-8487),

estão também presentes em CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3 (13,119). Já o enxofre puro utilizado para a incorporação apresenta os picos $2\theta = 23^\circ$, $25,9^\circ$, $27,8^\circ$, $28,6^\circ$, $28,9^\circ$ e $31,4^\circ$, referentes aos planos (222), (026), (040), (311), (044) e (113) do α -enxofre elementar (JCPDS 8-247), espécie que apresenta sistema cristalino ortorrômbico (14).

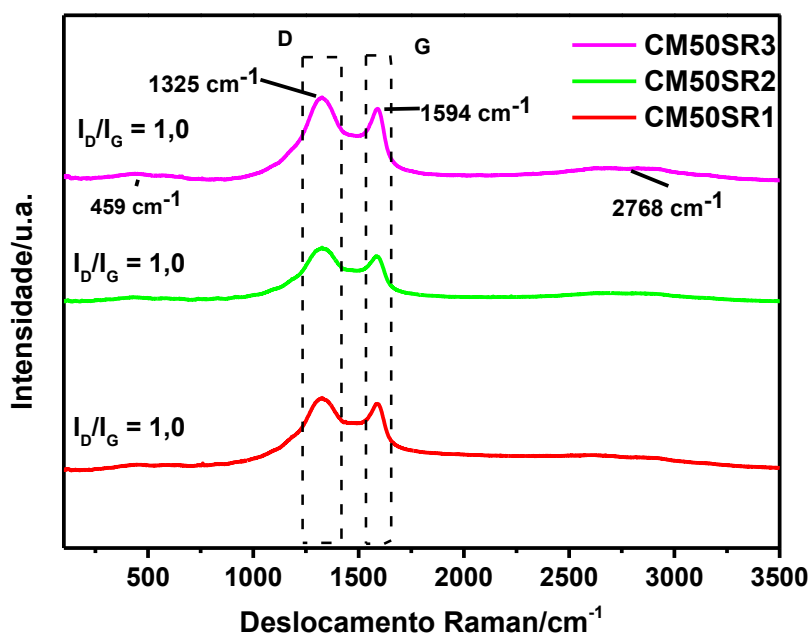
Os picos associados a essa espécie só são observados na amostra CM50SR2. A observação desses picos de enxofre elementar pode ser associada com enxofre acumulado na superfície do material de carbono, e como esses picos são mais pronunciados para a amostra CM50SR2, isso indica a presença de enxofre na superfície do material (91,85).

Isso pode ser associado a curva de adsorção/dessorção de N_2 , que apresenta um perfil Tipo II, como já descrito anteriormente, característica de materiais não porosos, o que está relacionado ao preenchimento total dos poros e eventual acúmulo do enxofre superficialmente. Além disso, na análise elementar, CM50SR2 apresenta o maior teor de enxofre entre as amostras, o que justifica seu comportamento distinto entre os ensaios. A observação de picos do elemento enxofre para amostras que apresentam um preenchimento total dos poros com enxofre também foi observado no trabalho de Li, Ma e Li (2022), onde para o material Ketjenblack EC-600JD (KB) (volume de poros de $2,92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) a incorporação com mais de 66% levou ao aparecimento desses picos (32).

No caso deste trabalho, o reator R2 não possui muitas regiões onde o enxofre pode se acumular fora da amostra de carbono (as chamadas zonas frias) – o que acontece em R1 e R3, o que pode ter levado ao aumento da presença do elemento na amostra e corrobora com as caracterizações realizadas.

Assim como o enxofre apresenta picos no difratograma de raios X, a espécie também é ativa na espectroscopia Raman. A Figura 24 a seguir apresenta os espectros Raman para os experimentos conduzidos nessa fase do trabalho.

Figura 24. Espectros Raman obtidos para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3.



Observa-se na Figura 24 a presença das características bandas de materiais carbonáceos (38,119). Assim como para a amostra CM, a banda D é mais intensa e alargada, indicando a presença de defeitos do material suporte. Não houve deslocamentos significativos tanto entre as amostras quanto em relação a CM – indicando que o reator não altera a organização estrutural das amostras.

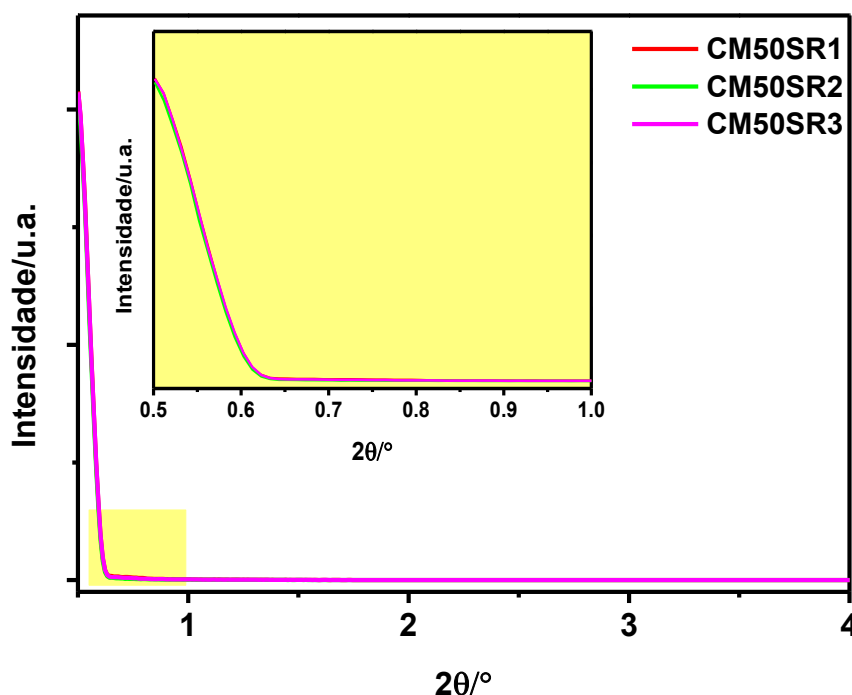
A relação I_D/I_G , usada para inferir sobre o grau de organização dos materiais, calculada para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3 foi de 1,0 para todos os materiais (38,128). De maneira geral, pode-se afirmar que o caráter estrutural do material de suporte não é alterado na incorporação de enxofre utilizando os reatores do presente estudo.

Nos espectros Raman, nota-se a ausência das bandas características do enxofre para as amostras. O espectro Raman para o enxofre está apresentado no Apêndice 1, Figura A2. Esse fenômeno já foi observado na literatura, sendo descrito nos trabalhos de Zúkalová *et al.* (2021) e Yu *et al.* (2017) (129,83). Zúkalová e colaboradores (2021) explica que ocorre uma atenuação das bandas de enxofre quando incorporado nos poros do material (129). Além disso, o Raman é uma técnica pontual e a quantidade de pontos avaliadas na técnica pode não ser suficiente para encontrar regiões onde existe enxofre superficial. Uma outra explicação é apresentada por Yu e colaboradores (2017) bem como Petzold e colaboradores (2016), que explicam que existem pouquíssimos cristais de enxofre na superfície do material, com a maioria do elemento incorporada nos poros e microporos da estrutura, levando à ausência das bandas no espectro (83,122). Dessa forma, entende-se que a não observação

dessas bandas de enxofre para as amostras se deve a incorporação do elemento nos poros, e a presença de poucos cristais superficialmente.

A fim de caracterizar melhor a estrutura porosa dos materiais, a difratometria de raios X de baixo ângulo foi realizada, como apresentado na Figura 25.

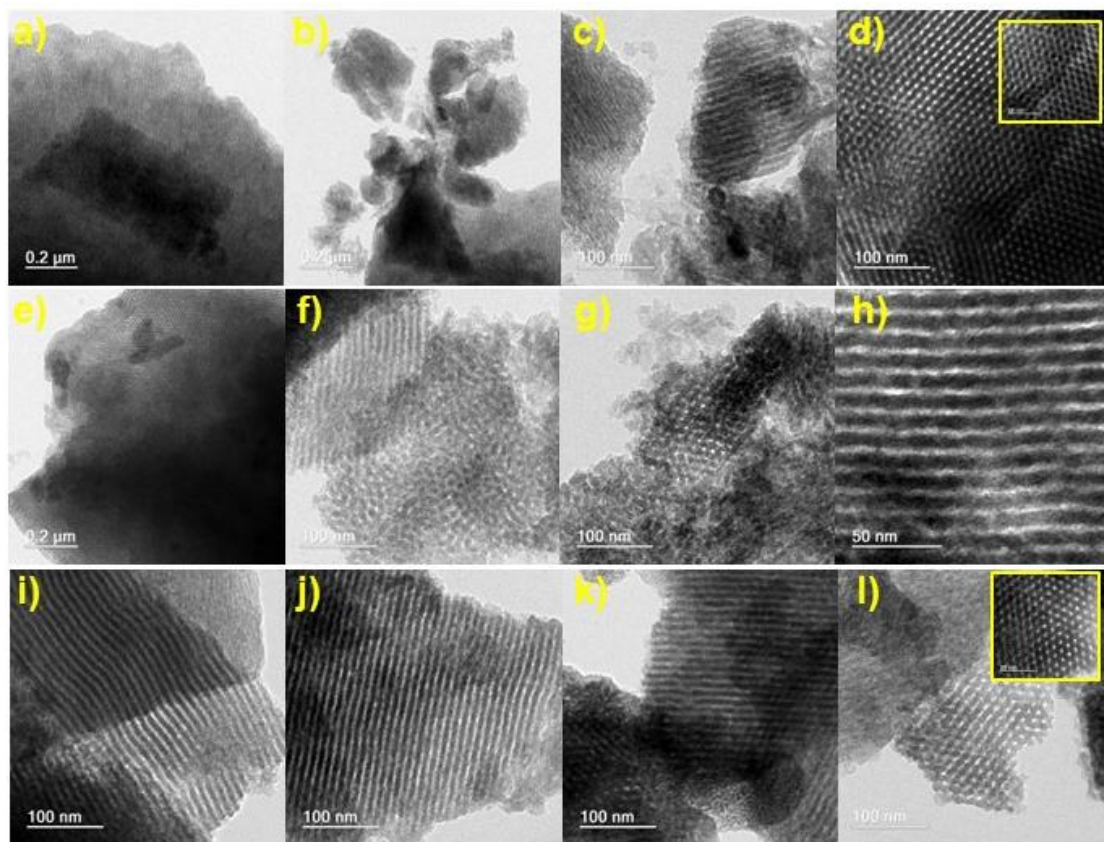
Figura 25. Difratogramas de raios X de baixo ângulo para CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3.



Observa-se que o pico presente no difratograma de raios X de baixo ângulo de CM, em torno de $0,75^\circ$ (Figura 17), não existe mais nas amostras incorporadas com enxofre, indicando de fato o preenchimento da estrutura porosa com enxofre (91). Ademais, não são observadas diferenças entre as amostras, de maneira que se pode concluir que todas elas tiveram os poros preenchidos. Petzold e colaboradores (2016) analisaram a distribuição do enxofre através da incorporação gradual (20 a 50% de enxofre) de um carbono mesoporoso ordenado CMK-8 por DRX de baixo ângulo (122). Os autores, bem como no presente trabalho, observam a supressão do principal pico para a proporção de 50% de enxofre, sugerindo o preenchimento dos poros. No estudo, o CMK-8 apresenta maior área específica superficial e volume de poros, requerendo uma maior quantidade de enxofre para tal feito do que CM.

Para entender melhor sobre a morfologia dos materiais, análises de MET e MEV foram realizadas. As imagens estão apresentadas a seguir nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

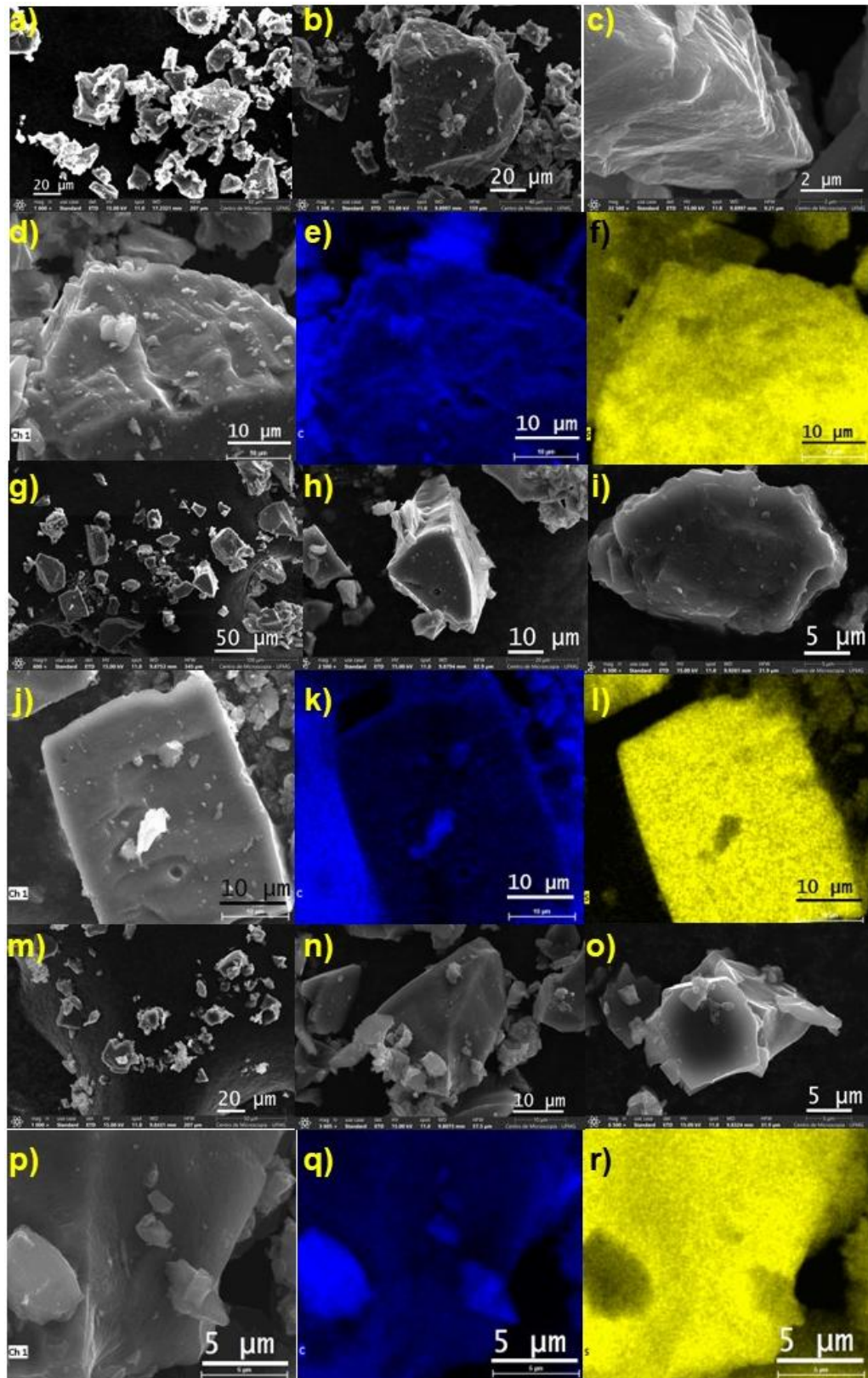
Figura 26. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para CM50SR1, a-d.; CM50SR2, e-h; e CM50SR3, i-l.



Observa-se nas imagens de MET apresentadas acima que a incorporação de enxofre, independentemente do tipo de reator, preservou a estrutura organizada das amostras, como já discutido em análises anteriores. Dessa forma, as microscopias são muito parecidas com as obtidas para CM (Fig. 18a-d), com a clareza e bom contraste das imagens mantida, indicando ordenação de poros de longo alcance (59,116).

Nas imagens é possível observar estruturas de poros tipo favos de mel (Fig. 26d e 26i), que são estruturas de poros ordenadas (38). Também são observados poros do tipo buraco de minhoca (Fig. 26f), que são estruturas menos organizadas (38). A observação dessas estruturas varia de acordo com a região da amostra, já que MET é uma técnica pontual que também depende da orientação das amostras (116).

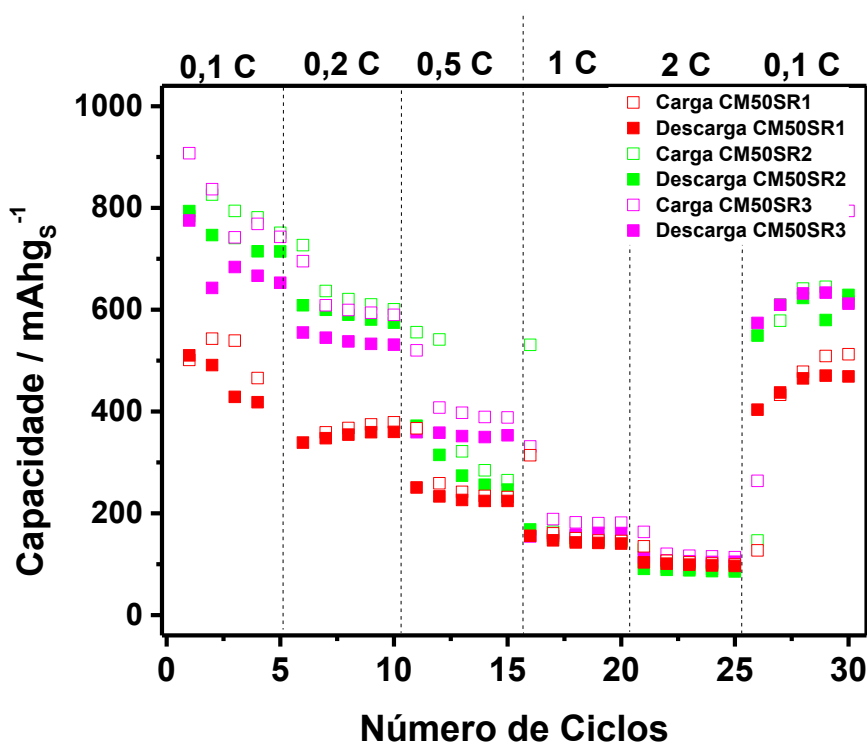
Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para CM50SR1 a-c.; CM50SR2 g-i. e CM50SR3 m-o. Imagens de mapeamento químico (EDS) para os elementos



Comparando as imagens de MEV obtidas para as amostras CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3 com aquela obtidas para CM (Fig. 18 i-j), é possível observar que para todas as amostras a rugosidade dos materiais foi perdida, dando espaço a um aspecto mais “maciço”, que pode ser atribuído ao enxofre incorporado nos poros e presente na superfície, levando a uma redução da porosidade dos materiais (62,12). Já nas imagens de mapeamento químico (EDS) é possível observar a coexistência de enxofre (amarelo) e carbono (azul) em todas as amostras. Morfologicamente, tanto no MET quanto no MEV as amostras de diferentes reatores são semelhantes.

Após a obtenção e caracterização físico-química dos materiais, análises estas que permitem entender características das amostras, deve-se, por fim, avaliar como o tipo de reator influenciou na performance eletroquímica do material, ponto crucial da aplicação dos materiais em cátodos de baterias Li-S. Isso foi feito através da carga e descarga galvanostática em diferentes densidades de corrente, teste muito útil para inferir sobre a estabilidade e capacidade máxima da bateria (8). A seguir estão apresentados gráficos de desempenho em diferentes densidades de corrente para as amostras.

Figura 28. Performance em diferentes densidades de correntes para CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3.



A ciclagem em diferentes densidades de corrente visa avaliar a estabilidade do cátodo preparado com os materiais, bem como avaliar sua reversibilidade (130). Observa-se que na taxa 0,1 C os materiais CM50SR2 e CM50SR3 apresentam capacidades de 783 e 907 mAhg^{-1} , respectivamente, enquanto CM50SR1 apresenta capacidade inicial menor (501 mAhg^{-1}), tendência essa que continua para as demais taxas, chegando a se aproximar de CM50SR2 e CM50SR3 somente em taxas mais elevadas de 1 e 2 C). Isso pode ser atribuído a menor quantidade de enxofre, conforme indicou a análise elementar (43,3, 50,6 e 46,5% de S para CM50SR1, CM50SR2 e CM50SR3, respectivamente). Outra possibilidade é o método de incorporação utilizando o sistema não pressurizado, que não apresenta pressão, podendo interferir nas etapas da incorporação. Para densidades de correntes mais altas observa-se que a performance de CM50SR2 e CM50SR3 são similares.

Ao voltar para a densidade 0,1 C apresenta uma volta a capacidades elevadas, indicando a reversibilidade de todos os materiais e confirmando a retenção de polissulfetos (131,61,13).

Em comparações na literatura, como apresentado na Tabela 6 a seguir, observa-se a necessidade de levar em conta a quantidade de enxofre e a densidade de corrente utilizada no trabalho.

Tabela 6. Performance eletroquímica de outros materiais a base de biomassa em materiais de Li-S.

Fonte de biomassa p/ obtenção do carbono	S_{BE} T m^2 g^{-1}	Quantidade de enxofre/%	Tipo de sistema	Taxa C	Capacidade de Inicial / mAh g^{-1}	Referência
Microcápsulas derivadas de <i>Staphylococcus aureus</i>	131	67	pressurizado	0,1	893	(132)
Microalgas	671	65	pressurizado	0,01	1031	(133)
Casca de arroz	655	56	pressurizado	0,1	1327	(134)
Glicose	529	88	não pressurizado	0,1	855	(33)

Lignina	121 2	50	não pressurizado	0,1	1149	(83)
Tanino	569	27	pressurizado	0,1	778	(14)
Tanino	668	40	não pressurizado	0,1	501	Este trabalho
Tanino	668	40	pressurizado	0,1	907	Este trabalho
Tanino	668	44	pressurizado	0,1	783	Este trabalho

Em resumo, as caracterizações muitas vezes apresentaram resultados relativamente similares, indicando que sistemas pressurizados e não pressurizados não apresentam diferenças significativas entre si no que tange a características físico-químicas do material obtido. Entretanto, as análises de DRX, CHNS e fisissorção de N₂ mostram que CM50SR2 apresenta um perfil distinto, com maior porcentagem de enxofre, levando a características como maior preenchimento de poros. Isso provavelmente aconteceu devido a R2 ser um sistema que não possui muitas regiões onde o enxofre possa se acumular, concentrando enxofre na amostra. Essa característica também leva a menos perda de material, com R2 apresentando maior rendimento, o que também é uma vantagem em relação aos demais reatores. O perfil eletroquímico para a amostra também apresenta mais estabilidade e reversibilidade eletroquímicas, indicando que ocorre pouca lixiviação de polissulfetos durante os ciclos de carga e descarga.

Com base nos resultados apresentados, o reator escolhido para dar continuidade aos experimentos foi R2. Tal reator, além de apresentar o maior rendimento entre os três, é o que apresenta melhores resultados eletroquímicos, conforme apresentado anteriormente no tópico 3.1.3.

4.2.2 Avaliação da proporção carbono:enxofre (C:S)

Com base nos resultados apresentados no capítulo 4.3.1, o reator escolhido para continuar com os experimentos foi R2, por levar ao maior rendimento e sua performance eletroquímica ser superior se comparada a R1 e R3.

Elucidada a influência do reator, a investigação adiante trata da influência da proporção carbono:enxofre no material CM. Já existem diversos estudos que avaliam a proporção ótima de enxofre no material, como o trabalho de Li, Ma e Li (2022) no qual os autores variam a proporção de enxofre entre 53 e 70% em massa com a finalidade de determinar a quantidade ideal do elemento para o material Ketjenblack EC-600JD (32).

Outros exemplos de trabalhos que exploram a quantidade de enxofre são os de Li e colaboradores (2013) e de Freitas Filho e colaboradores (2025) (85,14). No trabalho de Li *et al.*, os autores utilizam carbonos mesoporos incorporados com 60 a 84% de enxofre juntamente com uma camada de polipirrol para melhorar a estabilidade e ciclabilidade do material, obtendo como conclusão de que a amostra com 60% de enxofre em massa tem a maior capacidade específica de descarga inicial entre as três amostras(85). Já no trabalho de Freitas Filho *et al.*, os autores utilizam carbono mesoporoso derivado de biomassa incorporado com proporções de 61, 39 e 29% de enxofre, obtendo a melhor capacidade específica e reversibilidade para a amostra de 39% (62).

Em todos os trabalhos fica claro que a performance eletroquímica está diretamente relacionada com a distribuição de enxofre nos poros do material (87,14,85,32).

Dessa forma, o objetivo deste subcapítulo é estudar o efeito da proporção de enxofre na amostra de carbono mesoporoso derivado de biomassa (CM). Como apresentado no Quadro 1, os ensaios variando a quantidade de enxofre foram feitos para as seguintes proporções mássicas C:S: 1:0,5, 1:0,6, 1:1 e 1:2. Para fins de comparação da quantidade de enxofre, a amostra CM50SR2 foi adicionada a algumas tabelas e gráficos deste capítulo.

A proporção 1:0,6 foi realizada com base no trabalho de Li, Ma e Li (2022), onde os autores apresentam uma equação para o cálculo da quantidade ótima de enxofre para materiais destinados a cátodos de baterias Li-S(32). No trabalho os autores usam o volume de mesoporos do material (calculado através do volume de poros BJH), justificando que preencher totalmente os poros pode prejudicar as reações eletroquímicas, já que ocorrem mudanças de volume que necessitam de espaço para acontecer (32).

O trabalho propõe a Equação 1 para o cálculo da proporção ótima de enxofre com base no volume de poros BJH(32).

$$S_{otimo} \% = \frac{1}{\frac{M_{Li_2S}}{V_{pore} \times \rho_{Li_2S} \times M_S} + 1} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Onde ρ_{Li_2S} é a densidade do Li_2S ($1,66 \text{ g cm}^{-3}$), V_{pore} é o volume de poros BJH/mesoporos do material a ser incorporado (CM, $V_{MESO} = 0,37 \text{ g cm}^{-3}$) e M_{Li_2S} e M_S são a

massa molar do Li_2S ($45,95 \text{ g cm}^{-3}$) e do S ($32,065 \text{ g cm}^{-3}$), respectivamente. Dessa forma, a proporção de enxofre utilizada na amostra CM30SR2 foi obtida utilizando a Equação 1.

Abaixo estão apresentadas as termogravimetrias (TG) e termogravimetrias derivadas (DTG) para as amostras obtidas nesta parte do presente trabalho.

Figura 29. Curvas de termogravimetria (TG) para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.

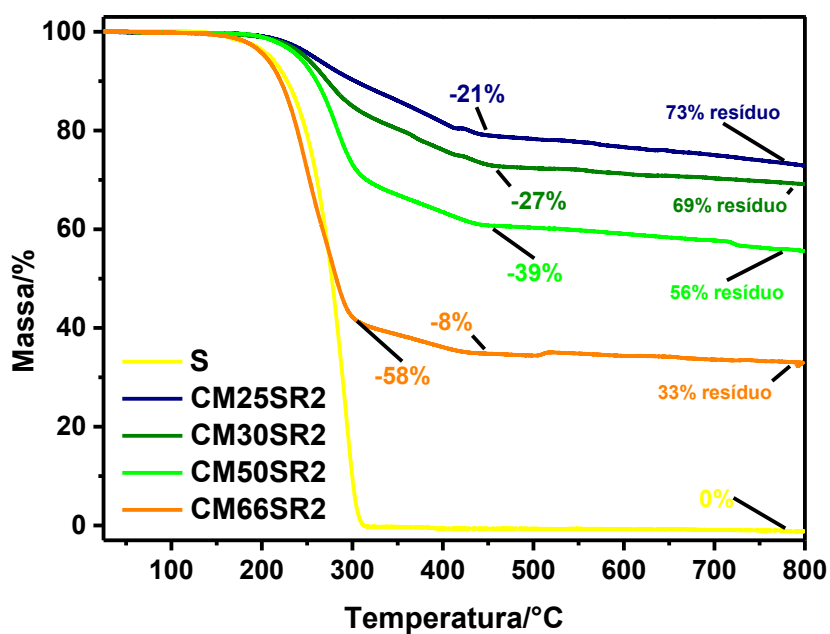
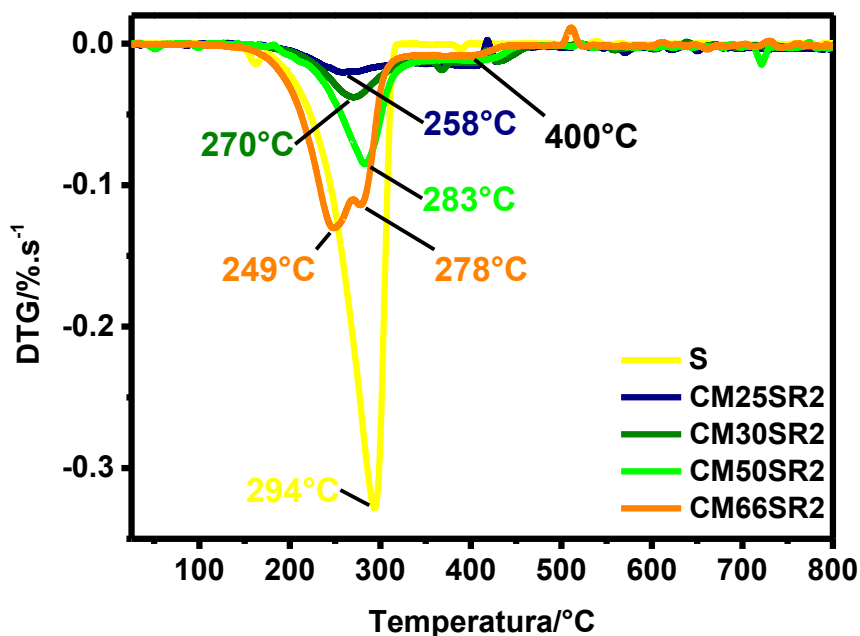


Figura 30. Curvas de termogravimetria derivada (DTG) para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.



Observa-se na Figura 29 que as porcentagens experimentais de enxofre incorporado nas amostras variaram de 21% a 66%. Já o perfil das curvas TG para as amostras apresentam certas diferenças, atribuídas ao tipo de poro e quantidade de enxofre que está incorporado.

Para as amostras CM25SR2, CM30SR2 e CM50SR2, que apresentam 21, 27 e 40% de enxofre experimental, respectivamente, as curvas apresentam perdas de massa divididas em dois eventos. O primeiro evento é centrado em 258 °C para CM25SR2, 270°C para CM30SR2 e 249 °C para CM50SR2, e corresponde a 10, 15 e 27% do enxofre total das amostras, respectivamente. Esse evento é relacionado ao enxofre incorporado nos poros mais externos do material, requerendo menos energia para ser liberado, pois está mais acessível (124,127). Já o segundo evento, que é centrado em torno de 400 °C para as três amostras, libera 11, 12 e 13% para CM25SR2, CM30SR2 e CM50SR2, respectivamente. Esse enxofre é aquele que está inserido nos microporos e poros mais internos do material, exigindo mais energia para ser liberado (124,127,13). Observa-se que mesmo com adições mais expressivas de enxofre, a quantidade de enxofre no segundo evento aumenta lentamente, sugerindo uma ocupação dos microporos do material.

Para CM66SR2, a curva TG é distinta das demais, uma vez que apresenta dois eventos parcialmente sobrepostos centrados nas temperaturas de 249°C e 278°C. Os dois eventos totalizaram 58% de massa de enxofre. O evento centrado em 249°C liberou cerca de

41% de enxofre, se assemelhando ao evento do enxofre elementar até cerca de 270 °C. Dessa forma, pode-se entender que esse enxofre estava na superfície do material, uma vez que espécies inseridas nos poros apresentam um deslocamento para maiores temperaturas (124,13).

Já o segundo evento de CM66SR2, centrado em 278 °C e que finaliza em torno de 327 °C, é responsável por liberar cerca de 17% do enxofre da amostra. Esse evento se assemelha, tanto na temperatura quanto na quantidade liberada, ao primeiro evento das amostras CM25SR2, CM30SR2 e CM50SR2, e está associado ao enxofre incorporado nos poros mais externos e mesoporos do material (124,127).

O terceiro evento de CM66SR2, centrado em 400 °C, está relacionado ao enxofre incorporado nos microporos e poros mais internos, e corresponde a 8% do enxofre presente na amostra (124,126,13). Esse resultado não segue a tendência de aumento de massa de enxofre na região associada com o enxofre nos microporos (evento acima de 300°C), como observado para as demais amostras. Uma hipótese para isso é a obstrução dos poros pela quantidade excessiva de enxofre, o que impediu a entrada da espécie nos microporos do material.

Os dados discutidos estão sumarizados na Tabela 7 a seguir, bem como a análise elementar para C, H, N e S.

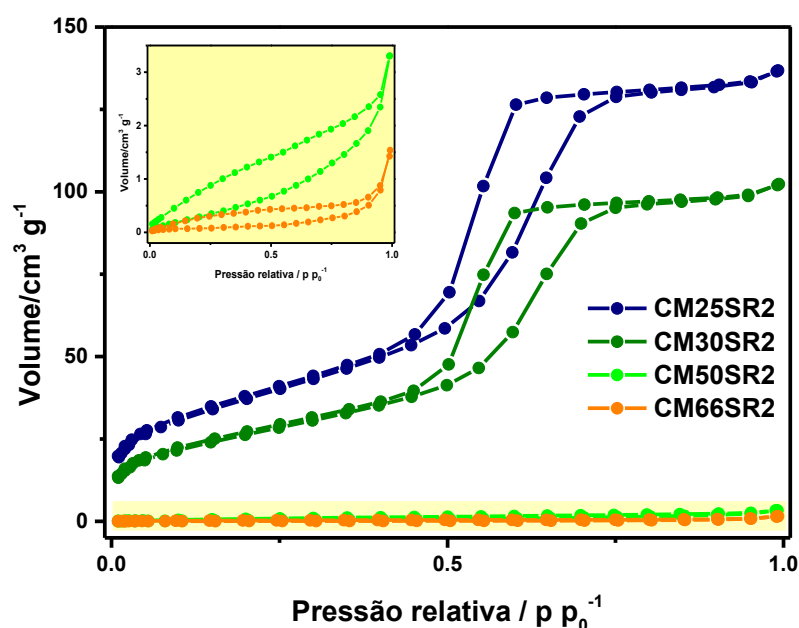
Tabela 7. Descrição dos eventos das curvas TG/DTG e comparação com os resultados de CHNS para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.

Material	% massa eventos até 300°C	% massa eventos até 450°C	% massa acima de 450°C	%S TG (até 450°C)	%S CHNS	%C CHNS	%H CHNS	%N CHNS	%O e outros CHNS
CM25SR2	10	11	6	21	23,28±0,17	69,26±0,18	0,60±0,01	0,14±0,02	6,72±0,34
CM30SR2	15	12	4	27	28,73±0,03	65,34±0,07	0,53±0,02	0,14±0,01	5,26±0,07
CM50SR2	27	13	4	40	50,6±0,6	48,39±0,3	0,2±0,02	0,39±0,02	0,42±0,021
CM66SR2	58	8	1	66	63,36±0,57	33,38±0,25	0,21±0,00	0,06±0,01	2,99±0,32

A análise elementar apresentada na Tabela 7 mostra os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre para as amostras. A tendência de aumento na quantidade de enxofre é observada nas duas técnicas apresentadas. Por se tratarem de técnicas muito diferentes, as proporções de enxofre encontradas através das técnicas de análise térmica e análise elementar apresentam diferenças que variam entre 1 e 10%.

Portanto, pelos resultados de TG/DTG, pode-se perceber que a quantidade de enxofre de fato impacta na forma como o elemento está acomodado no suporte. Essas diferenças entre os perfis das amostras se estendem também para as isotermas, que são apresentadas a seguir na Figura 31.

Figura 31. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.



A análise de fisissorção de nitrogênio nos traz resultados interessantes. Os materiais CM25SR2 e CM30SR2 apresentam isotermas clássicas de materiais mesoporosos, do Tipo IV (117,39). Isso leva a conclusão de que ainda existem mesoporos não preenchidos em tais materiais, de maneira a acarretar a formação da histerese por condensação intraporo. Além disso, a curva íngreme de adsorção a baixas pressões relacionas a microporos é bastante reduzida, mas ainda está presente, o que indica que ainda existem microporos livres nos materiais (38).

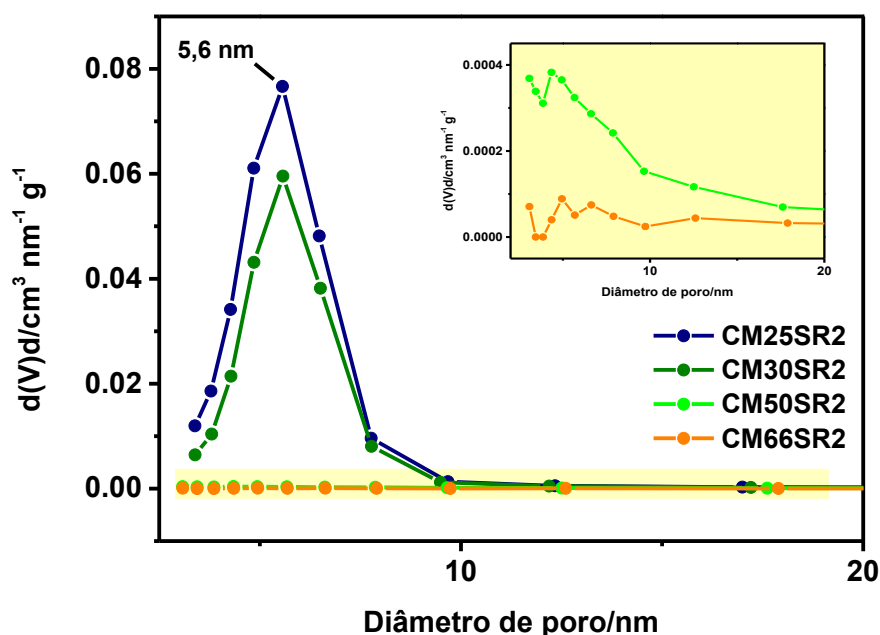
Já para os materiais CM50SR2 e CM66SR2, as isotermas são do Tipo II, associadas a materiais não porosos. Esses resultados levam a conclusão de que os poros de tais

materiais estão de fato preenchidos e ocorre um acúmulo de enxofre na superfície dos materiais (117,39).

Pode-se concluir, com base na fisissorção que a quantidade de enxofre que satura os poros de CM está situada entre 50 e 66%, pois até 30% ainda existem espaços e poros livres – o que era objetivado ao realizar a incorporação de CM25SR2 com 25% de enxofre (32).

A quantidade de enxofre também impacta na distribuição de poros dos materiais, como apresentado a seguir na Figura 32.

Figura 32. Distribuição de poros para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.



Observa-se na Figura 32 que as amostras CM25SR2 e CM30SR2 apresentam distribuição de poros centrada em 5,6 nm, assim como aquela observada em CM (Fig. 12). Já as distribuições de poros para as amostras CM50SR2 e CM66SR2 são muito baixas, decorrente dos preenchimento total dos poros.

Essas informações se traduzem para os parâmetros texturais dos materiais, apresentados na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8. Parâmetros texturais para as amostras CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.

	S_{BET}	T_{poro} BJH	V_T	V_{MESO}	V_{MICRO}	$\%V_{MESO}$	S_{MICRO}	S_{EXT}	$\%S_{MICRO}$
CM25SR2	127,1	5,6	0,21	0,21	≈0	100%	≈0	127,1	≈0
CM30SR2	95,6	5,6	0,16	0,16	≈0	100%	≈0	95,6	≈0
CM50SR2	1,2	4,3	0,01	0,01	-	100%	-	1,9	-
CM66SR2	0,2	4,9	0,002	0,002	-	100%	-	0,2	-

S_{BET} – Área superficial específica calculada pelo método BET (m^2g^{-1}). T_{poro} BJH – tamanho de poro calculado pelo método BJH (nm). V_T – Volume total de poros obtido em $p/p_0 = 0.99$ (cm^3g^{-1}). V_{MESO} – Volume de mesoporos calculado pelo método BJH (cm^3g^{-1}). V_{MICRO} – Volume de microporos calculado pelo método t-plot (cm^3g^{-1}). $\%V_{MESO}$ – porcentagem da área correspondente a mesoporos (%). S_{MICRO} – Área de microporos calculado pelo método t-plot (m^2g^{-1}). S_{EXT} – Área externa calculado por $S_{BET} - S_{MICRO}$ (m^2g^{-1}). $\%S_{MICRO}$ – porcentagem da área correspondente a microporos (%).

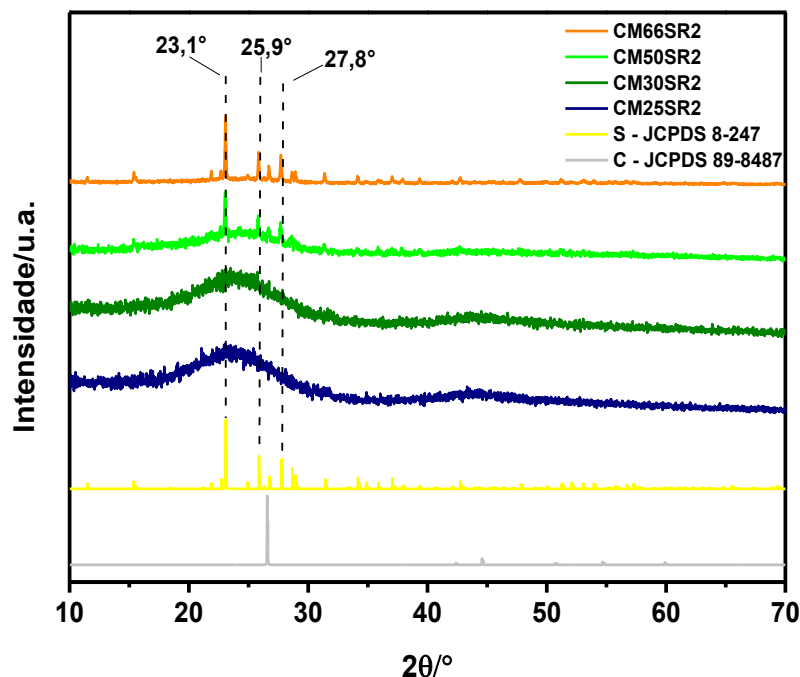
Através dos dados expostos na Tabela 8, observa-se uma tendência na queda da área superficial específica à medida que a quantidade de enxofre incorporada aumenta. Para CM25SR2, que apresenta área específica superficial de $127 m^2g^{-1}$, a queda na área comparada a CM ($668 m^2g^{-1}$) foi de 81%. CM30SR2, que possui área de $95,6 m^2g^{-1}$ apresenta queda de 86% comparado ao suporte CM. Para CM50SR2, a queda é de quase 100%, com a área reduzida para $1,2 m^2g^{-1}$. Por fim, CM66SR2, que conta com área de $0,2 m^2g^{-1}$ também se observou queda de quase 100%.

O volume total de poros também sofre quedas proporcionais a quantidade de enxofre, passando de $0,21 cm^3g^{-1}$ para CM25SR2 para $0,002 cm^3g^{-1}$ para CM66SR2, uma expressiva queda nos volumes se comparado a CM. A área externa também diminuiu de $127,1 m^2g^{-1}$ para CM25SR2 para $0,2 m^2g^{-1}$ para CM66SR2, e corresponde a área superficial específica, bem como o volume de mesoporos constitui 100% do volume da amostra. A razão de só restarem mesoporos é explicada no trabalho de Petzold e colaboradores (2016)(122), onde os autores exploram as etapas da incorporação através de raios X de baixo ângulo. Nessas etapas, os microporos são preenchidos primeiro, conforme ilustrado na Fig. 22, do Capítulo 4.2.

Essa tendência de queda nas propriedades texturais não só é esperada como também já foi descrita na literatura em trabalhos que avaliam a quantidade de enxofre. Um exemplo é o trabalho de Chen *et al.* (2011) que utiliza proporções variando entre 50 e 75% de enxofre, onde se observou a área superficial diminuir de $2100 m^2g^{-1}$ (carbono sem enxofre) para $450 m^2g^{-1}$ quando o carbono obtido a partir de uma resina fenólica foi incorporado com 60% de enxofre (81).

A difração de raios X é apresentada a seguir na Figura 33.

Figura 33. Difratogramas de raios X para os materiais CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2 e para enxofre e carbono.



Nas amostras CM25SR2 e CM30SR2 é possível observar os picos associados ao carbono (JCPDS 89-8487), que apresentam o alargamento associado ao material ser parcialmente amorfo. Além disso, não foi possível observar picos associados ao elemento enxofre para essas amostras.

Já para CM50SR2, como já discutido, os picos associados ao carbono são observados em menor intensidade, mas também ocorre o aparecimento de picos atribuídos ao enxofre (JCPDS 8-247). Na amostra CM66SR2, os picos indexados ao carbono são quase suprimidos em função da intensidade dos picos associados ao enxofre. A amostra claramente apresenta uma quantidade expressiva de enxofre superficial (91,85).

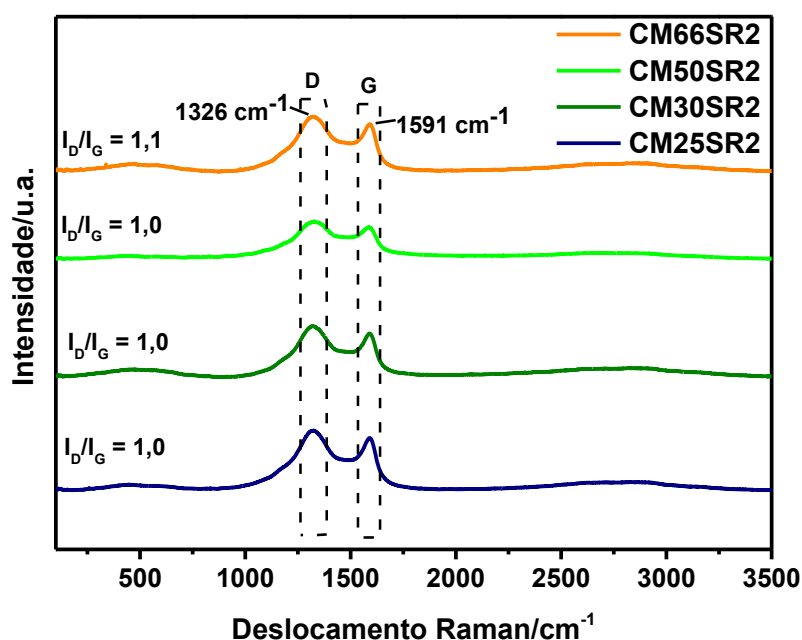
A variação da quantidade de enxofre incorporada fica clara na comparação dos difratogramas uma vez que a quantidade de enxofre adicionada é suficiente para que ocorra o preenchimento dos poros e acúmulo na superfície.

Petzold e colaboradores (2016) encontraram resultados semelhantes para a espectroscopia de raios X (122). No estudo, a fim de entender como se dá o preenchimento

dos poros de espécies carbonáceas micro-mesoporosas através de raios X de baixo ângulo, os autores reportaram o preenchimento inicial dos microporos seguido do preenchimento dos mesoporos (Figura 22). Os pesquisadores não observaram picos de enxofre para a incorporação em proporções entre 20 e 50%. O CMK-8 utilizado apresenta área superficial específica de $1142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $1,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Como o carbono mesoporoso utilizado no presente trabalho, CM, apresenta menor área e volume ($668 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente), a proporção de 50% de enxofre já é capaz de saturar os micro e mesoporos, e levar a presença de enxofre na superfície, apresentando assim picos da espécie no difratograma de raios X (122).

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman e os resultados estão apresentados na Figura 34.

Figura 34. Espectros Raman obtidos para as amostras CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.



Conforme apresentado na Fig. 34 acima, os espectros Raman para as amostras apresentam as clássicas bandas D e G, relacionadas aos defeitos presentes na estrutura e a organização estrutural, respectivamente. Tais bandas estão situadas em 1326 e 1591 cm^{-1} , respectivamente (38,119).

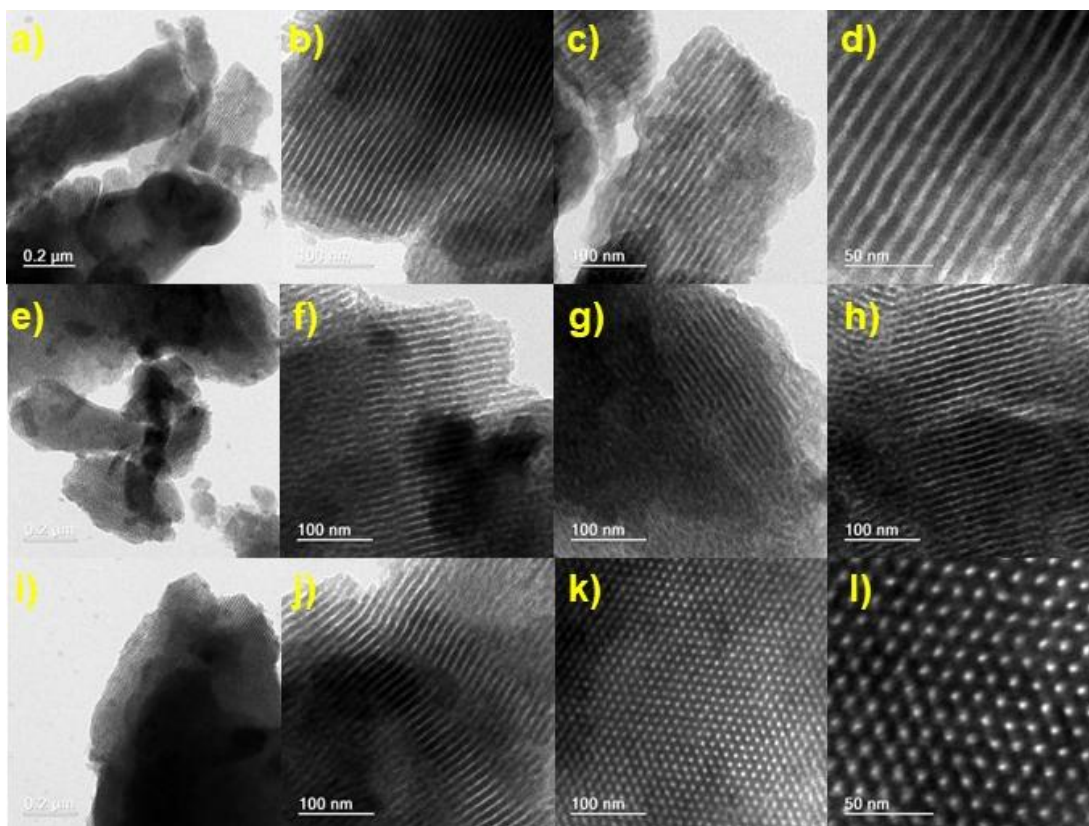
Não são observados deslocamentos de bandas entre as amostras, o que indica que a natureza da estrutura do material não é alterada com o aumento da proporção de enxofre.

Já relacionado a intensidade das bandas, embora pareça ter certa diferença (especialmente para a amostra CM50SR2), a relação I_D/I_G sofre apenas um pequeno aumento entre as amostras, correspondendo a 1,0, 1,0, 1,0 e 1,1 cm^{-1} para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2, respectivamente. Esse valor é próximo da relação I_D/I_G obtida para CM (Fig. 15), que corresponde a 1,1.

As bandas de enxofre não estão presentes em nenhum dos espectros, nem mesmo na amostra CM66SR2, que apresenta a maior quantidade de enxofre. Como já discutido previamente, as bandas de enxofre não são observadas na espectroscopia Raman devido a sua atenuação quando incorporadas em matrizes carbonáceas (129). Essa ausência também é por vezes associada a incorporação das espécies nos poros do material (135). Além disso, se trata de uma técnica pontual, o que pode acarretar na varredura de pontos que não possuem enxofre (136).

Assim como na espectroscopia Raman, as imagens de MET indicam que a estrutura porosa ordenada do suporte permanece inalterada, como pode ser visto na Figura 35 a seguir.

Figura 35. Imagens de MET para a-d) CM25SR2, e-f) CM30SR2 e i-l) CM66SR2.

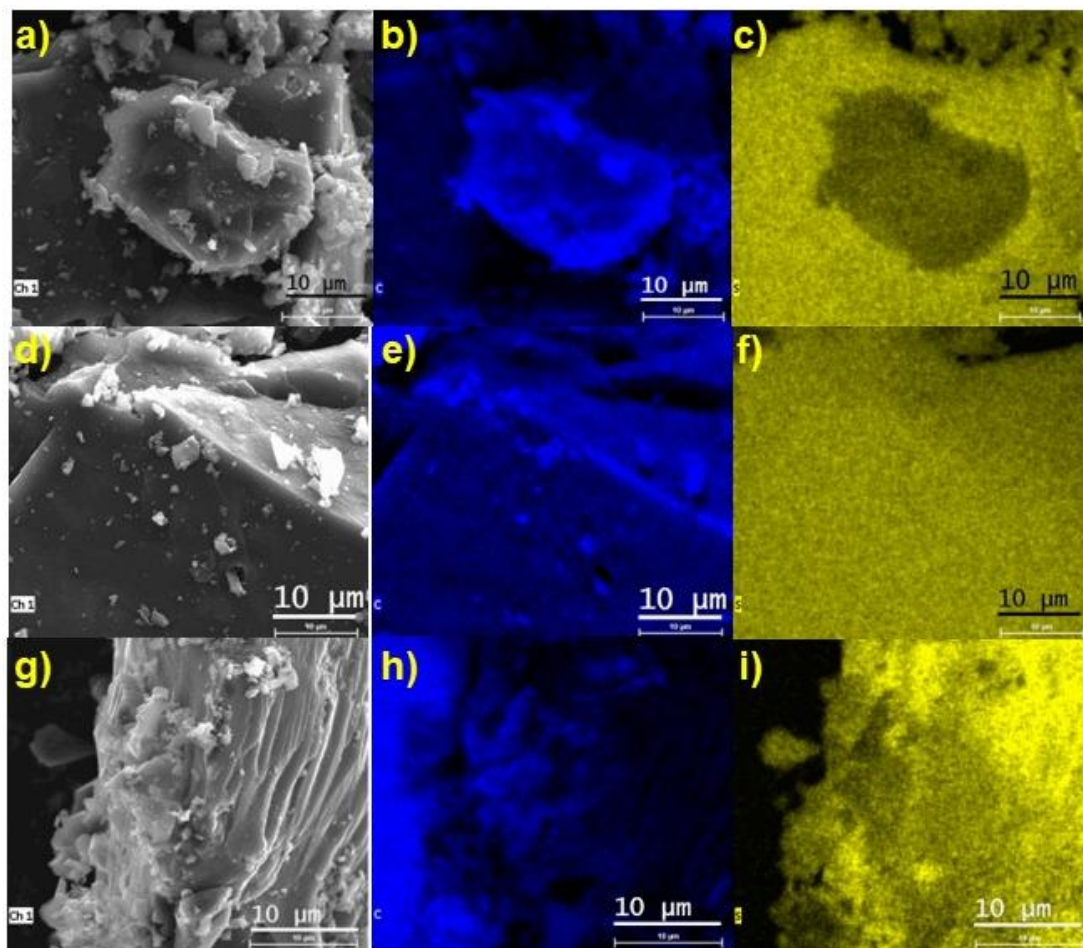


Nas figuras 35b, 35h e 35l amostras CM25SR2, CM30SR2 e CM66SR2 respectivamente, pode-se observar canais de poros vistos de cima, observados em todas as amostras. Já nas imagens 35k e 35l, observa-se poros do tipo favo de mel (38,12).

Portanto, as microscopias indicam que a estrutura de poros dos materiais é conservada, mesmo para aqueles com maior quantidade de enxofre e que a quantidade de enxofre não afeta o ordenamento de poros (137).

A microscopia eletrônica de varredura, uma ferramenta comumente utilizada para caracterização morfológica de materiais, é apresentada na Figura 36 a seguir.

Figura 36. Imagens de microscopia de varredura (MEV) para a. CM25SR2; d. CM30SR e g. CM66SR2. Imagens de mapeamento químico (EDS) para os elementos carbono (azul) e enxofre (amarelo) para b-c. CM25SR2; e-f. CM30SR2 e h-i. CM66SR2.

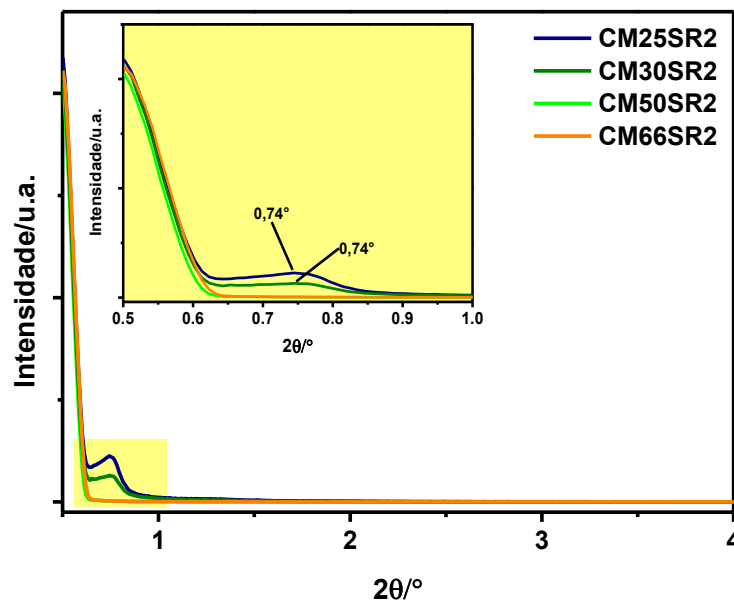


Através das imagens apresentadas nas Figs. 36a, d e g, é possível observar que existe uma morfologia mais maciça e com textura menos rugosa que aquela observada para CM (Figura 18i-j). Isso se dá pelo preenchimento dos poros e acúmulo de enxofre na superfície do material, uma vez que poros podem ser caracterizados por rugosidades na superfície do material (13,33).

Já o mapeamento químico por EDS apresentado nas Figuras 36b, e e h para o elemento carbono e Figura 36c, f e i para o enxofre indicam a coexistência desses elementos nas áreas analisadas, indicando uma dispersão do enxofre pela superfície do carbono (67).

A difração de raios X de baixo ângulo, apresentada na Figura 37, nos permite inferir sobre a estrutura porosa do material, de maneira a complementar outras caracterizações, como termogravimetria e isotermas de fisissorção.

Figura 37. Difratomogramas de raios X de baixo ângulo para CM25SR2, CM30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.

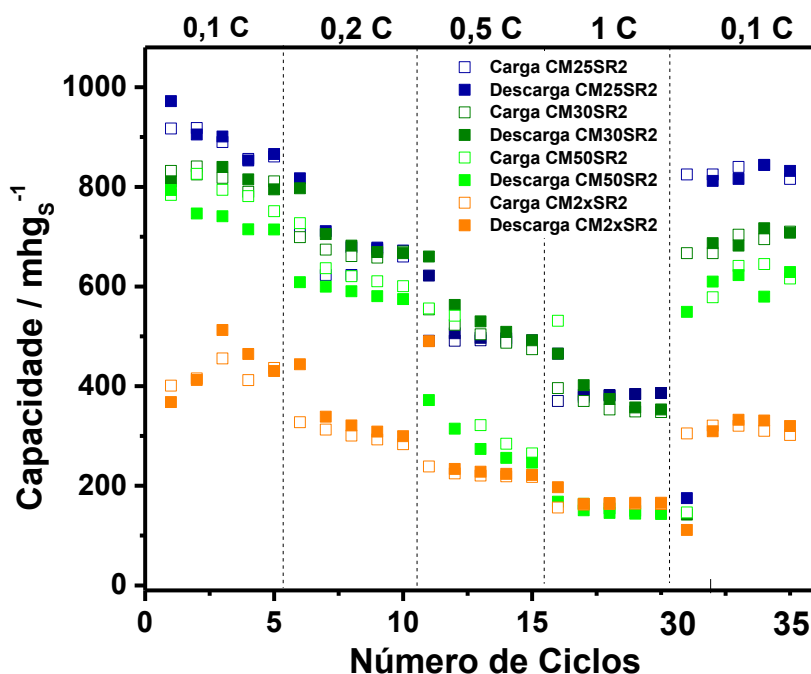


Observa-se uma tendência interessante no perfil dos difratogramas. Para CM25SR2 e CM30SR2 há a presença do pico em $0,74^\circ$, o mesmo encontrado para o suporte, CM. Especificamente em CM25SR2, este pico é mais intenso, levando a conclusão de que parte da estrutura porosa do material não está preenchida. Já para as amostras CM50SR2 e CM66SR2, ocorre a supressão desse pico, o que indica que o enxofre preencheu toda a estrutura do material (66).

Esse fenômeno de observação do pico em amostras com proporções de até 30% de enxofre, enquanto em proporções maiores que 30% o pico principal é suprimido foi também observada por Petzold e colaboradores (2016), que em um estudo minucioso chegaram à conclusão de que os microporos são preenchidos na etapa inicial (Fig. 22)(122). O preenchimento total dos poros do material depende de seu volume de poros, dessa forma, as proporções de até 30% de enxofre não são suficientes para preencher totalmente os poros do material utilizado no presente trabalho, especialmente os mesoporos, como observado tanto na fisissorção de nitrogênio quanto na difração de raios X de baixo ângulo.

A seguir, a ciclagem galvanostática em diferentes taxas C é apresentada, para avaliar a capacidade inicial e estabilidade da bateria feita com os materiais contendo diferentes proporções de enxofre.

Figura 38. Performance em diferentes densidades de correntes para CM25SR2, M30SR2, CM50SR2 e CM66SR2.



Observa-se no gráfico uma clara tendência de melhor performance quanto menor a quantidade de enxofre. Os três materiais com menor proporção de enxofre apresentaram performances relativamente parecidas, com CM25SR2, CM30SR2 e CM50SR2 apresentando potenciais iniciais de 917, 832 e 783 mAhg⁻¹, respectivamente. O desempenho inferior de CM66SR2 é claro no gráfico, com uma capacidade inicial de 401 mAhg⁻¹.

A menor performance do material com maior quantidade de enxofre ocorre devido à natureza não condutora do enxofre, de maneira que a incorporação de elevadas proporções de enxofre sem a alteração do volume de poros e área superficial do material afeta a transferência iônica, além de todos os problemas relacionados as mudanças de volume durante a reação (8,138). Esse resultado é também observado no trabalho de Li *et al.* (2013) (85). No trabalho, os autores utilizam proporções de enxofre entre 60 a 84%, obtendo como conclusão que a amostra com menos enxofre (60%) foi a que apresentou capacidade específica de descarga inicial entre as três amostras (85).

Essa relação é também observada no trabalho de Li, Ma e Li (2022), onde os autores avaliam a quantidade ideal de enxofre para um material de carbono (Ketjenblack EC-600JD) em função do seu volume de poros (32). No artigo, os autores variam a proporção de enxofre entre 53 e 70%, determinando que a menor proporção é a ideal é menor, pois ela deixa

espaço/volume livre suficiente na estrutura do material para a difusão eficiente de íons de lítio, além de capturar polissulfetos de lítio solúveis e permitir a elevada utilização de enxofre, bem como suportar alterações de volume do cátodo (32).

Essa mesma justificativa pode ser utilizada para explicar o fato dos materiais com menos enxofre apresentarem melhor capacidade específica e performance. Inclusive, a proporção de enxofre utilizada no material CM30SR2 foi baseada no trabalho de Ma, Li e Ma (2022) (32). Dessa forma, para melhorar a performance dos materiais com maior quantidade de enxofre seria necessário o aumento do seu volume de mesoporos (32).

No que tange a ciclagens em taxas C maiores, a performance dos materiais continua similar até 0,2 C, entretanto, em 0,5 C CM50SR2 já apresenta menores capacidades que acabam se igualando a CM66SR2 na taxa 0,1 C. Já a performance de CM25SR2 e CM30SR2 permanece similar entre 0,2 e 1 C.

Se tratando de reversibilidade, todos os materiais apresentaram boa capacidade de retornar aos valores iniciais a 0,1 C, ressaltando a boa reversibilidade do material e sua capacidade de reter polissulfetos (131,61,13).

Ao se comparar os valores de capacidades obtidos para as amostras da presente seção do trabalho com aquelas apresentadas por demais trabalhos, como apresentado na Tabela 6 anteriormente, observa-se que as capacidades relatadas na literatura variam em função da quantidade de enxofre e a distribuição desse elemento na estrutura do suporte (14,85,32,84).

De acordo com os ensaios eletroquímicos a proporção mais adequada de enxofre para o material CM utilizado está entre 25-30%. Isso pode ser concluído devido as maiores capacidades iniciais desses materiais, e a sua estabilidade, especialmente em maiores taxas C, além de sua reversibilidade.

4.2.3 Avaliação do efeito da ativação do carbono mesoporoso

Assim como o uso de sistemas pressurizados e não pressurizados e a quantidade de enxofre, as características texturais do suporte tem um impacto importante e por isso também são exploradas na literatura. É através da combinação das características texturais que é possível incorporar uma maior quantidade de enxofre e combinar estratégias para retenção de polissulfetos, entre outros. Um exemplo de sucesso é o trabalho de Zhao e colaboradores (2020), onde o grupo utiliza a estrutura macroporosa para aumentar a quantidade de enxofre

incorporada (os autores alcançam 85% de enxofre incorporado) e usa sítios de zinco e cobalto para catalisar as reações, bem como para diminuir a perda de polissulfetos (123).

Entre os mais diversos suportes utilizados, diversos autores se dedicam a entender como uma característica específica impacta na performance eletroquímica: a presença de microporos na estrutura do material. Esse é o caso de trabalhos como o de Lásková e colaboradores (2024), que incorporam enxofre em diferentes amostras micro, meso e macroporosas e avaliam sua performance eletroquímica, chegando à conclusão de que os microporos apresentam papel importante de conferir estabilidade a bateria (93).

Dessa forma, utilizando da estratégia de ativação física com CO_2 para aumentar tanto a área superficial específica quanto o volume de poros de CM – com inserção de microporos favorecida – são apresentados a seguir as caracterizações para CMa50SR2, a amostra incorporada com 50% de enxofre em CMa.

A análise térmica foi realizada para avaliar como o enxofre estava incorporado nos poros do material CMa50SR2. E para fins de comparação, as curvas TG e DTG da amostra CM50SR2 foram apresentadas em conjunto.

Figura 39. Curvas termogravimétricas para CM50SR2, CMa50SR2 e enxofre elementar.

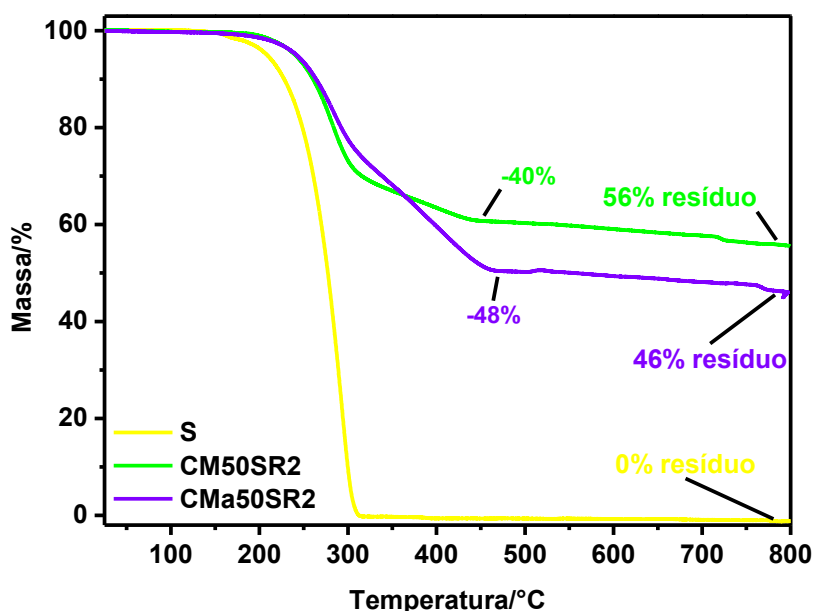
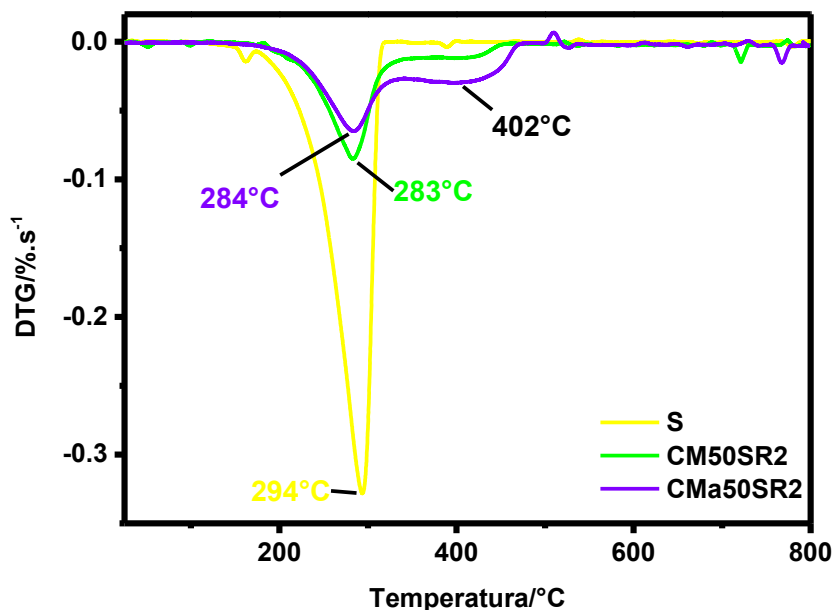


Figura 40. Curvas termogravimétricas para CM50SR2, CMa50SR2 e enxofre elementar.



Como observado na Figura 39, as curvas para CM50SR2 e CMa50SR2 apresentam os dois eventos característicos centrados em cerca de 283 °C e 402 °C, além de se diferenciarem da curva para o enxofre elementar, indicando que de fato o enxofre interage com o suporte CM e CMa, aumentando sua estabilidade térmica. Ao comparar os perfis das curvas termogravimétricas de CM50SR2 e CMa50SR2 é observada uma diferença significativa, especialmente na região relacionada ao segundo evento. O primeiro evento é centrado em 284 °C para CM50SR2 e 283 °C para CMa50SR2, e é responsável pela liberação de 27 e 22% de enxofre, respectivamente. Esse evento corresponde ao enxofre incorporado mais superficialmente, nos poros mais externos do material e que requer menos energia para ser liberado (83).

Já o segundo evento, centrado em torno de 400 °C, é associado com o enxofre incorporado nos microporos (83). Esse evento é responsável por liberar 13 e 26% do enxofre presente nas amostras CM50SR2 e CMa50SR2, respectivamente. Observa-se que a quantidade de enxofre liberada no segundo evento dobra para CMa50SR2 quando comparado a CM50SR2. Quando comparado a CM, CMa apresenta mais que o dobro de conteúdo de área interna composto por microporos (22% para CM e 46% para CMa, como

apresentado na Tabela 2). Esse aumento expressivo da área de microporos está relacionado ao processo de ativação física, como discutido no tópico 4.1. Dessa forma, essa diferença era esperada. Os microporos são responsáveis por acomodar o enxofre que é liberado nessa faixa de temperatura, indicando que o elemento estava confinado mais internamente no material, exigindo mais energia para ser liberado (83). No estudo de Choi e colaboradores (2021), os autores investigaram o papel dos microporos no material, e de fato concluíram que microporos tem o papel de acomodar o enxofre, enquanto mesoporos são onde as reações ocorrem (94).

As perdas de massa que ocorrem acima de 450 °C podem ser associadas a natureza do suporte (conforme Figura A1, apresentada no apêndice), e correspondem a 4 e 6% para CM50SR2 e CMa50SR2, respectivamente (127).

A Tabela 9 apresenta um resumo dos eventos observados na TG, bem como a análise elementar para S, C, H e N.

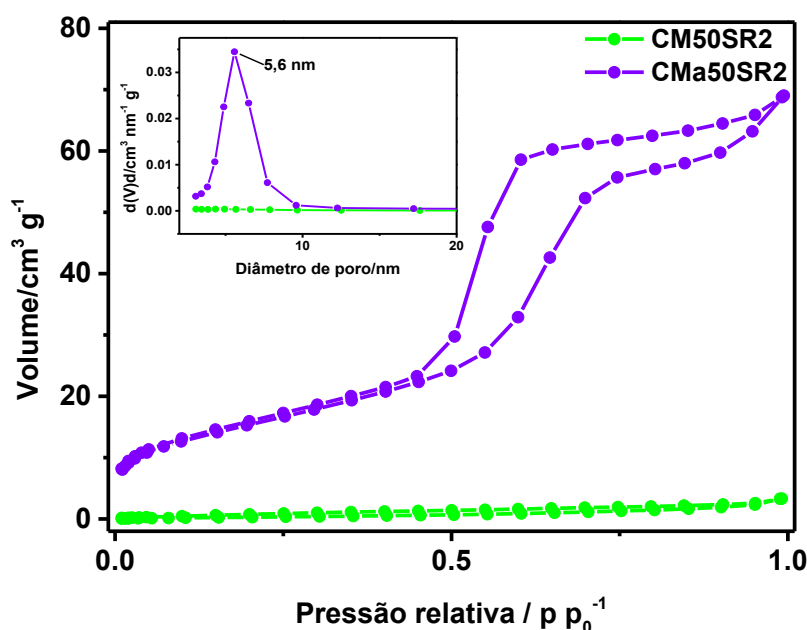
Tabela 9. Descrição dos eventos das curvas TG/DTG e comparação com os resultados de CHNS para CM50SR2 e CMa50SR2

Material	% 1° evento (até 300°C)	% 2° evento (até 450°C)	% acima de 450°C	%S TG (até 450°C)	%S CHNS	%C CHNS	%H CHNS	%N CHNS	%O e outros CHNS
CM50SR2	27	13	4	40	50,6±0,6	48,39±0,3	0,2±0,02	0,39±0,02	0,42±0,021
CMa50SR2	22	26	6	48	48,46±0,15	46,6±0,1	0,19±0,03	0,16±0,02	4,59±0,11

De acordo com a TG, CMa50SR2 apresenta 8% mais enxofre que CM50SR2. Esse enxofre se encontra majoritariamente nos microporos do material. CMa50SR2 apresenta mais enxofre que CM50SR2 por apresentar maior volume de poros, além de apresentar o deslocamento de parte das espécies do primeiro evento para o segundo. Já referente a análise elementar, CM50SR2 apresenta teores similares a CMa50SR2 de enxofre, carbono, nitrogênio e hidrogênio, como apresentado na Tabela 9.

Os novos aspectos decorrentes da ativação de CM para gerar CMa também impactam nas propriedades texturais e tipos de isoterma dos materiais incorporados com enxofre, como pode-se observar na Figura 41 apresentada adiante.

Figura 41. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros para as amostras CM50SR2 e CMa50SR2.



As isotermas apresentadas contém diferenças importantes. CM50SR2 apresenta isoterma Tipo II, característica de materiais não porosos. Isso está relacionado ao preenchimento dos poros e a presença de enxofre na superfície da amostra, tornando-a não porosa. Já CMa50SR2 apresenta isoterma tipo IV, indicando que se trata de um material mesoporoso (117,39,38).

A histerese presente é do Tipo H2 na isoterma de CMa50SR2, apresentando curva de adsorção diferente da curva de dessorção, e é associada a poros de garrafa. Esse tipo de

poro apresenta gargalos de difícil acesso, apresentando distribuição de poros estreita (38,12,117,39). Isso pode ser observado na distribuição de poros de CMa50SR2, que é centrada em 5,6 nm. A distribuição de poros para o material incorporado difere do material suporte CMa ($T_{\text{poro BJH}} = 3,4$ nm). Isso ocorre devido a etapa de incorporação dos microporos ocorrer primeiro, deslocando o tamanho de poros para diâmetros maiores em CMa50SR2 (122).

A ativação impacta em diversos parâmetros texturais do material se comparado ao seu precursor não ativado, como é apresentado na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10. Parâmetros texturais para as amostras CM50SR2 e CMa50SR2.

Material	S_{BET}	$T_{\text{poro BJH}}$	V_T	V_{MESO}	$\%V_{\text{MESO}}$	S_{EXT}
CM50SR2	1,2	4,3	0,01	0,01	100%	1,9
CMa50SR2	55,7	5,6	0,1	0,1	100%	55,7

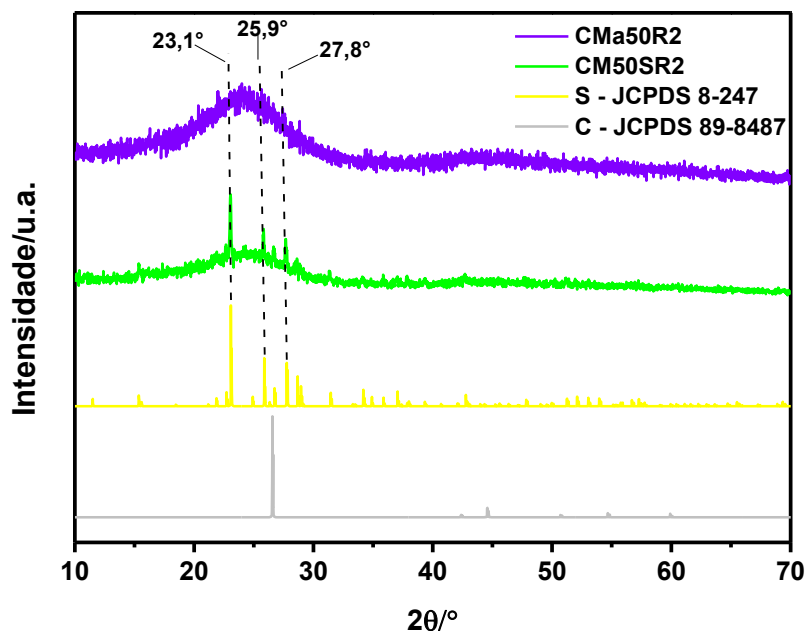
S_{BET} – Área superficial específica calculada pelo método BET (m^2g^{-1}). $T_{\text{poro BJH}}$ – tamanho de poro calculado pelo método BJH (nm). V_T – Volume total de poros obtido em $p/p_0 = 0.99$ (cm^3g^{-1}). V_{MESO} – Volume de mesoporos calculado pelo método BJH (cm^3g^{-1}). V_{MICRO} – Volume de microporos calculado pelo método t-plot (cm^3g^{-1}). $\%V_{\text{MESO}}$ – porcentagem da área correspondente a mesoporos (%). S_{EXT} – Área externa calculado por $S_{\text{BET}} - S_{\text{MICRO}}$ (m^2g^{-1}).

Observa-se que, devido a ativação do suporte CMa, ocorre um aumento nos valores das propriedades texturais, resultando em uma maior área superficial específica e volume total e de mesoporos após a incorporação, como apresentado na Tabela 10. A área superficial específica BET é maior para CMa50SR2 se comparado a CM50SR2, aumentando de $1,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $55,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para CMa50SR2 e CM50SR2, respectivamente. O volume total de poros também aumenta, indo de $0,01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para CM50SR2 para $0,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para CMa50SR2. Tudo isso é decorrente da ativação do suporte que prove mais espaço interno para acomodação do enxofre, como apresentado no tópico 4.1.

Com a liberação de poros em decorrência da ativação do suporte o tamanho médio de poro também é deslocado para diâmetros maiores, saindo de 4,3 nm em CM50SR2 para 5,6 nm em CMa50SR2. É importante ressaltar que a distribuição de poros também é diretamente impactada pelo diâmetro de poros do suporte, e como já foi discutido no Capítulo 4.1, CM apresenta distribuição centrada em 5,6 nm enquanto CMa apresenta distribuição centrada em 3,4 nm com tendência de deslocamento para microporos.

O padrão de difração das amostras com ou sem ativação também apresentam diferenças significativas, conforme mostra a Figura 42 a seguir.

Figura 42. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras CM50SR2 e CMa50SR2, e padrões de difração para enxofre elementar e carbono.

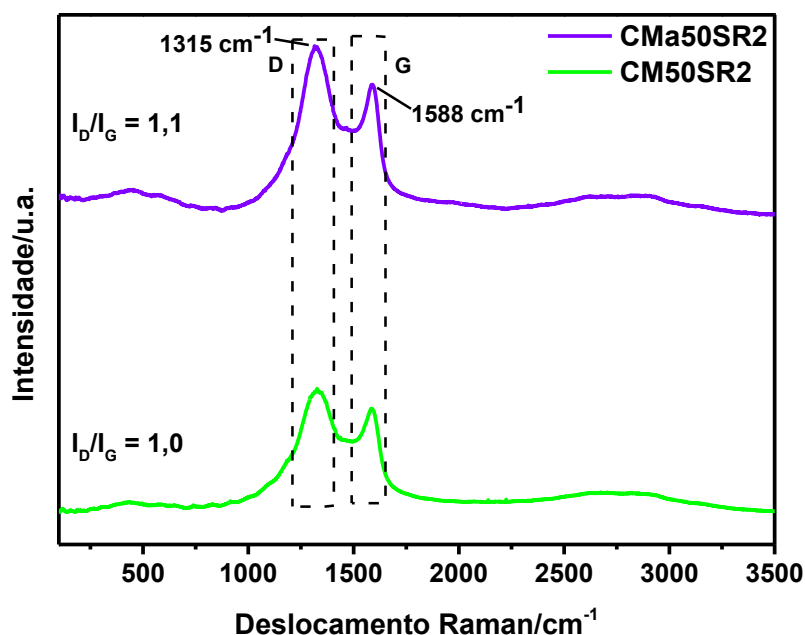


Como esperado, as duas amostras apresentam os picos característicos de carbono. Os picos são largos em decorrência dos carbonos mesoporosos utilizados como suporte, CM e CMa, serem parcialmente amorfos (38).

Além dos picos de carbono, são observados picos indexados ao enxofre ortorrômbico (JCPDS 8-247) na amostra CM50SR2. Observa-se que CMa50SR2 não apresenta os picos de enxofre, indicando que o mesmo não possui enxofre superficial. Isso pode ser atribuído ao maior volume de poros de CMa, capaz de acomodar mais enxofre dentro dos poros, evitando que enxofre se acumule na superfície do material (91,85,14).

Para avaliar se a incorporação de enxofre afeta a estrutura dos materiais de carbono, a espectroscopia Raman se apresenta como uma ferramenta muito útil, como apresentado na Figura 43 abaixo.

Figura 43. Espectros Raman obtidos para as amostras CM50SR2 e CMa50SR2.



Na figura apresentada, observa-se o mesmo perfil observado para os materiais de suporte CM e CMa (Fig. 15, capítulo 4.1) que foram utilizados para obtenção de CM50SR2 e CMa50SR2, respectivamente. Dessa forma, não são observados deslocamentos entre as bandas nos espectros Raman obtidos, indicando que a estrutura dos materiais de suporte permanece inalterada. As amostras apresentam as clássicas bandas associadas a materiais de carbono, as bandas D (1315 cm^{-1}) e G (1588 cm^{-1}) (38,119). Da mesma forma que para as amostras CM e CMa, a banda D é mais intensa e alargada, indicando a elevada presença de defeitos do material suporte.

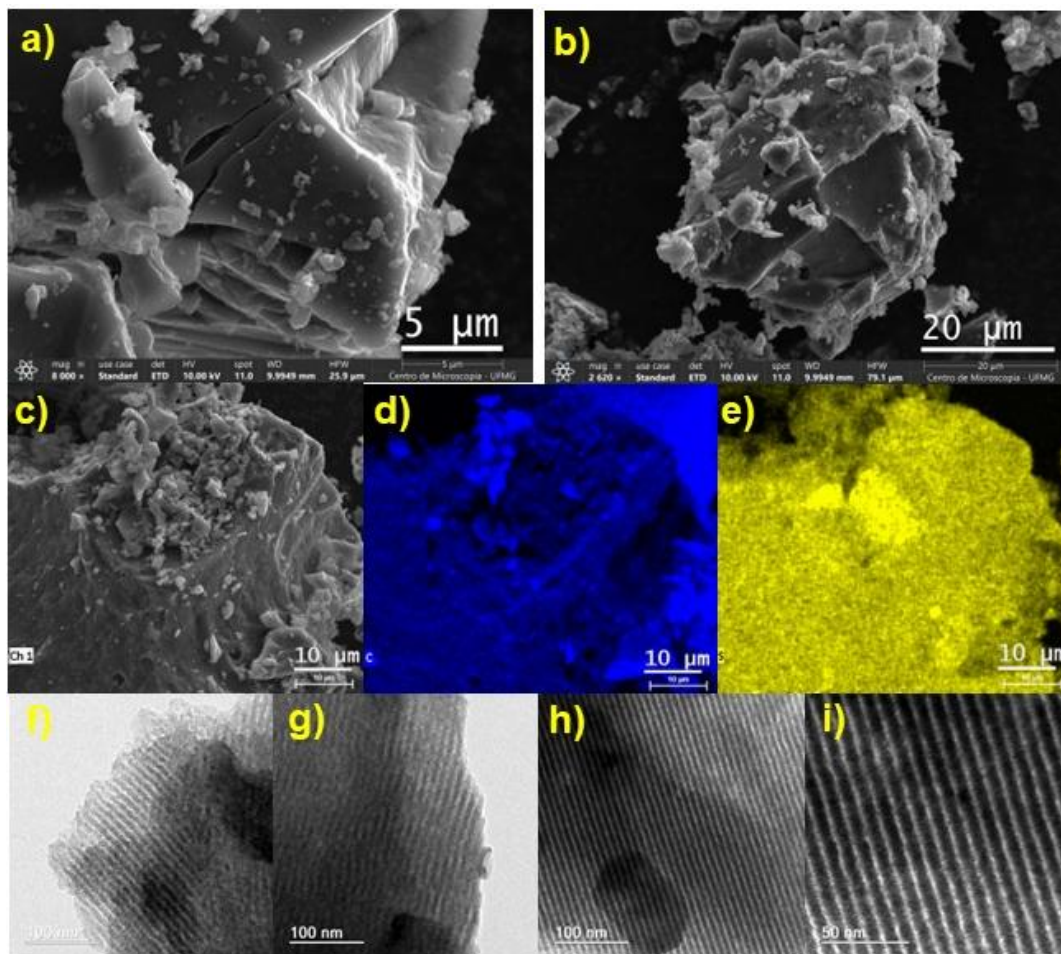
No que tange a intensidade das bandas, se comparadas a seus suportes CM e CMa, observa-se que para CMa50SR2 a intensidade das bandas é a mesma, enquanto para CM50SR2 a intensidade da banda D é um pouco menor. Essa diferença pode ser discutida em termos da relação I_D/I_G , usada para inferir sobre o grau de organização do material. Quanto maior a razão, mais intensa é a banda associada a defeitos do material. A razão I_D/I_G para CMa50SR2 corresponde a $1,1\text{ cm}^{-1}$. Para CMa50SR2 observa-se a mesma relação se comparada àquela de seu material de suporte CMa, que apresenta razão I_D/I_G (38,128) de $1,1\text{ cm}^{-1}$. Dessa forma, pode-se concluir que a incorporação de enxofre não afeta a organização do material ativado.

Além disso, não são observadas bandas de enxofre, elemento ativo na espectroscopia Raman, e isso se dá pela atenuação das bandas do enxofre quando incorporado em matrizes

carbonáceas, ou, no caso de CMa50SR2, a ausência das bandas pode estar relacionada a incorporação da espécie nos poros do material (135,129).

As microscopias eletrônicas de transmissão e varredura para as amostras são apresentadas a seguir, na Figura 44.

Figura 44. Imagens de MEV para a-c) CMa50SR2. Imagens de mapeamento químico (EDS) para os elementos carbono (azul) e enxofre (amarelo) para d-e) CMa50SR2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para f-i) CMa50SR2.



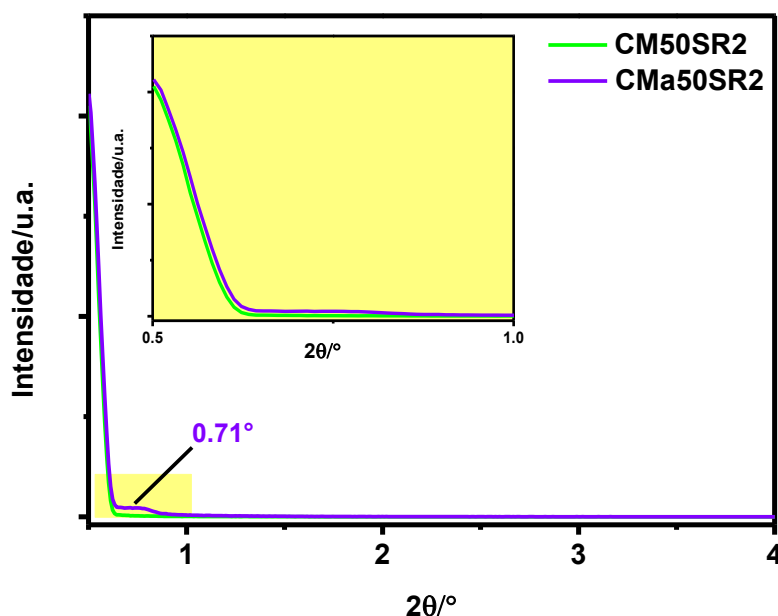
As imagens de MEV obtidas para CMa50SR2, mostradas na Figura 44a e 44b, apresentam partículas com certa rugosidade, texturas essas que podem ser associadas com a presença de poros. Além disso, são observados fragmentos na superfície dessas partículas, que contribuem para a textura superficial. Tais partículas também foram observadas na microscopia eletrônica de varredura para CMa (Capítulo 4.1, Figura 18n).

Observando as imagens de mapeamento químico por EDS mostrados em Figura 44d e 44e, observa-se que tanto carbono quanto de enxofre estão bem dispersos pela amostra.

Já para as microscopias eletrônicas de transmissão são observados canais de poros nas Figuras 44f-44i. A amostra apresenta imagens claras e com bom contraste de difração, indicando ordenamento de poros de longo alcance (59,116). Dessa forma pode-se concluir que a incorporação de enxofre preserva o ordenamento de poros do material, pois este permanece semelhante ao de seu material sem enxofre (CMa).

A difração de raios X de baixo ângulo, apresentada a seguir na Figura 45, permite entender melhor sobre a estrutura e o ordenamento dos poros dos materiais.

Figura 45. Difratogramas de raios X de baixo ângulo para CM50SR2 e CMa50SR2.



A Figura 45 mostra que CMa50SR2 apresenta um leve pico, região que está destacada em amarelo. Esse pico se encontra em $0,71^\circ$. Tal pico também está presente com maior intensidade no suporte CMa, situado em $0,72^\circ$. Isso indica que a amostra conservou parte de sua estrutura porosa ordenada, mas com a incorporação de enxofre parte dela foi preenchida. Essa observação é partilhada por Choi e colaboradores (2021), onde os autores incorporam diversas proporções de enxofre (variando entre 0-100%) em um carbono mesoporoso ordenado – material obtido através da técnica de molde rígido - com a finalidade de entender o papel dos microporos no processo (94).

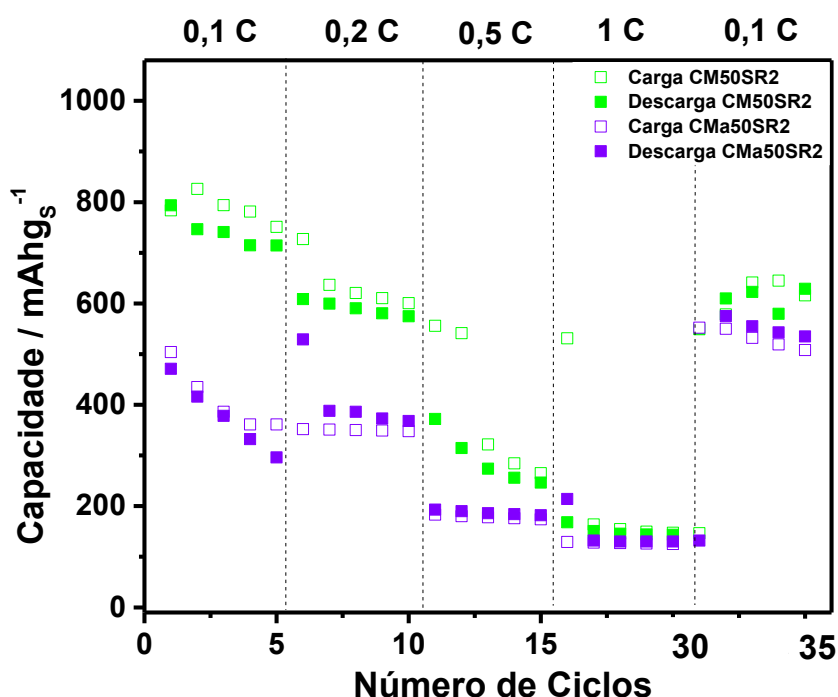
A conservação da estrutura porosa ordenada em CMa50SR2 corrobora com as demais caracterizações, como a fisissorção de nitrogênio e a difração de raios X, que apontam a ausência de enxofre superficial, indicando que não ocorreu o total preenchimento dos poros.

A conservação da estrutura porosa em CMa50SR2 está associada não só a maior capacidade de armazenar enxofre devido a seu maior volume de poros, efeito que é apresentado na fisissorção de nitrogênio, mas também ao papel dos microporos no processo de incorporação. De acordo com Petzold e colaboradores (2016), os microporos são as primeiras estruturas a serem preenchidas na incorporação de enxofre(122). Além disso, Choi e colaboradores (2021) conclui que os microporos são tidos como reservatórios de enxofre, enquanto estrutura como mesoporos atuam como reatores na reação eletroquímica (94).

Além disso, presença de volume residual na estrutura de micro/mesoporos do material incorporado também apresenta uma vantagem, já que esse volume pode acomodar as mudanças de volume das espécies de enxofre que ocorrem durante as reações de carga e descarga (83).

Tais vantagens podem ser observadas na Figura 46 a seguir, que apresenta uma comparação das ciclagens em diferentes taxas C para os materiais.

Figura 46. Performance em diferentes densidades de correntes para CM50SR2 e CMa50SR2.



No gráfico acima é possível observar que o material ativado apresenta performance eletroquímica inferior ao material não ativado, com CMa50R2 apresentando 504 mAhg⁻¹ de capacidade inicial, enquanto CM50SR2 apresenta 783 mAhg⁻¹. A melhor performance de CM50SR2 continua até a densidade de corrente de 1 C, onde CMa50S se iguala a CM50SR2, com capacidade em torno de 130 mAhg⁻¹.

Uma das hipóteses para a performance inferior de CMa50SR2 é o confinamento das espécies nos microporos, tornando-as indisponíveis para a reação (83). Os microporos de fato têm papel importante de manter a estabilidade da bateria, como discutido por Lásková e colaboradores (2024) (93). Os autores argumentam que macro e mesoporos aumentam a capacidade específica da bateria (por reterem polissulfetos), enquanto microporos agem como uma barreira física que estabiliza a bateria (não permitindo a formação de espécies solúveis, pois em microporos o enxofre permanece na forma de cadeia S_{2-8} devido ao pouco espaço dos microporos menores que 0,5 nm, evitando assim a perda de polissulfetos (139)), argumento que também é utilizado por Li *et al.* (2014) (93,140).

Apesar da técnica de fisssorção de nitrogênio utilizada no presente trabalho não possibilitar a análise de ultramicroporos (diâmetro menor que 1,1 nm (141)), a estabilidade da bateria é de fato observada no gráfico para taxas 0,2, 0,5 e 1 C, entretanto, levando em conta os valores de conteúdo de enxofre da análise térmica e da análise elementar, observa-se que a quantidade de enxofre não é expressivamente superior em CMa50SR2 se comparado a CM50SR2. Além disso, os mesoporos, aos quais é atribuído o aumento da capacidade inicial, correspondem a uma menor parcela de CMa (material suporte de CMa50SR2). Para CM, 78% de seu volume de poros corresponde a mesoporos, enquanto para CMa essa fração cai para 54%, com os microporos aumentando de 22% em CM para 46% em CMa.

Já a reversibilidade da reação é observada nos dois materiais que são capazes de retornar à capacidade específicas próximas as iniciais quando a densidade de corrente é retornada para 0,1 C, mostrando que o suporte de fato retem polissulfetos (131,61).

De maneira geral, a performance de CM50SR2 é melhor que CMa50SR2, que é similar a aqueles apresentados na literatura, como mostra a tabela a seguir. A performance de CMa50SR2 poderia ser melhorada com um maior equilíbrio de micro e mesoporos na ativação, de maneira a possibilitar tanto os benefícios de mesoporos quanto de microporos (93,140).

Tabela 11. Performance eletroquímica de alguns materiais ativados em baterias de Li-S.

Precursor carbono ativado	Agente de ativação	S_{BET} m^2g^{-1}	Quantidade de enxofre/%	Taxa C	Capacidade Inicial / $mAh g^{-1}$	Ref.
Ácido gálico	CO ₂	533	50	0,1	800	(13)

Caroços de azeitona	KOH	587	80	0,06	930	(135)
Casca de damasco	KOH	2269	54	0,5	725	(96)
Casca de pomelo	KOH	1533	60	0,1	1101	(142)
Espiga de milho	KOH	1198	44	0,1	1350	(143)
Palha de trigo	KOH	1066	52	0,1	1213	(99)
Tanino	CO ₂	668	48	0,1	783	Este trabalho

4.2.4 Avaliação da adição da etapa de aquecimento 300°C

Finalmente, após avaliar o tipo de reator usado, a proporção utilizada e o tipo de suporte, este capítulo se dedica a investigar uma última variável sintética que é utilizada na literatura: uma etapa adicional de aquecimento a 300°C, que tem a finalidade de evaporar o enxofre “excedente” na superfície do material e facilitar a incorporação nos poros(85). Essa é uma estratégia usada por autores como Li e colaboradores (2013), Li e colaboradores (2020) e de Freitas Filho e colaboradores (2025) (85,86,14).

Essa etapa também é estudada mais profundamente por Choi *et al.* (2014), onde os autores avaliam a etapa através da incorporação de um carbono mesoporoso CMK-3 com enxofre (52%) e aquecendo a 300°C de 20 a 60 h (84) . Os autores concluem que a etapa é importante para a incorporação, mas o aquecimento prolongado (60 h) pode levar ao confinamento das espécies causando uma baixa capacidade. O tempo ideal de aquecimento a 300°C relatado pelos autores seria de 40 h, levando a capacidades de 1375 mA h g⁻¹ a uma taxa de 0,1 C (84).

Dessa forma, para avaliar se a etapa de aquecimento adicional a 300 °C é de fato importante na incorporação de enxofre, foi realizado um ensaio similar a CM50SR2 com uma

etapa adicional de aquecimento. Portanto, CM50SR2 é usado neste capítulo para fins de comparação.

A seguir nas Figuras 47 e 48 estão apresentados as curvas de TG e DTG para CM50SR2 e CM50SR2300.

Figura 47. Curvas TG para CM50SR2 e CM50SR2300.

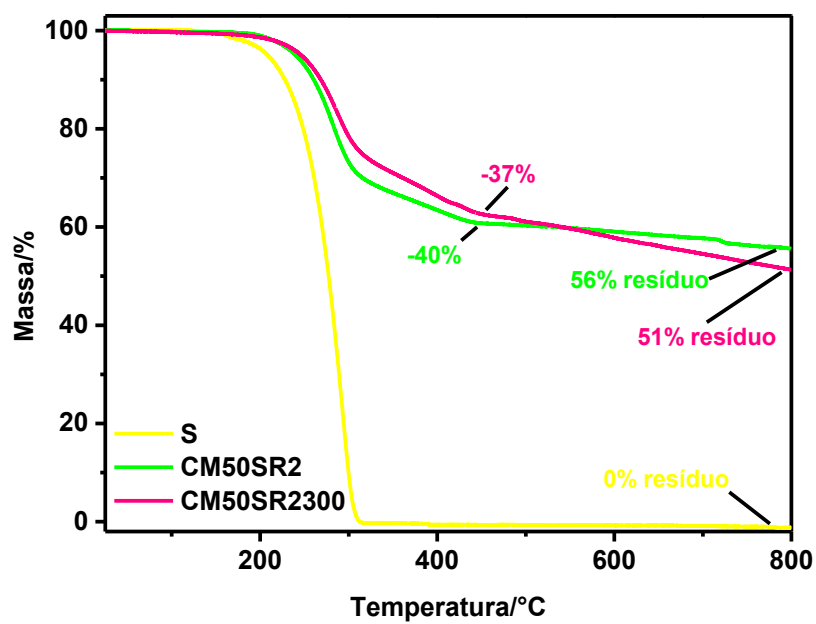
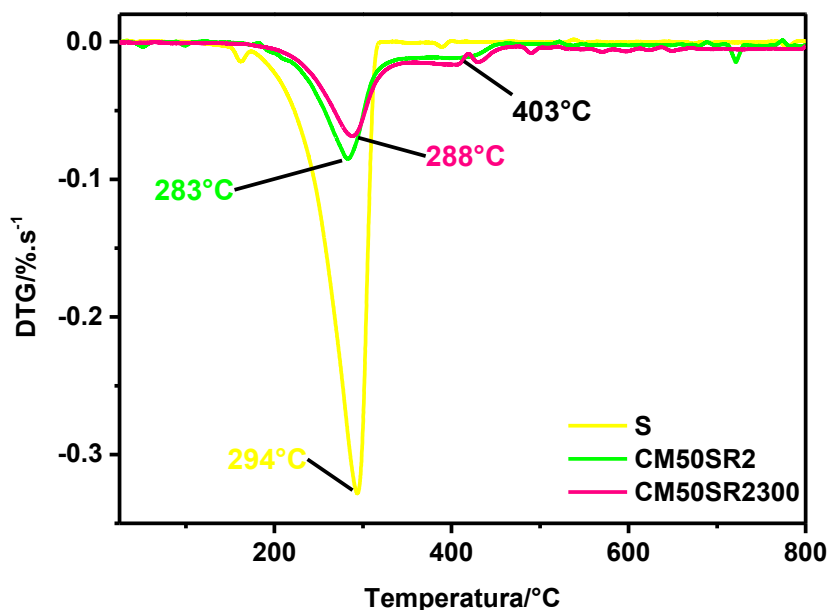


Figura 48. Curvas DTG para CM50SR2 e CM50SR2300.



Observa-se na Figura 47 que as curvas TG para CM50SR2 e CM50SR2300 são bastante semelhantes. As curvas das Figuras 47 e 48 apresentam os dois eventos usuais. O primeiro desses eventos, que está centrado em 283 °C para CM50SR2 e em 288 °C para CM50SR2300 está relacionado ao enxofre mais acessível, que está na superfície e incorporado nos poros mais externos do material, exigindo menor energia para ser liberado. O pequeno deslocamento da temperatura do evento sugere um aumento na estabilidade térmica do enxofre incorporado, o que pode estar associado a etapa de 300 °C. Esse evento corresponde a 27% do enxofre da amostra CM50SR2 e a 22% do enxofre da amostra CM50SR2300. Observa-se uma diminuição de cerca de 5% da massa de enxofre presente nesse evento, o que confirma a justificativa do uso da etapa de aquecimento a 300 °C para remover o enxofre mais superficial, seja por meio da melhor incorporação nos poros ou pela evaporação para zonas frias do sistema (85).

O segundo evento nas curvas TG, associado ao enxofre mais interno, especialmente aquele incorporado nos microporos, corresponde a 15% da massa de enxofre da amostra CM50SR2300, e a 13% do enxofre da amostra CM50SR2, e está centrado em torno de 400°C para ambas as amostras.

Dado o processo de incorporação proposto por Petzold e colaboradores (2016) pode-se entender que a quantidade de enxofre associada a esse segundo evento não aumenta expressivamente em CM50SR2300 porque os microporos já estão preenchidos em CM50SR2

– eles são os primeiros a serem incorporados (122). Dessa forma, mesmo com uma etapa adicional, a quantidade de enxofre associado a esse evento não aumenta, pois, a quantidade de microporos no material de suporte CM permanece a mesma.

A Tabela 12 a seguir apresenta um resumo dos eventos da TG para os materiais e a análise elementar para S, C, H e N.

Tabela 12. Descrição dos eventos das curvas TG e comparação com os resultados de CHNS para os ensaios realizados na avaliação da influência da etapa a 300 °C.

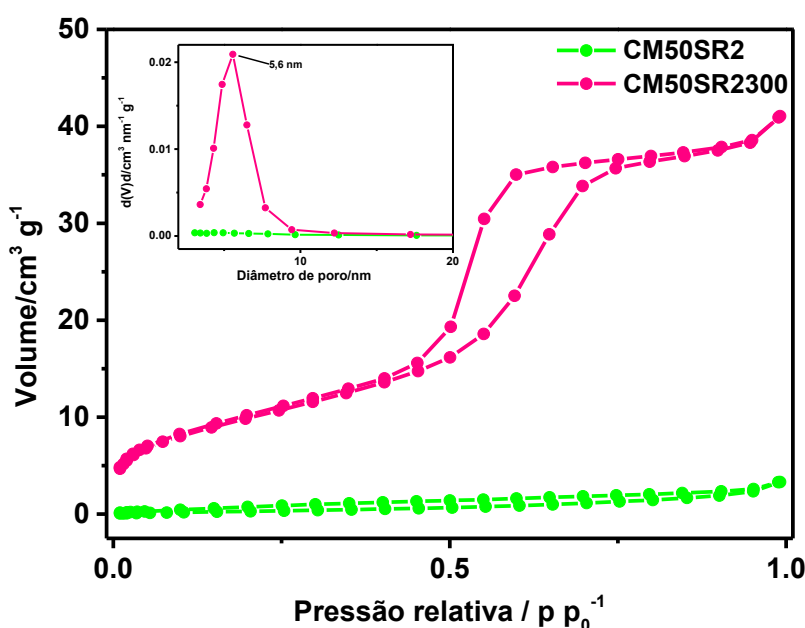
Material	% 1° event o (até 300°C)	% 2° event o (até 450°C)	% acim a de 450° C	%S TG (até 450°C)	%S CHNS	%C CHNS	%N CHNS	%H CHNS	%O e outros CHNS
CM50SR2	27	13	4	40	50,6±0,6	48,3±0,3	0,2±0,02	0,39±0,02	0,42±0,021
CM50SR23 00	22	15	11	37	42,3±0,3	52,8±0,1	0,3±0,0	0,2±0,04	3,92±0,23

De acordo com a Tabela 12, as proporções de enxofre pela TG são semelhantes, mas nos eventos são distintos, com CM50SR2300 apresentando um pouco mais enxofre no segundo evento. Entretanto, de maneira geral pode-se concluir que CM50SR2 apresenta quase a mesma quantidade de enxofre que CM50SR2300 por se tratar de um sistema pressurizado com poucas zonas frias onde o enxofre poderia se acumular fora da amostra, uma vez que a espécie é vaporizada durante a etapa de 300°C, o que tornaria mais propício esse tipo de ocorrência.

Tanto na análise elementar quanto na termogravimetria, CM50SR2 apresenta um pouco mais enxofre que CM50SR2300, indicando a possibilidade de um pouco mais de enxofre ter se deslocado para as zonas frias do tubo durante a etapa de aquecimento a 300°C.

Já o efeito da etapa adicional de 300° nas isotermas de fisissorção de nitrogênio está apresentada a seguir.

Figura 49. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros para as amostras CM50SR2 e CM50SR2300.



Observa-se uma diferença bastante nítida nas isotermas dos materiais. Enquanto CM50SR2 apresenta isoterma do Tipo II, associada a materiais não porosos, CM50SR2300 apresenta isoterma Tipo IV, característica de materiais mesoporosos. CM50SR2 também conta com a presença de histerese Tipo H2, onde a curva de adsorção é diferente da curva de dessorção – a curva de dessorção apresenta uma curva íngreme associada com a distribuição mais estreita dos gargalos de poro (38,39), o que é confirmada pela distribuição de poros centrada em 6,8 nm (38,39).

Comparando o tamanho médio de poros do suporte CM (5,6 nm) com o material CM50SR2300, observa-se um deslocamento do tamanho de médio de poros para maiores valores para este último, o que indica que os mesoporos menores foram incorporados com enxofre – o que está de acordo com as etapas da incorporação de enxofre (122).

Essa observação leva a conclusão de que a etapa de aquecimento adicional de fato elimina o enxofre superficial impactando diretamente nas propriedades do material se comparado ao seu análogo sem a etapa de 300 °C, como é apresentado na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13. Parâmetros texturais para as amostras CM50SR2 e CM50SR2300.

Material	S_{BET}	$T_{poro\ BJH}$	V_T	V_{MESO}	$\%V_{MESO}$	S_{EXT}
CM50SR2	1,2	4,3	0,01	0,01	100%	1,9
CM50SR2300	36,6	5,6	0,06	0,06	100%	36,6

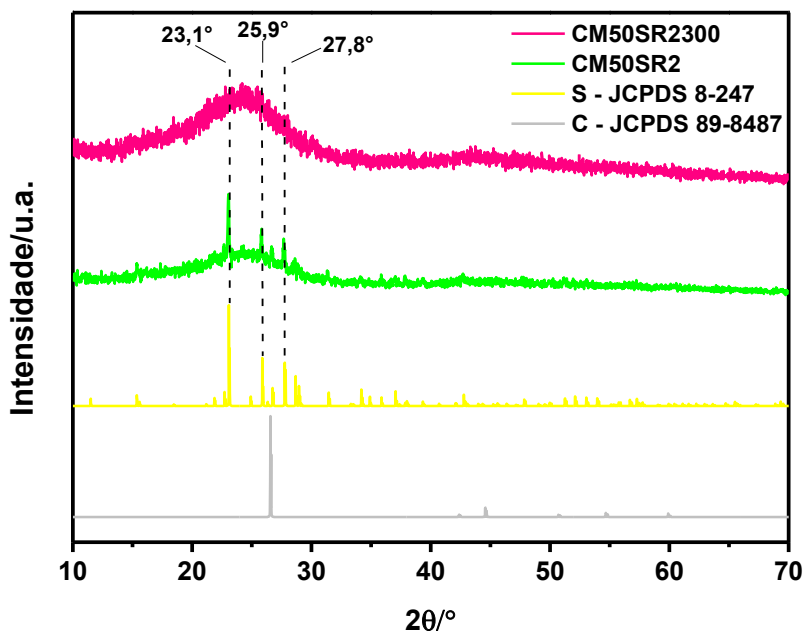
S_{BET} – Área superficial específica calculada pelo método BET (m^2g^{-1}). $T_{poro\ BJH}$ – tamanho de poro calculado pelo método BJH (nm). V_T – Volume total de poros obtido em $p/p_0 = 0.99$ (cm^3g^{-1}). V_{MESO} – Volume de mesoporos calculado pelo método BJH (cm^3g^{-1}). $\%V_{MESO}$ – porcentagem da área correspondente a mesoporos (%). S_{EXT} – Área externa calculado por $S_{BET} - S_{MICRO}$ (m^2g^{-1}).

Observa-se na Tabela 13 que todos os parâmetros texturais avaliados estão reduzidos para CM50SR2 em decorrência do acúmulo de enxofre na superfície. A área superficial específica BET para CM50SR2300 corresponde a $36,6\ m^2g^{-1}$, já para CM50SR2 corresponde a $1,2\ m^2g^{-1}$ para $36,6\ m^2g^{-1}$. O volume total de poros também, indo de $0,01\ cm^3g^{-1}$ em CM50SR2 para $0,06\ cm^3g^{-1}$ em CM50SR300, com 100% desse volume sendo composto por mesoporos. Essa observação está de acordo, uma vez que microporos são preenchidos primeiro no processo de incorporação de enxofre, deixando livres uma parcela dos mesoporos do material que podem atuar como reatores durante a reação eletroquímica (122,94).

Além disso, com a liberação de poros em decorrência da etapa adicional de aquecimento o tamanho médio de poro também é deslocado para diâmetros maiores, saindo de 4,3 nm em CM50SR2 para 5,6 nm em CM50SR2300. Dessa forma, pode-se concluir que de fato a etapa de 300°C contribuiu para eliminar o enxofre superficial presente em CM50SR2, o que pode ser um dos motivadores para a implementação dessa etapa (85).

Essa alteração dos parâmetros texturais em CM50SR2300 em comparação a CM50SR2 em decorrência da eliminação do enxofre acumulado superficialmente é suportada também pelos difratogramas de raios X apresentados na Figura 50 a seguir.

Figura 50. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras CM50SR2 e CM50SR2300, e padrões de enxofre elementar e carbono



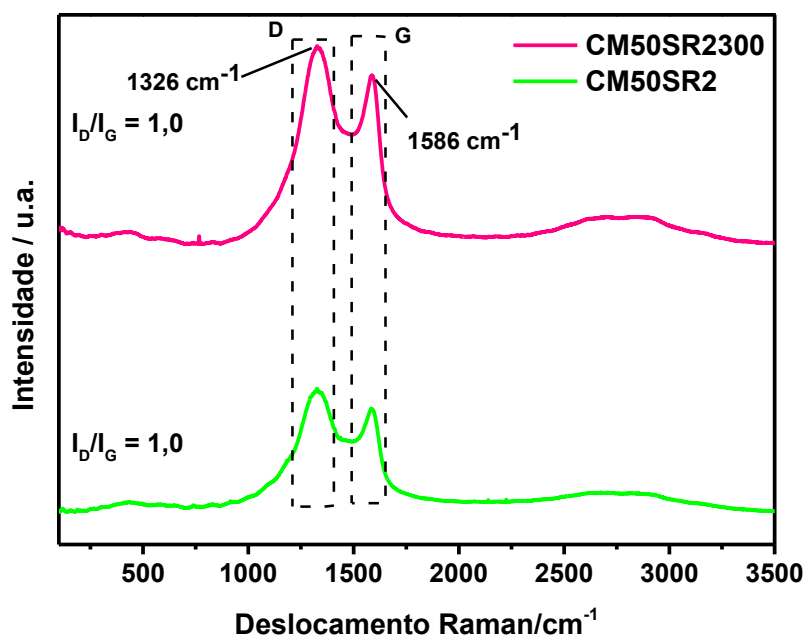
Para as duas amostras são observados os picos do carbono (JCPDS 89-8487) em cerca de $2\theta = 24^\circ$ e 43° . Os picos são alargados em decorrência do caráter parcialmente amorfo das amostras (13,12).

A presença desses picos na amostra CM50SR2 indica a presença de enxofre superficial, como mencionado anteriormente (91,85). O mesmo não pode ser afirmado sobre CM50SR300, que não conta com os picos associados ao elemento, levando a conclusão de que a etapa de aquecimento adicional de fato elimina o enxofre superficial, o que está de acordo com a análise de fisissorção de nitrogênio, que indica que CM50SR2300 apresenta poros livres. Dessa forma, pode-se concluir que de fato a etapa de aquecimento a 300°C cumpre o papel proposto de remover o enxofre superficial (85).

Choi e colaboradores (2014) também observaram o desaparecimento dos picos associados ao enxofre ao aquecer uma amostra de CMK-3 a 300°C por 40 horas, e atribuiu o desaparecimento dos sinais a incorporação do elemento nos poros do carbono mesoporoso (84).

Com a finalidade de avaliar se essa etapa de aquecimento a 300°C alterou a estrutura do suporte, a espectroscopia Raman foi utilizada, como apresentado a seguir na Figura 51.

Figura 51. Espectros Raman obtidos para as amostras CM50SR2 e CM50SR2300.

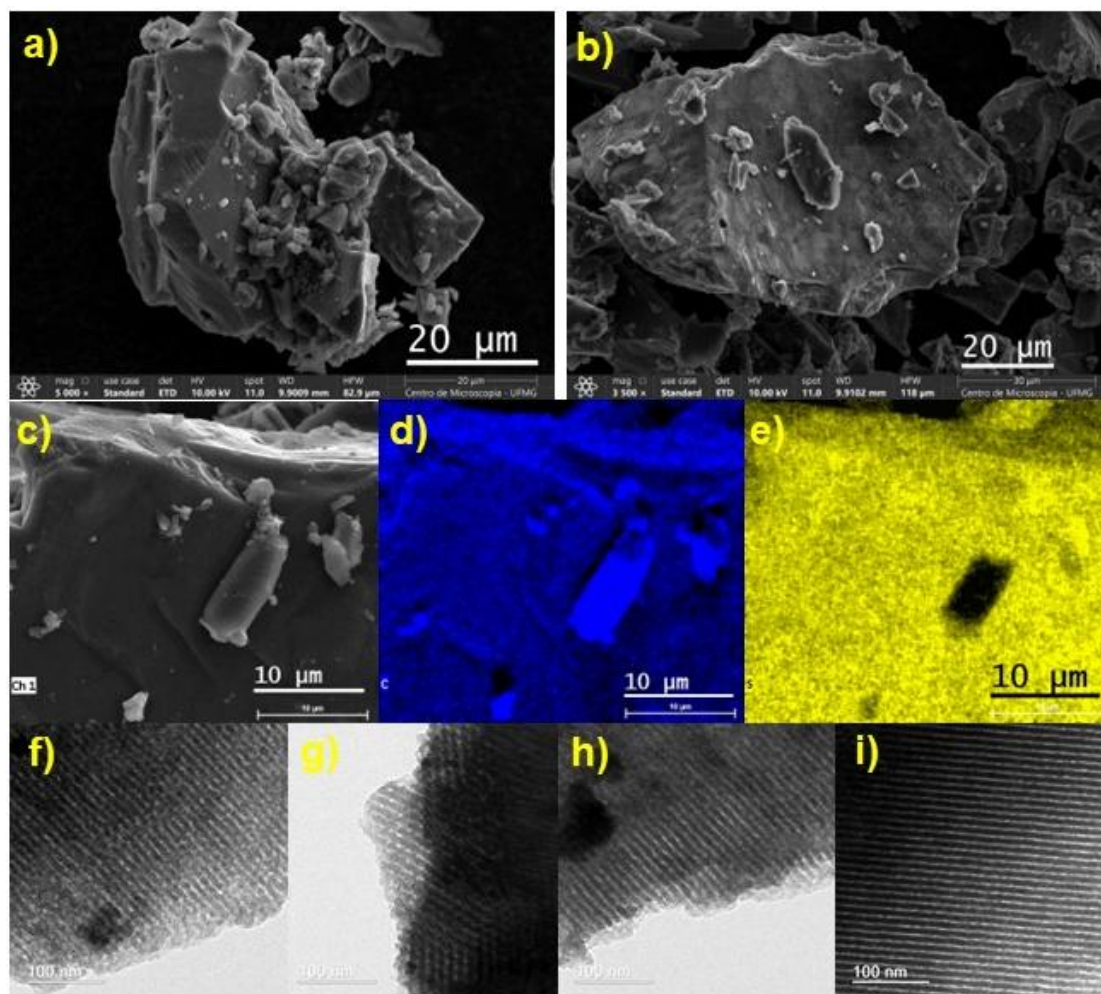


As amostras apresentam as clássicas bandas D e G de materiais carbonáceos, o que está relacionado com o material de suporte CM. Não são observados deslocamentos e intensidades nas bandas entre as amostras, indicando que a etapa de aquecimento a 300°C não altera a estrutura do material (38,119).

A razão I_D/I_G corresponde a 1 para as duas amostras. Dessa forma pode-se concluir que a incorporação de enxofre não altera a organização estrutural do material (38,128). Além disso, não são observadas bandas para o enxofre nos espectros Raman das amostras. A ausência de tais bandas é justificada pela sua atenuação quando o elemento é incorporado nos poros do material, além do fato do Raman se tratar de uma técnica pontual, podendo não varrer pontos que contém enxofre superficial (129,136).

As imagens de MET e MEV também são técnicas muito utilizadas para analisar a morfologia dos materiais, como apresentado a seguir na Figura 52.

Figura 52. Imagens de MEV para a-c) CM50SR2300. Imagens de mapeamento químico (EDS) para os elementos carbono (azul) e enxofre (amarelo) para d-e) CM50SR2300. Imagens de MET para f-i) CM50SR2300.



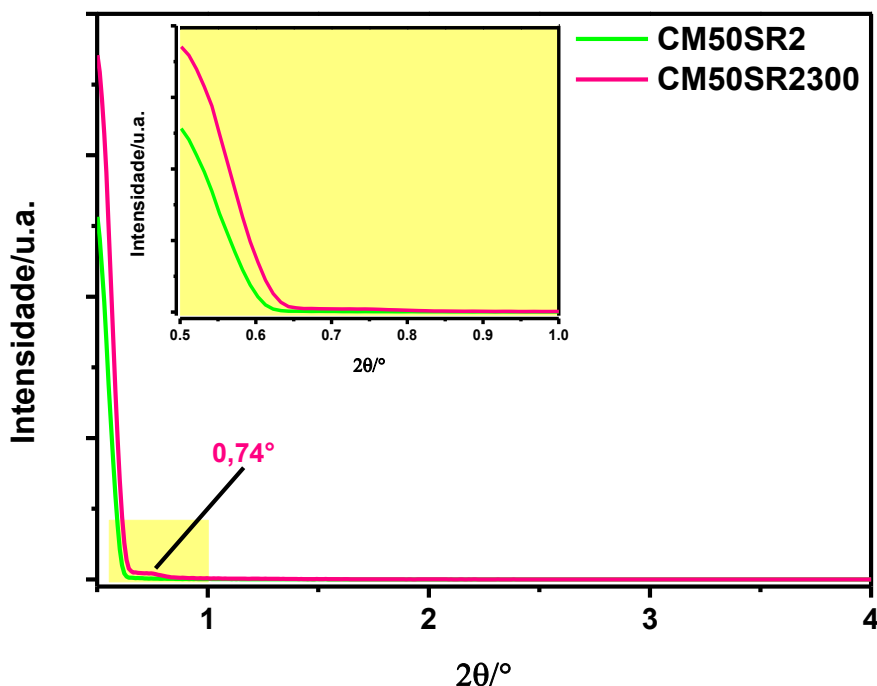
Pelas imagens de MEV é possível notar que CM50R2300 apresenta tanto regiões mais rugosas, que são associadas com poros (52c), quanto regiões mais maciças (52a e b) (62,12).

São apresentadas também imagens de MEV acoplado a EDS nas Figuras 52d e e pode-se observar que o enxofre se encontra bem disperso por toda a região analisada.

Já as imagens de MET, apresentadas nas Figuras 52f a 52i, mostram o ordenamento de poros visto lateralmente, onde é possível observar os canais. As imagens apresentam clareza, o que indica ordenamento de poros de longo alcance.

Esse ordenamento de poros também é passível de observação pela difração de raios X de baixo ângulo. Por isso, essa técnica foi realizada e o resultado é apresentado na Figura 53.

Figura 53. Raios X de baixo ângulo para CM50SR2 e CM50SR2300.



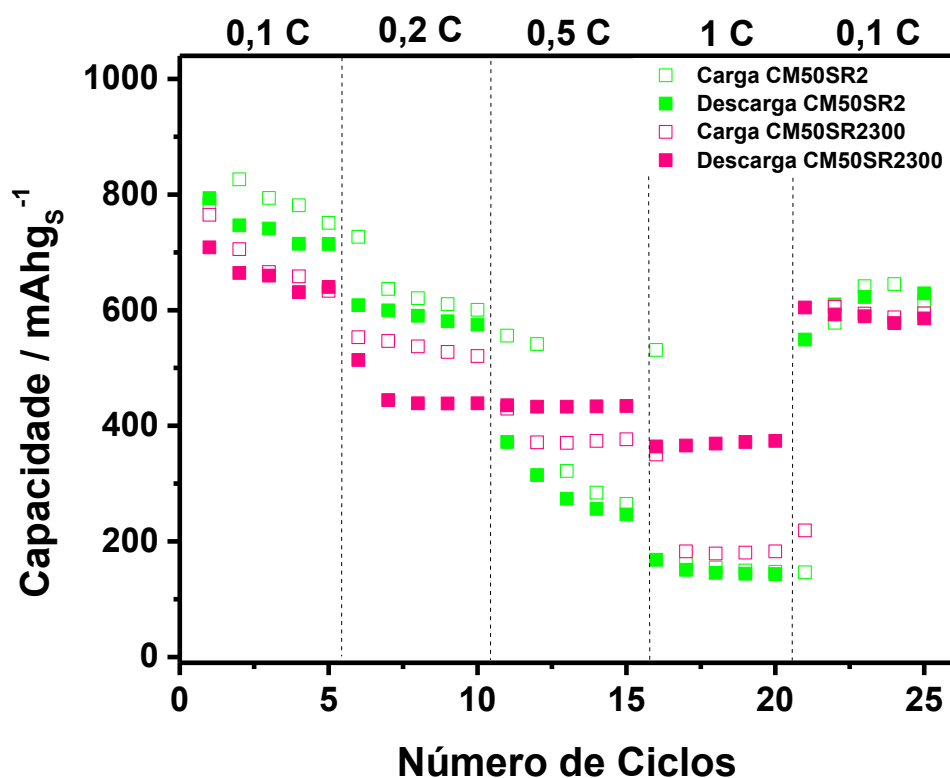
Na difração de raios X de baixo ângulo, um pequeno pico em $0,74^\circ$ é observado para CM50SR2300, indicando que ainda há poros não preenchidos com enxofre (94). Isso se confirma tanto pela comparação com CM50SR2 – que não apresenta picos – quanto com a comparação com o suporte, que apresenta pico bastante intenso situado em $0,75^\circ$. Como não houve deslocamento do ângulo do pico, pode-se concluir que não houve alteração expressiva do espaçamento interplanar da amostra, o que corrobora com o tamanho médio de poros observados para CM e CM50SR2300 (5,6 nm e 6,8 nm, respectivamente) (66).

Como mencionado, não é observado ordenamento de poros em CM50SR2. Dessa forma, corroborando com demais caracterizações, pode-se concluir que a etapa de aquecimento a 300°C elimina o enxofre superficial, liberando espaço na estrutura porosa do material, permitindo a observação de ordenamento de poros.

Esse espaço adicional é entendido como uma vantagem por autores, uma vez que pode acomodar melhor as mudanças de volume que transcorrem com as espécies durante as reações eletroquímicas, funcionando como estruturas para acomodar o enxofre e permitir com que as reações se processem (83,94,122).

O efeito da etapa de aquecimento a 300°C pode ser observado a seguir, na Figura 54 que apresenta o gráfico de ciclagem a diferentes densidades de corrente para os materiais CM50SR2 e CM50SR2300.

Figura 54. Performance em diferentes densidades de correntes para CM50SR2 e CM50SR2300.



Observa-se que CM50SR2 apresenta maiores capacidades em densidades de corrente em 0,1 C, obtendo 783 mAhg⁻¹ enquanto CM50SR2300 apresenta capacidade de 765 mAhg⁻¹. Isso pode ser atribuído a maior quantidade de massa ativa (enxofre) presente em CM50SR2 (50,6% de enxofre determinado por CHNS contra 42,3% de S em CM50SR2300). A melhor performance de CM50SR2 continua em 0,2 C, mas com tendência de queda, enquanto CM50SR2300, apesar de obter capacidades menores, já apresenta certa estabilidade.

Já para taxas maiores, de 0,5 e 1 C, o cenário se inverte, com CM50SR2300 apresentando melhores capacidades que CM50SR2 em 0,5C e 1C, além de apresentar estabilidade nessas taxas mais elevadas. Dessa forma, pode-se concluir que a etapa de aquecimento a 300°C de fato ajudou na incorporação, garantindo maior estabilidade em densidades mais elevadas (85).

Ao voltar para taxa 0,1 C observa-se que as duas amostras apresentaram boa reversibilidade e retenção de polissulfetos, pois retornam a capacidades maiores (131,61).

A avaliação da adição da etapa de aquecimento adicional também é estudada por Peng e colaboradores (2014), onde a síntese em duas etapas é avaliada (82). Os autores incorporam de 65 a 80% de enxofre no material Ketjen black (ECP-600JD) e estudaram a influência da adição da etapa de aquecimento, observando que a amostra com duas etapas (aquecimento 155° por 6 h e 300°C por 2 h) possui capacidade inicial maior, mas é superada em densidades de corrente maiores pela amostra aquecida em apenas uma etapa, 300°C por 8 h (82). Tais resultados indicam que a performance eletroquímica do material poderia se beneficiar de uma etapa de aquecimento a 300°C mais prolongado, sendo necessário a otimização desse parâmetro.

De maneira geral, ao se comparar os valores de capacidades obtidos para as amostras do presente trabalho com aquelas apresentadas por trabalhos que utilizam da etapa de aquecimento a 300°C, como apresentado na Tabela 14 a seguir, observa-se que as capacidades relatadas na literatura variam tanto em função do suporte quanto maior quantidade de enxofre e a distribuição desse elemento na estrutura do suporte (14,85,32,84).

Tabela 14. Performance eletroquímica de alguns materiais obtidos com etapa de aquecimento a 300°C em baterias de Li-S.

Precursor carbono/Material carbono	S_{BET} m²g⁻¹	Quantidade de enxofre/%	Taxa C	Capacidade Inicial / mAh g⁻¹	Ref.
Glicose/CMK-3	1844	52	0,1	1375	(84)
Ketjen black (ECP-600JD)	1382	78	0,1	800	(82)
Resorcinol	977	60	0,2	1106	(85)
Espiga de milho	3001	49	0,1	1250	(86)

Tanino	569	27	0,1	778	(14)
Tanino	668	37	0,1	765	Este trabalho

4.2.5 Conclusões sobre as variações de parâmetros experimentais e performance eletroquímica

Constatou-se que o tipo de sistema utilizado – sistemas pressurizados ou não – de fato leva a materiais com características diferentes. Tal diferença foi atribuída especialmente ao design de R2, que não possui muitas zonas frias que possibilitavam o acúmulo de enxofre, levando a um material com mais enxofre e com melhor performance eletroquímica. Além disso, R2 apresenta maior rendimento entre os três reatores. Dessa forma, R2 foi o reator utilizado para dar continuidade aos experimentos.

A proporção de enxofre na amostra é um fator importante, apesar da constatação de que nem sempre a maior quantidade de enxofre é a melhor, pois a performance eletroquímica depende também de como as espécies estão distribuídas nos poros. Dessa forma, entre os materiais testados, a proporção com melhor performance eletroquímica é aquela entre 25% e 30% de enxofre (CM25SR2 e CM30SR2).

A ativação do suporte é uma estratégia frequentemente associada com o uso de biomassa, e que permite o aumento da área superficial específica e volume de poros, onde os microporos melhoram a estabilidade da bateria. Entretanto, na comparação entre material ativado e não ativado, CM50SR2 apresentou melhor performance eletroquímica que CMa50SR2. Isso pode ser atribuído a proporção menor de mesoporos, que são responsáveis por aumentar a capacidade específica do dispositivo.

A etapa de aquecimento adicional a 300 °C de fato removeu o enxofre superficial, como pode-se constatar pelas análises de DRX e raios X de baixo ângulo, deslocando parte do enxofre incorporado para os microporos do material. Essa etapa de aquecimento adicional se mostrou muito útil na performance eletroquímica, tanto na estabilização da capacidade em densidades de corrente maiores quanto na reversibilidade da reação.

A seguir é apresentado o EVTE preliminar, estudo de viabilidade técnica e econômica, uma ferramenta para avaliar o potencial dessa tecnologia nos aspectos técnicos e econômicos. Os parâmetros do EVTE foram escolhidos com base na investigação experimental apresentada anteriormente.

4.3 Estudo Prévio de Viabilidade Técnica e Econômica (Pré-EVTE)

Os tópicos avaliados, apresentados no Quadro 2, foram adaptados de Lopes (2022) (110). O primeiro item do estudo de viabilidade técnica é o nome da tecnologia. A presente tecnologia se trata da incorporação de carbonos mesoporosos produzidos a partir de biomassa para aplicação em baterias de lítio-enxofre (Li-S), sendo denominada CMS (carbonos mesoporosos incorporados com enxofre). As siglas escolhidas para os materiais obtidos durante os experimentos estão apresentadas no Quadro 1.

O material escolhido para utilizar no estudo prévio de viabilidade técnica e econômica foi CM50SR2, por se tratar de um material que equilibra proporção de enxofre (1:1 C:S) com a performance eletroquímica do material. É importante incorporar elevadas quantidades de enxofre pois se trata do material ativo do cátodo, mas isso necessita ser equilibrado com as características do suporte, como discutido previamente (138).

4.3.1 Processo produtivo

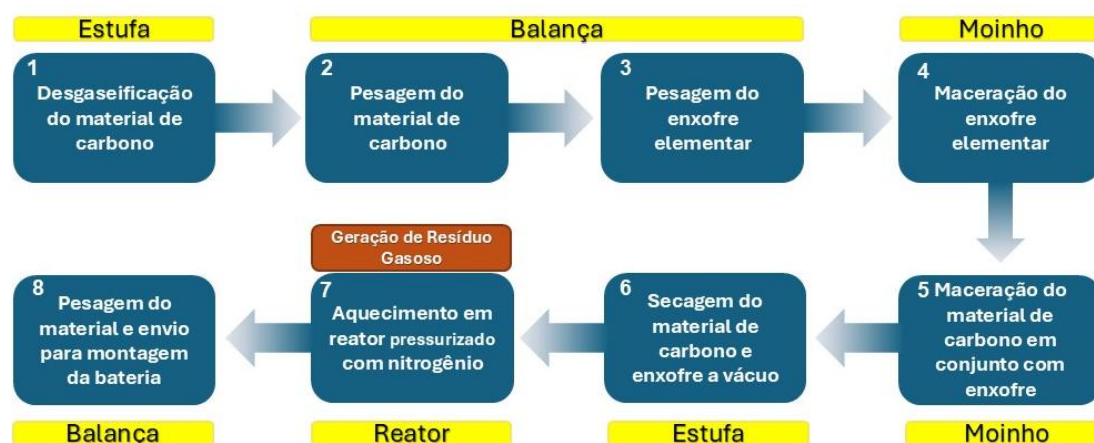
O processo produtivo do carbono mesoporoso incorporado com enxofre se dá pelo método de difusão por fusão (do inglês *melt diffusion*) (10,11), onde o enxofre é aquecido logo acima de sua temperatura de fusão, ponto onde a viscosidade é mínima (10), como apresentado no Fluxograma 1. Uma figura ilustrativa do processo é apresentada no tópico 2.3 (Figura 9).

O processo se inicia com a desgaseificação do material de carbono (Etapa 1), que tem a finalidade de remover gases indesejados que possam estar na superfície e nos poros do material, obstruindo os canais. A temperatura de desgaseificação é escolhida de modo a não degradar o material de carbono, informação obtida através da termogravimetria (Figura 11).

As Etapas 2 e 3 consistem na pesagem dos materiais nas quantidades determinadas previamente nas proporções C:S dos ensaios, como apresentado no Quadro 1. A Etapa 4 se trata da maceração do enxofre elementar para diminuir o tamanho de grão e facilitar a mistura com o carbono mesoporoso, mistura essa feita na quinta etapa através da maceração em moinho de alta energia. Na sexta Etapa o material é submetido a secagem a vácuo, para remover quaisquer gases que estejam em sua superfície e poros. Na Etapa 7, a mistura é inserida no reator para a incorporação de enxofre através do aquecimento, obtendo-se assim o carbono incorporado com enxofre. É também nessa etapa que ocorre a geração de resíduos gasosos provenientes da reação do enxofre com o oxigênio restante no reator, que não é removido total através de purgas com gás nitrogênio.

Por fim, na Etapa 8 o material é pesado para fins de cálculo de rendimento e é enviado para a montagem da célula moeda, protótipo que tem a finalidade de avaliar a performance do material.

Fluxograma 1. Processo produtivo do carbono mesoporoso incorporado com enxofre e seu respectivo subproduto.



4.3.2 Maturidade tecnológica

A maturidade tecnológica é uma métrica criada para medir a quantidade de desenvolvimento necessário para o produto alcançar o mercado (144). A maturidade tecnológica pode ser determinada por meio de escalas, como é o caso da escala TRL (*Technology Readiness Level*), da Agência Espacial Norte Americana (*National Aeronautics and Space Administration*, NASA). A escala foi criada na década de 1970 com o objetivo de mensurar a maturidade de uma tecnologia e facilitar a comunicação entre os envolvidos no projeto (145).

Essas escalas são uma maneira compreensível de comunicar o status atual de uma inovação e melhorar a compreensão geral dos estágios de maturidade de uma tecnologia em pesquisa, desenvolvimento ou implantação (146).

A Escala TRL da NASA é uma escala utilizada por empresas e instituições no Brasil, com exemplos de aplicação no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), na Embraer S.A. e no CCM/ITA (Centro de Competência em Manufatura/Instituto Tecnológico de Aeronáutica) (147).

A escala TRL consiste em nove níveis de maturidade como apresentado no Quadro 3 a seguir:

Quadro 3. Escala de Maturidade Tecnológica (TRL) criada pela Agência Aeroespacial Americana (NASA).

TRL 1 – Princípios básicos observados e reportados
TRL 2 – Conceito da tecnologia e/ou aplicação formulada
TRL 3 – Prova de conceito (PoC)
TRL 4 – Teste em escala reduzida – ambiente controlado
TRL 5 – Teste em escala piloto
TRL 6 – Protótipo em teste
TRL 7 – Demonstração – validação em ambiente operacional
TRL 8 – Fase pré-comercial – validação em ambiente real
TRL 9 – Aplicação da tecnologia – introdução no mercado

Fonte: Adaptado de NASA(148).

Dessa forma, se tratando da incorporação de enxofre, podemos entender que o processo se encontra em TRL 4, onde os testes de incorporação são feitos em escala de bancada no laboratório, um ambiente controlado.

Entretanto, a escala TRL da NASA foi muito simplificada para se adaptar ao maior número de situações possível se tornando uma escala generalista, o que acarreta a perda de informações específicas do setor importantes para determinação dessa métrica (144,146). Dessa forma, diversas escalas são propostas levando em conta características de setores específicos, como o caso da indústria química, que trata de processos químicos (146,149).

Para indústria Química, Buchner e colaboradores (2019) sugerem uma escala alternativa, apresentada a seguir, no Quadro 4(146).

Quadro 4. Escala TRL para processos da indústria química proposta por Buchner e colaboradores.

TRL 1 – Ideia
TRL 2 – Conceito
TRL 3 – Prova de conceito
TRL 4 — Desenvolvimento do processo preliminar
TRL 5 – Desenvolvimento do processo detalhadamente
TRL 6 – Testes em escala piloto
TRL 7 – Demonstração e engenharia em grande escala
TRL 8 – Comissionamento
TRL 9 – Produção

Fonte: Adaptado de Buchner *et al.* (146).

Os níveis propostos por Buchner e colaboradores na escala são: ideia, conceito, prova de conceito, desenvolvimento do processo preliminar, desenvolvimento do processo detalhado, testes piloto, demonstração e engenharia em grande escala, comissionamento (procedimento de verificação, inspeção e testes de sistemas envolvidos em uma planta industrial) e produção (146).

Essa escala é relacionada com os passos típicos do desenvolvimento de processos químicos e suas respectivas fases de inovação, que vão desde a pesquisa básica (que não é considerada parte da escala TRL pelos autores, pois é dedicada ao estudo de fenômenos que não tem o objetivo de introdução de uma tecnologia), pesquisa e desenvolvimento aplicados (P&D, definido como “trabalho criativo, empreendido de forma sistemática, com o objetivo de aumentar o acervo de conhecimentos e o uso desses conhecimentos para desenvolver novas aplicações, tais como produtos ou processos novos ou tecnologicamente aprimorados”(150)) até o desenvolvimento e comissionamento (146).

Uma ilustração dessa escala de fases da inovação e seus respectivos TRLs está apresentada a seguir na Figura 55.

Figura 55. Escala das fases da inovação proposta por Buchner e colaboradores.

TRL		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fase da Inovação	Pesquisa Básica									

Fonte: Adaptado de Buchner *et al.* (146).

Avaliando o processo em questão – a incorporação de enxofre - é um processo que se encontra na fase de pesquisa aplicada, onde se busca o uso da difusão por fusão para a produção de materiais com finalidades eletroquímicas. Além disso, o processo não possui automatização e é realizado em etapas distintas, sem conexões entre os equipamentos utilizados. Dessa forma, observando as escalas apresentadas nos Quadro 4 e Figura 55, conclui-se que a maturidade tecnológica do processo se encontra em TRL 3-4, onde ainda se encontra em fase de pesquisa aplicada e conta com o desenvolvimento preliminar do processo (146).

Já a respeito das baterias, de acordo com a escala TRL da Nasa, a tecnologia se encontra no TRL 4, uma vez que o primeiro protótipo – a célula moeda - já se trata de um teste em escala reduzida em ambiente controlado. Esse tipo de protótipo é o mais usado para testar baterias em ambiente laboratorial, especialmente por elas serem de simples montagem e exigirem pouco material (100,101). Existem outros modelos, como baterias cilíndricas e células *pouch*, que configuram sistemas mais complexos e trariam avanço na escala TRL da bateria (151).

Entretanto, como já mencionado anteriormente, a escala da NASA por ser muito abrangente por vezes negligencia características específicas dos setores, o que leva a propostas de escalas mais específicas, nesse caso para o desenvolvimento de baterias. A seguir é apresentado um exemplo de escala adaptada para o setor de baterias desenvolvida por Frith e colaboradores (2023), apresentada a seguir no Quadro 5 (151).

Quadro 5. Escala TRL para o desenvolvimento de baterias proposta por Frith e colaboradores.

Laboratório de Pesquisa

TRL 1 – Ideia formulada

TRL 2 – Prova de conceito (μAh)

TRL 3 – Célula moeda (mAh)

TRL 4 – Protótipo pequeno ($\text{mAh} - \text{Ah}$)

Planta Piloto

TRL 5 – Protótipo grande (Ah)

TRL 6 – Produção em escala MWh

Fabricação de baterias em escala GWh

TRL 7 – Protótipo aprovado para baterias de veículos elétricos

TRL 8 – Produção em escala GWh

TRL 9 – Demonstração do sistema, produção em escala

TRL 10 – Adoção difundida, sem *recall*

Fonte: Adaptado de Frith *et al.*(151).

De acordo com a escala proposta pelos autores, baterias no estágio célula moeda (*coin cell*, protótipo usado neste trabalho para validação e tomada de decisões) são classificadas em TRL 3 (151). Dessa forma, pode-se entender através das escalas que a tecnologia ainda é emergente e se encontra em fase de testes em laboratório, com um TRL entre 3 e 4, contando com testes em escala de bancada utilizando célula moeda.

4.3.3 Complexidade tecnológica

A complexidade tecnológica refere-se à medida da dificuldade técnica envolvida no desenvolvimento, implementação e operação de tecnologias, produtos ou processos de produção (152). É um conceito muito usado na gestão de projetos (153). Os indicadores levados em conta para determinação desse parâmetro são variados, com alguns autores como Novak e Eppinger (2001) (154) levando em conta a interdependência e a incerteza (grau de novidade da tecnologia), enquanto outros, como Vidal e colaboradores (2010) (155), levam em conta aspectos como o tamanho (número de componentes) e a variedade tecnológica

(152). Além disso, outras variáveis podem ser consideradas durante esse processo de avaliação como por exemplo as etapas de produção, a cadeia de fornecedores, canais de distribuição e aquelas relacionadas ao produto, a influência de agentes reguladores no desenvolvimento de novos produtos (152).

Se tratando da complexidade de processos químicos, ou seja, a sequência de tarefas/operações unitárias realizadas para manipular as concentrações e condições dos materiais do processo de maneira a converter as matérias-primas nos produtos desejados, de acordo com Wall (2009), devem ser levados em conta três contextos comuns: complexidade estrutural (como o sistema está conectado), complexidade dinâmica (como o sistema se comporta) e a complexidade operacional (com quem o sistema interage com os sistemas que fazem interface com o processo) (149).

Relacionado a complexidade estrutural, quanto mais componentes diversos conectados, maior a complexidade do sistema. Isso sugere que a incorporação de enxofre, que conta com relativamente poucas “conexões” (etapas), e muitas delas similares (pesagens, por exemplo), tenha um nível intermediário de complexidade estrutural. Já no que tange a complexidade dinâmica, sobre comportamento e resultados das etapas no que tange a robustez, é possível afirmar que o sistema responde de maneira reprodutível aos ensaios realizados. Entretanto, existem métodos adequados para essa medida que devem ser empregados para garantir a robustez do processo (149). Já a complexidade operacional, relacionada aos sistemas que fazem interface com o processo como um todo, é determinada quando uma planta entrará/já está em operação, e muda drasticamente se a planta em questão é multifuncional, de maneira que faz interface com diferentes sistemas (149).

Dessa forma, pensando em uma divisão de complexidade baixa, média e alta, a complexidade tecnológica do processo de incorporação pode ser considerada média. Para essa conclusão, baseou-se na avaliação da complexidade científica e tecnológica do desenvolvimento do processo já serem conhecidas em escala de bancada/laboratório (8,11), bem como as operações unitárias envolvidas no processo (secagem, moagem e aquecimento) serem bem conhecidas e exploradas (152). Além disso, o processo conta com número relativamente pequeno de etapas, que são interdependentes, o que aumenta sua complexidade (de maneira que uma etapa afeta o resultado da outra). Ademais, o escalonamento do processo possivelmente introduzirá mais complexidade, já que vários fatores estão envolvidos, o que pode aumentar a variedade tecnológica (9). Uma opção para a redução dessa complexidade no escalonamento seria o estudo do impacto da remoção das etapas de secagem inicial do material de carbono e da moagem do enxofre elementar, o que reduziria as etapas do processo, diminuindo sua complexidade.

Já a aplicação na indústria automobilística possui complexidade tecnológica alta, com o setor sendo configurado com uma complexidade tecnológica elevada, por uma série de razões, como ser muito regulado, possuir cadeias de fornecedores complexas e contar com um elevado número de componentes interdependentes (156,9).

4.3.4 Rendimento do processo

O rendimento do processo é um aspecto de muito importante do ponto de vista operacional, ambiental e econômico, permitindo quantificar o quanto de matéria-prima é de fato transformada no produto desejado, além de permitir comparações do rendimento experimental com o rendimento teórico.

Será considerado o Reator 2 (R2) (Figura 10), no qual a maioria dos ensaios foram realizados, e levando em conta a proporção C:S de 1:1, onde, no início do processo, são inseridos cerca de 6 g de enxofre e 6 g de carbono no reator. Após a reação de difusão por fusão, a massa de material retirada do reator corresponde a cerca de 11,3 g, levando a um rendimento de 94% em relação a massa total inicial, o maior entre os reatores R1, R2 e R3.

Por se tratar de um sistema pressurizado, não são esperadas perdas, entretanto a perda no rendimento se deve majoritariamente a condensação de parte do enxofre na zona fria do tubo de vidro, que fica na extremidade superior do reator R2. Tal extremidade fica para fora do forno onde são realizadas as incorporações devido a uma adaptação do sistema.

A Figura 56 a seguir apresenta a região de acúmulo de material no reator, bem como um exemplo do tubo de vidro utilizado em um dos ensaios.

Figura 56. a. Imagem do Reator 2 e exemplificação da zona fria do reator quando no forno (o reator na imagem está fora do forno). b. exemplo da condensação de enxofre.



A literatura de incorporação de enxofre não menciona rendimentos, o que dificulta comparações, mas levando em conta o uso majoritário de sistemas fechados, a conversão dos materiais possivelmente leva a altos rendimentos como observado no presente trabalho, onde o reator R2 chega a mais de 90%.

4.3.5 Geração de resíduos

Por se tratar de uma reação no estado sólido, não existe a formação de resíduos sólidos e líquidos durante o processo. Entretanto, a reação é feita através do aquecimento em reator pressurizado com gás nitrogênio. Tal reator, devido a sua estrutura, não possibilita a purga para eliminar o oxigênio do interior do reator. Dessa forma, uma pequena parte do enxofre reage com o oxigênio, formando espécies SO_x , SO_2 , em sua maioria, espécie com um odor pungente. A etapa do processo em que esse resíduo é gerado está apresentada no Fluxograma 1, no tópico 4.3.1. Esse resíduo gasoso em contato com água se oxida para SO_3 gerando H_2SO_4 , ácido que necessita de tratamento adequado, como o uso de lavadores de gás ou torres de absorção, pois oferece risco ambiental (157).

Adicionalmente, as espécies SO_x oferecem risco a saúde humana, sendo relacionadas com diversos problemas respiratórios, cardiovasculares e até mesmo a ocorrência de diabetes tipo 2, reiterando a necessidade de tratamento do resíduo (158).

4.3.6 Logística

A logística tem impacto direto na viabilidade de uma tecnologia, pois afeta diretamente a cadeia de suprimentos e o sistema de distribuição/escoamento da produção, estando intimamente ligada a redução de custos e tempo (159). O escoamento da produção é dependente da região onde se encontra a planta, os modais de transporte disponíveis e as especificidades do transporte dos produtos.

No Brasil o transporte de cargas perigosas é regulamentado pela Agência Nacional de Transportes Terrestres, com as regulamentações sendo baseadas nas recomendações internacionais emitidas pelo Comitê de Peritos no Transporte de Produtos Perigosos das Nações Unidas, publicadas no Regulamento Modelo, conhecido como “Orange Book” (160).

Pelo enxofre se tratar de um sólido inflamável, seu transporte é configurado como produto perigoso. São consideradas pelo DNIT (Departamento Nacional de Infraestrutura de

Transportes) como produtos perigosos toda substância ou resíduo que apresenta riscos para o meio ambiente, à saúde da população e à segurança pública (161).

Dessa forma, o transporte tanto do enxofre elementar quanto do material de carbono incorporado com enxofre está sujeito a regulamentação pela agência competente, devendo ser observadas a legislação. De acordo com o DNIT, as mais importantes são: Decreto nº. 96.044/88, Lei nº 10.233/01 e as Resoluções ANTT nº 5.232/16 e nº 5.848/19 (161). Todas essas legislações englobam o Sistema de Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos (STRPP) (161).

4.3.7 Mercado, valor agregado do produto e estimativa de investimento

O mercado de baterias se encontra em plena ascensão, especialmente pelo aumento da demanda relacionada a carros elétricos (EVs, do inglês *electric vehicles*), com um aumento de demanda por baterias de 40% em 2023 se comparado a 2022 (162). Isso corresponderá a um mercado de mais de 400 bilhões de dólares em 2030, considerando desde a mineração para extração de matérias primas até a reciclagem dos dispositivos (163).

Dos componentes das baterias, é estimado que os materiais ativos do cátodo correspondam a 53% das receitas associadas aos componentes desses dispositivos (164). Existem também diversas demandas associadas a sustentabilidade que devem ser observadas, como a emissão de gases do efeito estufa e a segurança dos dispositivos fabricados, abrindo precedentes para empresas atuarem no mercado, introduzindo novas tecnologias, como é o caso do uso do enxofre como material ativo no cátodo (164).

Dessa forma, é importante avaliar, mesmo que inicialmente, os equipamentos e encargos econômicos associados a produção do material, como a disponibilidade de equipamentos que atendam o escalonamento da rota sintética proposta. Isso é realizado no presente trabalho de forma preliminar, com a finalidade de entender inicialmente esses fatores.

Para avaliar o valor agregado do produto devemos compará-lo com outros produtos similares disponíveis no mercado (107,110). Por se tratar de um material que ainda é utilizado em pesquisa laboratorial, ainda não existem muitos fornecedores que o disponibilizem comercialmente, especialmente em grandes quantidades. O Quadro 6 a seguir apresenta um material similar, destinado as mesmas aplicações do material obtido no presente trabalho, comercializado pela empresa norte americana MSE Supplies (165).

Quadro 6. Produtos similares ao carbono mesoporoso incorporado com enxofre disponíveis no mercado.

Produto	Fabricante	Localização	Valor/grama
Material compósito de Carbono e Enxofre para cátodos	MSE Supplies (165)	Arizona, EUA	R\$161,56*
Material compósito de Carbono e Enxofre para cátodos	MTI Corporation (166)	Califórnia, EUA	R\$64,12*

*cotação do dólar a R\$5,65 em 19/03/2025(165,166).

O material comercializado pela americana MSE Supplies trata-se de um carbono incorporado com 75% de enxofre, conteúdo este personalizável entre 30 e 80% (165). A capacidade inicial do material contendo 91% de enxofre é de 1180 mAhg_s^{-1} (165). Já o produto da MTI Corporation se trata de um carbono com cerca de 79% de enxofre que obtém até 1260 mAh g^{-1} em taxas de 0,25C (166).

Como apresentado anteriormente, para obtenção do material, são necessários apenas o carbono mesoporoso e o enxofre elementar. O pré-EVTE foi realizado almejando a obtenção de 1 kg do material, de maneira a aumentar a escala de 6 g para 1 kg por batelada, tendo em vista o rendimento de 94% da síntese 1:1 C:S, como apresentado na Tabela 3.

Através de uma cotação das matérias primas utilizadas, como apresentado na Tabela 15 a seguir, é possível estimar o valor gasto com matérias primas para obtenção de 1 kg do produto.

Tabela 15. Produtos necessários para obtenção de 1 kg de material de carbono incorporado com enxofre.

Item	Quantidade	Valor/R\$
------	------------	-----------

Carbono mesoporoso	532 g	45.000
Enxofre elementar	532 g	20
Gás Nitrogênio	80 L	88
Energia elétrica (balança, moinho, estufa e reator)	169 kWh	287
Total	-	45.395

O custo do carbono mesoporoso utilizado no presente trabalho (produto ainda não disponível comercialmente) foi obtido através de trabalho realizado pelo nosso grupo de pesquisa. As quantidades de enxofre e carbono foram ajustadas com a finalidade de obtenção de 1 kg do material levando em consideração o rendimento de 94% do processo.

O gasto de gás foi calculado supondo ocupação de 50% do reator (de maneira que o material de carbono e enxofre ocupe o restante do volume), que contém um volume de 50 L, e em uma pressão de cerca de 3 bar.

A estimativa do gasto de energia elétrica foi baseada no fluxograma do processo (Fluxograma 1), bem como no tempo de uso e potência dos equipamentos. A tarifa utilizada foi aquela aplicada a “demais classes” (diferente da rural e residencial) – no horário de maior consumo (Ponta), na bandeira vermelha. A estimativa não inclui despesas como gasto de aluguel e contratação de pessoal.

Dessa forma, pode-se concluir que para obtenção de 1 kg de material, levando em conta os parâmetros avaliados na Tabela 15, é de R\$45.395, ou seja, R\$45,395 por grama de material. Esse valor, por mais que não apresente ainda a margem de lucro e não leve em conta fatores possivelmente importantes, como custo com infraestrutura da planta de produção e pessoal qualificado – fatores esses essenciais em um EVTE completo -, se aproxima daqueles praticados no mercado (Tabela 14) para pequenas quantidades destinados a testes laboratoriais.

Além das matérias primas, no fluxograma do processo também são apresentados os equipamentos utilizados para obtenção, de maneira que na Tabela a seguir estão apresentadas cotações para os equipamentos que atendem as necessidades do processo.

Tabela 16. Equipamentos necessários para aumentar a escala de obtenção do material incorporado com enxofre.

Item	Valor/R\$
Vidrarias	10.000
Balança	5.000
Estufa a vácuo	40.000
Moinho	300.000
Reator + fonte de aquecimento	35.000
Infraestrutura de gases	25.000
Lavador de gás	18.000
Total	433.000

As vidrarias são destinadas a auxiliar nas transferências e pesagens de materiais. A balança escolhida foi uma capaz de pesar entre 250 g e 2 kg. Já a estufa a vácuo (que será utilizada tanto para a secagem do material de carbono quanto para a secagem a vácuo do carbono e enxofre moídos) foi escolhida com base na sua capacidade e na sua temperatura máxima (é necessário que alcance pelo menos 180°C para a secagem do carbono). Já a característica necessária para o moinho é baseada na sua capacidade de moagem.

O reator deve ser capaz de resistir a corrosão e alcançar e resistir a temperaturas de até 155°C, de maneira que um reator revestido com vidro borossilicato é o ideal. Além disso, um reator cujo aquecimento seja uniforme em todo o equipamento é necessário para evitar perdas por acúmulo de enxofre em zonas frias.

Dessa forma, conclui-se que já existem opções de equipamentos disponíveis no mercado que possibilitam o escalonamento do processo. Uma estimativa inicial de investimento nos equipamentos necessários para tal equivale a R\$433.000 (cotação realizada em março e abril de 2025).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho buscou-se explorar as diversas variáveis estudadas na literatura de materiais de carbono incorporados de enxofre para produção de cátodos de baterias Li-S, avaliando-as frente a carga e descarga galvanostática, que foi utilizada como parâmetro decisório no estudo. Foram estudadas as variáveis de quantidade de enxofre, tipo de reator/sistema utilizado, a etapa de aquecimento adicional e ativação física do suporte de carbono. Além disso, um estudo preliminar de viabilidade técnica e econômica sobre a incorporação de enxofre nos materiais de carbono foi explorado.

A variação do tipo de reator utilizado permitiu concluir que esse parâmetro contribui para maior quantidade de material ativo e um eletrodo mais estável durante a ciclagem quando são utilizados sistemas pressurizados (autoclaves e vasos selados), com capacidades iniciais de 783 e 907 mAhg_S⁻¹, de maneira que o Reator 2 foi o escolhido para continuação dos experimentos. O uso de forno tubular levou a perda de enxofre nas zonas frias do sistema, além de uma menor capacidade inicial (501 mAhg_S⁻¹).

Já a quantidade de enxofre, característica que varia muito na literatura, foi analisada entre 25-66% de enxofre. As proporções S:C menores (entre 25 e 50% de enxofre) apresentaram melhor performance eletroquímica, com valores entre 917 e 783 mAhg_S⁻¹ em 0,1 C. O material CM66SR2 foi o que apresentou menor capacidade inicial (401 mAhg_S⁻¹), decorrente tanto do preenchimento total dos poros confirmado pela análise de fisissorção de nitrogênio, quanto da natureza não condutora do elemento.

A ativação do material, estratégia utilizada para aumentar os poros do material, levou ao aumento de 78% da área específica superficial, levando ao aumento de mais do dobro da área de microporos. Já o uso do material ativado CMa como suporte para obtenção de CMa50SR2 apresentou limitações, com capacidade inicial inferior se comparado ao material não ativado CM50SR2 (caindo de 783 mAhg_S⁻¹ para 504 mAhg_S⁻¹ em 0,1 C). Isso pode ser atribuído ao confinamento do enxofre nos microporos, tornando-o indisponível. Esse efeito pode ser pronunciado na amostra devido a sua área e volume expressivos de microporos.

Já a etapa de aquecimento adicional a 300°C CM50SR2300 levou a uma *coin cell* estável, mas com capacidade inicial inferior que ao seu análogo que não possui a etapa de aquecimento adicional CM50SR2, levando a uma queda de 783 mAhg_S⁻¹ para 766 mAhg_S⁻¹.

O material de carbono utilizado apresenta potencial para aplicação em baterias Li-S, e a otimização dos parâmetros indica que a melhor configuração de incorporação seria 50% de enxofre, pois permite a combinação da quantidade de enxofre com a performance eletroquímica.

Além disso, um estudo preliminar de viabilidade técnica e econômica foi realizado e indica que, tecnicamente, é possível obter o material através da rota proposta. A avaliação preliminar econômica mostra que o material obtido está na faixa de preço daqueles praticados no mercado, além de confirmar que existem equipamentos capazes de atender as necessidades derivadas do escalonamento.

Como perspectivas futuras é importante caracterizar eletroquimicamente de forma mais completa as amostras, realizando análises como ciclagem por longos períodos e ensaios de adsorção de polissulfetos.

O trabalho também apresenta considerações importantes no uso de reatores pressurizados, levando a conclusão de que a pressão durante a incorporação de enxofre é uma variável importante a ser estudada de maneira mais profunda.

A otimização do processo de ativação também é de interesse, de maneira a equilibrar as proporções de micro e mesoporos, permitindo usufruir dos benefícios das duas estruturas na aplicação em baterias.

Além disso, o uso de metais de transição, como cobalto e níquel, para ancoragem de polissulfetos via adsorção é uma estratégia bastante usada na literatura, e em conjunto com a estrutura porosa do material pode ser ainda mais efetiva.

REFERÊNCIAS

- [1] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Special Report: Global Warming of 1.5 °C**. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/sr15/>>. Acesso em: 20 out. 2022.
- [2] CHAUSALI, N.; SAXENA, J.; PRASAD, R. Nanotechnology as a sustainable approach for combating the environmental effects of climate change. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 12, p. 100541, 1 jun. 2023.
- [3] PRASANTH, S. M. et al. Application of biomass derived products in mid-size automotive industries: A review. **Chemosphere**, v. 280, 1 out. 2021.
- [4] MCKINSEY & COMPANY. **How electric vehicles will shape the future**. Disponível em: <<https://www.mckinsey.com/featured-insights/themes/how-electric-vehicles-will-shape-the-future>>. Acesso em: 22 out. 2022.
- [5] FUNDEP. **Linha V - Rota 2030 - Fundep**. Disponível em: <<https://rota2030.fundep.ufmg.br/linha5/>>. Acesso em: 21 out. 2022.
- [6] BOYD, D. A. Sulfur and Its Role In Modern Materials Science. **Angewandte Chemie**, v. 128, n. 50, p. 15712–15729, 12 dez. 2016.
- [7] ROSENMAN, A. et al. **Review on Li-Sulfur Battery Systems: An Integral Perspective**. **Advanced Energy Materials**Wiley-VCH Verlag, , 1 ago. 2015.
- [8] GUEYE, A. B.; FALL, M.; THOMAS, S. Introduction, History, Advantages and Main Problems in Lithium/Sulfur Batteries Systems. **Engineering Materials**, v. Part F3425, p. 3–21, 2024.
- [9] PATHAK, A. D.; CHA, E.; CHOI, W. **Towards the commercialization of Li-S battery: From lab to industry**. **Energy Storage Materials**Elsevier B.V., , 1 set. 2024.
- [10] JI, X.; LEE, K. T.; NAZAR, L. F. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. **Nature Materials** **2009 8:6**, v. 8, n. 6, p. 500–506, 17 maio 2009.
- [11] WANG, D. W. et al. Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: Status and prospects. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 33, p. 9382–9394, 7 set. 2013.
- [12] CRISTIAN FERREIRA SILVA, R.; SEVENINI PINTO, P.; DE CARVALHO TEIXEIRA, A. P. Control of porous size distribution on solvent-free mesoporous carbon and their use as a superadsorbent for 17 α -ethinylestradiol removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, 1 mar. 2021.
- [13] YANG, J. et al. A biomass-based cathode for long-life lithium-sulfur batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 140, 1 jul. 2022.
- [14] DE FREITAS FILHO, R. L. et al. Influence of the amount of sulfur supported on sustainable ordered mesoporous carbons from tannin for high-performance electrodes in lithium–sulfur batteries. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 387, p. 113530, 1 abr. 2025.
- [15] BENÍTEZ, A. et al. Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, p. 111783, 1 fev. 2022.
- [16] SHEN, F. et al. Recent advances in mechanochemical production of chemicals and carbon materials from sustainable biomass resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 130, 1 set. 2020.

- [17] BENÍTEZ, A.; BRANDELL, D. A renaissance for lithium-sulfur batteries through low-cost, efficient, and sustainable biomass cathodes. **One Earth**, v. 5, n. 3, p. 224–226, 18 mar. 2022.
- [18] PANDIS, P. K.; SOURKOUNI, G.; AHN, S. The Development of Activated Carbon from Animal and Plant Biomass Sources for Lithium–Sulfur Battery Applications: A Mini-Review. **Coatings** **2025**, Vol. 15, Page 43, v. 15, n. 1, p. 43, 3 jan. 2025.
- [19] SCROSATI, B. History of lithium batteries. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 7–8, p. 1623–1630, 4 jul. 2011.
- [20] REDDY, M. V. et al. Brief History of Early Lithium-Battery Development. **Materials** **2020**, Vol. 13, Page 1884, v. 13, n. 8, p. 1884, 17 abr. 2020.
- [21] NISHI, Y.; AZUMA, H.; OMARU, A. **Non aqueous electrolyte cell.** , 29 ago. 1989. . Acesso em: 1 mar. 2025
- [22] SUN, K.; LIU, H.; GAN, H. Cathode loading effect on sulfur utilization in lithium-sulfur battery. **Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage**, v. 13, n. 2, 1 maio 2016.
- [23] DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J. M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. **Science**, v. 334, n. 6058, p. 928–935, 18 nov. 2011.
- [24] KANAGARAJ, P.; BALASUBRAMANIAN, K. A Short Review on Next-Generation Batteries: Energy Storage System. **Brazilian Journal of Physics**, v. 55, n. 1, p. 1–9, 1 fev. 2025.
- [25] CHEN, S.; DAI, F.; CAI, M. Opportunities and Challenges of High-Energy Lithium Metal Batteries for Electric Vehicle Applications. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 10, p. 3140–3151, 9 out. 2020.
- [26] NASAJPOUR-ESFAHANI, N. et al. Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 203, p. 114783, 1 out. 2024.
- [27] FOTOUHI, A. et al. Lithium-Sulfur Battery Technology Readiness and Applications—A Review. **Energies** **2017**, Vol. 10, Page 1937, v. 10, n. 12, p. 1937, 23 nov. 2017.
- [28] LIU, T. et al. 12 years roadmap of the sulfur cathode for lithium sulfur batteries (2009–2020). **Energy Storage Materials**, v. 30, p. 346–366, 1 set. 2020.
- [29] HERBERT, D.; ULAM, J. **Electric dry cells and storage batteries.** , 24 nov. 1958. . Acesso em: 3 mar. 2025
- [30] SHAHCHERAGH, S. K.; BAGHERI MOHAGHEGHI, M. M.; SHIRPAY, A. Effect of physical and chemical activation methods on the structure, optical absorbance, band gap and urbach energy of porous activated carbon. **SN Applied Sciences**, v. 5, n. 12, p. 1–17, 1 dez. 2023.
- [31] YANG, X. et al. Structural Design of Lithium–Sulfur Batteries: From Fundamental Research to Practical Application. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 1, n. 3, p. 239–293, 1 set. 2018.
- [32] LI, L.; MA, Z.; LI, Y. Accurate determination of optimal sulfur content in mesoporous carbon hosts for high-capacity stable lithium-sulfur batteries. **Carbon**, v. 197, p. 200–208, 1 set. 2022.
- [33] REN, X. et al. Effect of zinc-based active sites on porous carbon and electrochemical properties in lithium-sulfur batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 905, 5 abr. 2022.

- [34] AMNA, R.; ALHASSAN, S. M. A Comprehensive Exploration of Polysulfides, From Synthesis Techniques to Diverse Applications and Future Frontiers. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 6, n. 8, p. 4350–4377, 26 abr. 2024.
- [35] WANG, J. et al. Sulfur–mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. **Carbon**, v. 46, n. 2, p. 229–235, 1 fev. 2008.
- [36] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 737–740, 1991.
- [37] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.
- [38] SILVA, R. C. F. **Carbonos mesoporosos a partir do método solvent-free: avaliação dos parâmetros sintéticos e o efeito da porosidade na adsorção de contaminantes emergentes**. [s.l: s.n.].
- [39] THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- [40] RAHMAN, M. M. et al. **Mesoporous carbon: A versatile material for scientific applications**. **International Journal of Molecular Sciences** MDPI, , 1 maio 2021.
- [41] MEHDIPOUR-ATAEI, S.; ARAM, E. **Mesoporous Carbon-Based Materials: A Review of Synthesis, Modification, and Applications**. **Catalysts** MDPI, , 1 jan. 2023.
- [42] RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 37, p. 7743–7746, 16 set. 1999.
- [43] LEE, J. et al. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2177–2178, 1 jan. 1999.
- [44] RYOO, R. et al. Ordered Mesoporous Carbons. **Advanced Materials**, v. 13, n. 9, p. 677–681, 2 maio 2001.
- [45] WANG, L. et al. Subnanometer MoP clusters confined in mesoporous carbon (CMK-3) as superior electrocatalytic sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, 15 out. 2022.
- [46] LIBBRECHT, W. et al. Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants. **Carbon**, v. 116, p. 528–546, 1 maio 2017.
- [47] LIANG, C. et al. Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 43, p. 5785–5789, 5 nov. 2004.
- [48] CHUENCHOM, L.; KRAEHNERT, R.; SMARSLY, B. M. Recent progress in soft-templating of porous carbon materials. **Soft Matter**, v. 8, n. 42, p. 10801–10812, 10 out. 2012.
- [49] ALI MANSOORI, G. Principles of nanotechnology: Molecular based study of condensed matter in small systems. **Principles of Nanotechnology: Molecular Based Study of Condensed Matter in Small Systems**, p. 1–341, 1 jan. 2005.
- [50] LU, A. H.; SCHÜTH, F. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials. **Advanced Materials**, v. 18, n. 14, p. 1793–1805, 18 jul. 2006.

- [51] EFTEKHARI, A.; FAN, Z. Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 6, p. 1001–1027, 1 jun. 2017.
- [52] TANAKA, S. et al. Synthesis of ordered mesoporous carbon films, powders, and fibers by direct triblock-copolymer-templating method using an ethanol/water system. **Carbon**, v. 47, n. 11, p. 2688–2698, 1 set. 2009.
- [53] CHEN, A. et al. Aqueous-phase synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous carbon nanospheres as an efficient adsorbent for acidic gases. **Carbon**, v. 80, n. 1, p. 19–27, 1 dez. 2014.
- [54] HUANG, Y. et al. One-step hydrothermal synthesis of ordered mesostructured carbonaceous monoliths with hierarchical porosities. **Chemical Communications**, n. 23, p. 2641–2643, 5 jun. 2008.
- [55] YOSHIDA, N. et al. Solvent-free synthesis and KOH activation of mesoporous carbons using resorcinol/Pluronic F127/hexamethylenetetramine mixture and their application to EDLC. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 272, p. 217–221, 1 dez. 2018.
- [56] ZHAO, J. et al. Solvent-free and mechanochemical synthesis of N-doped mesoporous carbon from tannin and related gas sorption property. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, 1 fev. 2020.
- [57] WANG, Q. et al. A facile solvent-free route to synthesize ordered mesoporous carbons. **RSC Advances**, v. 4, n. 61, p. 32113–32116, 2014.
- [58] SZCZESNIAK, B. et al. **Mechanochemical synthesis of highly porous materials**. **Materials Horizons** Royal Society of Chemistry, , 1 jun. 2020.
- [59] CASTRO-GUTIÉRREZ, J. et al. Synthesis of perfectly ordered mesoporous carbons by water-assisted mechanochemical self-assembly of tannin. **Green Chemistry**, v. 20, n. 22, p. 5123–5132, 2018.
- [60] ZHANG, W. et al. High-level nitrogen-doped, micro/mesoporous carbon as an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction: optimizing the reaction surface area by a solvent-free mechanochemical method. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 27, p. 10878–10886, 8 jul. 2019.
- [61] FILHO, R. L. DE F.; [HTTP://LATTES.CNPQ.BR/0357579591704475](http://LATTES.CNPQ.BR/0357579591704475). Desenvolvimento de carbonos porosos sustentáveis à partir de biomassas: aplicações em adsorção de contaminantes emergentes e baterias de lítio-enxofre. 27 ago. 2024.
- [62] DE FREITAS FILHO, R. L. et al. Sustainable hierarchically porous carbons from bio-oil to remove emerging contaminants. **New Journal of Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3676–3694, 19 fev. 2024.
- [63] JJAGWE, J. et al. **Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review**. **Journal of Bioresources and Bioproducts** KeAi Communications Co., , 1 nov. 2021.
- [64] ZHANG, G. et al. Activated carbon adsorbents with micro-mesoporous structure derived from waste biomass by stepwise activation for toluene removal from air. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.
- [65] SEVILLA, M.; MOKAYA, R. **Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage**. Energy and Environmental Science. **Anais...** Royal Society of Chemistry, 2014.

- [66] CASTRO-GUTIÉRREZ, J. et al. CO₂ outperforms KOH as an activator for high-rate supercapacitors in aqueous electrolyte. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112716, 1 out. 2022.
- [67] YANG, I. et al. Physical and chemical activation mechanisms of carbon materials based on the microdomain model. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 15, p. 9815–9825, 21 abr. 2021.
- [68] YANG, J. et al. A biomass-based cathode for long-life lithium-sulfur batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 140, 1 jul. 2022.
- [69] XU, T. et al. Mesoporous carbon-carbon nanotube-sulfur composite microspheres for high-areal-capacity lithium-sulfur battery cathodes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 21, p. 11355–11362, 13 nov. 2013.
- [70] TENG, Y.; ZHOU, Q.; GAO, P. Applications and challenges of elemental sulfur, nanosulfur, polymeric sulfur, sulfur composites, and plasmonic nanostructures. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 24, p. 2314–2358, 17 dez. 2019.
- [71] PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico - Enxofre. **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**, v. 16, 2002.
- [72] MEYER, B. Elemental Sulfur. **Chemical Reviews**, v. 76, n. 3, p. 367–388, 1 jun. 1976.
- [73] LOWER, S. **7.5: Changes of State - Chemistry LibreTexts**. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chem1_\(Lower\)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.05%3A_Changes_of_State](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chem1_(Lower)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.05%3A_Changes_of_State)>. Acesso em: 3 mar. 2025.
- [74] SIQUEIRA, D. ENXOFRE - Sumário Mineral. 2012.
- [75] **Enxofre: a matéria-prima para parte da indústria | Petrobras**. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/quem-somos/enxofre>>. Acesso em: 19 set. 2024.
- [76] QIAO, X. et al. Conductive inks composed of multicomponent carbon nanomaterials and hydrophilic polymer binders for high-energy-density lithium-sulfur batteries. **Energy Storage Materials**, v. 49, p. 236–245, 1 ago. 2022.
- [77] PELED, E. et al. Rechargeable lithium-sulfur battery (extended abstract). **Journal of Power Sources**, v. 26, n. 3–4, p. 269–271, 16 maio 1989.
- [78] WANG, H. et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. **Nano letters**, v. 11, n. 7, p. 2644–2647, 13 jul. 2011.
- [79] SCHNEIDERMAN, C. et al. Nitrogen-Doped Biomass-Derived Carbon Formed by Mechanochemical Synthesis for Lithium-Sulfur Batteries. **ChemSusChem**, v. 12, n. 1, p. 310–319, 10 jan. 2019.
- [80] ZHANG, Q. et al. Sulfur-doped mesoporous carbon activated by sodium sulfate as a superior performance anode for lithium ion batteries. [s.d.].
- [81] CHEN, S. R. et al. Ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposite of high performances as cathode for lithium-sulfur battery. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 26, p. 9549–9555, 1 nov. 2011.
- [82] PENG, L. L. et al. A comparison of sulfur loading method on the electrochemical performance of porous carbon/sulfur cathode material for lithium-sulfur battery. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 4, p. 935–940, 2014.

- [83] YU, F. et al. Elaborate construction and electrochemical properties of lignin-derived macro-/micro-porous carbon-sulfur composites for rechargeable lithium-sulfur batteries: The effect of sulfur-loading time. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 677–685, 30 jun. 2017.
- [84] CHOI, H. et al. A mesoporous carbon–sulfur composite as cathode material for high rate lithium sulfur batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 58, p. 199–203, 1 out. 2014.
- [85] LI, D. et al. High sulfur loading cathodes fabricated using peapodlike, large pore volume mesoporous carbon for lithium-sulfur battery. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 6, p. 2208–2213, 27 mar. 2013.
- [86] LI, B. et al. Biomass-derived activated carbon/sulfur composites as cathode electrodes for Li–S batteries by reducing the oxygen content. **RSC Advances**, v. 10, n. 5, p. 2823–2829, 14 jan. 2020.
- [87] HE, B. et al. Incorporating sulfur inside the pores of carbons for advanced lithium-sulfur batteries: An electrolysis approach. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 1633–1639, 26 jan. 2016.
- [88] MA, G. et al. Enhanced performance of lithium sulfur battery with polypyrrole warped mesoporous carbon/sulfur composite. **Journal of Power Sources**, v. 254, p. 353–359, 15 maio 2014.
- [89] WANG, N. et al. Thickness-independent scalable high-performance Li-S batteries with high areal sulfur loading via electron-enriched carbon framework. **Nature Communications** 2021 12:1, v. 12, n. 1, p. 1–10, 26 jul. 2021.
- [90] WANG, M. et al. **Porous Carbon Hosts for Lithium–Sulfur Batteries. Chemistry - A European Journal**Wiley-VCH Verlag, , 12 mar. 2019.
- [91] XIANG, Y. et al. Insights into the aspect ratio effects of ordered mesoporous carbon on the electrochemical performance of sulfur cathode in lithium-sulfur batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 665, p. 286–298, 1 jul. 2024.
- [92] LI, X. et al. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium–sulfur battery applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 41, p. 16603–16610, 11 out. 2011.
- [93] PITŇA LÁSKOVÁ, B. et al. Influence of carbon structure/porosity on the electrochemical performance in Li–sulfur batteries. **Monatshefte für Chemie**, v. 155, n. 3–4, p. 353–360, 1 abr. 2024.
- [94] CHOI, Y. S. et al. Unveiling the role of micropores in porous carbon for Li–S batteries using operando SAXS. **Chemical Communications**, v. 57, n. 81, p. 10500–10503, 12 out. 2021.
- [95] GU, X. et al. Microporous bamboo biochar for lithium-sulfur batteries. **Nano Research**, v. 8, n. 1, p. 129–139, 1 jan. 2015.
- [96] YANG, K. et al. Microporous carbon derived from Apricot shell as cathode material for lithium–sulfur battery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, n. C, p. 235–241, 1 mar. 2015.
- [97] KO, Y. C. et al. Interconnected Microporous and Mesoporous Carbon Derived from Pitch for Lithium-Sulfur Batteries. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 10, n. 14, p. 4462–4472, 11 abr. 2022.

- [98] CUI, Y. et al. Developing porous carbon with dihydrogen phosphate groups as sulfur host for high performance lithium sulfur batteries. **Journal of Power Sources**, v. 378, p. 40–47, 28 fev. 2018.
- [99] CHENG, Y. et al. Wheat straw carbon matrix wrapped sulfur composites as a superior cathode for Li–S batteries. **RSC Advances**, v. 5, n. 121, p. 100089–100096, 20 nov. 2015.
- [100] SON, Y. et al. Analysis of Differences in Electrochemical Performance Between Coin and Pouch Cells for Lithium-Ion Battery Applications. **Energy & Environmental Materials**, v. 7, n. 3, p. e12615, 1 maio 2024.
- [101] SCHMID, A. U.; KURKA, M.; BIRKE, K. P. Reproducibility of Li-ion cell reassembling processes and their influence on coin cell aging. **Journal of Energy Storage**, v. 24, p. 100732, 1 ago. 2019.
- [102] WANG, L. et al. Construction of electrochemical model for high C-rate conditions in lithium-ion battery based on experimental analogy method. **Energy**, v. 279, p. 128073, 15 set. 2023.
- [103] BUDI, A. A.; ALDIANTO, L. Research and Development – Commercialization Bridge: A Refined Model. **The Asian Journal of Technology Management (AJTM)**, v. 13, n. 1, p. 47–62, 30 abr. 2020.
- [104] RAHARJO, D. S. How Feasibility Study Guides An Execution Of Project Development. **IJBASS : International Journal of Business and Applied Social Science**, 2022.
- [105] HOFFMAN, S. L. TECHNICAL, POLITICAL, AND ECONOMIC FEASIBILITY. **The Law and Business of International Project Finance**, p. 93–94, 22 out. 2007.
- [106] BAUSE, K. et al. Feasibility Studies in the Product Development Process. **Procedia CIRP**, v. 21, p. 473–478, 1 jan. 2014.
- [107] SILVA, A. G. DA et al. **GUIA PRÁTICO DE ESCALONAMENTO DE TECNOLOGIAS**. [s.l.: s.n.].
- [108] ATIKAH, N. et al. Technical feasibility for technology commercialization of battery lithium ion. **Proceedings of 2014 International Conference on Electrical Engineering and Computer Science, ICEECS 2014**, p. 308–314, 18 fev. 2014.
- [109] BRUNING, J. et al. TECHNICAL AND ECONOMIC FEASIBILITY OF OFF-GRID PHOTOVOLTAIC SYSTEMS FOR IRRIGATION. **Engenharia Agrícola**, v. 43, n. 3, p. e20210168, 21 ago. 2023.
- [110] LOPES, D. **Estudo de Viabilidade: O passo a passo para um EVTE completo | Escalab**. Disponível em: <<https://escalab.com.br/estudo-de-viabilidade-passo-a-passo-evte-completo/>>. Acesso em: 18 out. 2024.
- [111] ROCHA, E. G.; ALBERTO, C.; SOUZA, D. E. ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA FINANCEIRA Caso Modelo-Edificação em São João Del Rei-Minas Gerais. [s.d.].
- [112] MARTINEZ-BOLANOS, J. R. et al. Economic feasibility of battery energy storage systems for replacing peak power plants for commercial consumers under energy time of use tariffs. **Journal of Energy Storage**, v. 29, p. 101373, 1 jun. 2020.
- [113] ZHAO, S. et al. A novel porous nanocomposite of sulfur/carbon obtained from fish scales for lithium-sulfur batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 10, p. 3334–3339, 14 mar. 2013.

- [114] WU, D. et al. Sealed pre-carbonization to regulate the porosity and heteroatom sites of biomass derived carbons for lithium-sulfur batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 579, p. 667–679, 1 nov. 2020.
- [115] AZHAGAPILLAI, P. et al. Synthesis of Mesoporous Carbon Adsorbents Using Biowaste Crude Glycerol as a Carbon Source via a Hard Template Method for Efficient CO₂ Capture. **ACS Omega**, v. 8, n. 24, p. 21664–21676, 20 jun. 2023.
- [116] SZCZEŚNIAK, B.; CHOMA, J.; JARONIEC, M. Sustainable mechanochemical synthesis of catalytically graphitized mesoporous carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 372, 15 maio 2024.
- [117] THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. **Adsorption**, v. 20, n. 2–3, p. 233–250, fev. 2014.
- [118] TSAI, W. T.; JIANG, T. J. Mesoporous activated carbon produced from coconut shell using a single-step physical activation process. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 3, p. 711–718, 1 set. 2018.
- [119] GABOOKOLWE, M. K. et al. Biomass Nanoarchitectonics of abattoir waste to high coulombic efficient mesoporous carbon materials for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 104, 20 dez. 2024.
- [120] SZCZUREK, A. et al. Carbon periodic cellular architectures. **Carbon**, v. 88, p. 70–85, 1 jul. 2015.
- [121] HÄRK, E.; BALLAUFF, M. Carbonaceous Materials Investigated by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering. **C 2020, Vol. 6, Page 82**, v. 6, n. 4, p. 82, 19 dez. 2020.
- [122] PETZOLD, A. et al. Distribution of Sulfur in Carbon/Sulfur Nanocomposites Analyzed by Small-Angle X-ray Scattering. **Langmuir**, v. 32, n. 11, p. 2780–2786, 29 mar. 2016.
- [123] ZHAO, C. et al. A high-energy and long-cycling lithium–sulfur pouch cell via a macroporous catalytic cathode with double-end binding sites. **Nature Nanotechnology 2020 16:2**, v. 16, n. 2, p. 166–173, 23 nov. 2020.
- [124] KUMAR NEMA, P.; MOHANTY, K.; THANGAVEL, R. Bio-mass derived hierarchically porous and high surface area carbon as an efficient sulfur host for lithium-sulfur batteries. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 121, p. 235–241, 25 maio 2023.
- [125] SHANKAR, L. S. et al. A fresh perspective to synthesizing and designing carbon/sulfur composite cathodes using supercritical CO₂ technology for advanced Li-S battery cathodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1008, 15 dez. 2024.
- [126] LI, L. et al. Repurposing paper by-product lignosulfonate as a sulfur donor/acceptor for high performance lithium-sulfur batteries. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 2, n. 2, p. 422–429, 2018.
- [127] XIANG, M. et al. Natural Silk Cocoon Derived Nitrogen-doped Porous Carbon Nanosheets for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 227, p. 7–16, 10 fev. 2017.
- [128] LIU, X. et al. Three-dimensional porous carbon with big cavities and hierarchical pores derived from leek for superior electrochemical capacitive energy storage. **Diamond and Related Materials**, v. 98, 1 out. 2019.
- [129] ZUKALOVÁ, M. et al. Nanocrystalline tio₂/carbon/sulfur composite cathodes for lithium–sulfur battery. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 1–14, 1 fev. 2021.

- [130] CHOI, C. : et al. Enhancing Li-S Battery Performance with Porous Carbon from Hanji. **Batteries** **2025**, Vol. **11**, Page **4**, v. 11, n. 1, p. 4, 25 dez. 2024.
- [131] HU, X. et al. One-pot preparation of structurally tunable mesoporous hollow carbon spheres and their application for lithium-sulfur battery with high sulfur content. **Diamond and Related Materials**, v. 139, p. 110307, 1 nov. 2023.
- [132] WU, W. et al. Biomimetic Bipolar Microcapsules Derived from *Staphylococcus aureus* for Enhanced Properties of Lithium–Sulfur Battery Cathodes. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 12, p. 1702373, 1 abr. 2018.
- [133] XIA, Y. et al. Confining Sulfur in N-Doped Porous Carbon Microspheres Derived from Microalgae for Advanced Lithium-Sulfur Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 28, p. 23782–23791, 19 jul. 2017.
- [134] RYBARCZYK, M. K. et al. Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: insights into the role of micro-/mesoporous hierarchy in hosting active species for lithium–sulphur batteries. **Green Chemistry**, v. 18, n. 19, p. 5169–5179, 26 set. 2016.
- [135] MORENO, N. et al. Lithium–sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones. **Carbon**, v. 70, p. 241–248, 1 abr. 2014.
- [136] ORLANDO, A. et al. A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications. **Chemosensors** **2021**, Vol. **9**, Page **262**, v. 9, n. 9, p. 262, 13 set. 2021.
- [137] MAYEEN, A. et al. Morphological Characterization of Nanomaterials. **Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies**, p. 335–364, 1 jan. 2018.
- [138] WANG, M. et al. Advances in High Sulfur Loading Cathodes for Practical Lithium-Sulfur Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 12, n. 39, p. 2201585, 1 out. 2022.
- [139] XIN, S. et al. Smaller sulfur molecules promise better lithium’sulfur batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 45, p. 18510–18513, 14 nov. 2012.
- [140] LI, Z. et al. A highly ordered Meso@microporous carbon-supported Sulfur@smaller sulfur core-shell structured cathode for Li-s batteries. **ACS Nano**, v. 8, n. 9, p. 9295–9303, 23 set. 2014.
- [141] LI, Y. et al. Characterization of Ultramicropores and Analysis of Their Evolution in Tectonically Deformed Coals by Low-Pressure CO₂ Adsorption, XRD, and HRTEM Techniques. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 8, p. 9436–9449, 20 ago. 2020.
- [142] ZHANG, J. et al. Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium – sulfur batteries. **Electrochimica Acta**, v. 116, p. 146–151, 10 jan. 2014.
- [143] GUO, J. et al. Microporous carbon nanosheets derived from corncobs for lithium–sulfur batteries. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 853–860, 10 set. 2015.
- [144] GREENWOOD, M. et al. **The Battery Component Readiness Level (BC-RL) framework: A technology-specific development framework**. **Journal of Power Sources Advances** Elsevier B.V., , 1 mar. 2022.
- [145] VOLTAN, J. L. N. et al. Uma revisão e classificação das técnicas de avaliação de prontidão tecnológica baseadas na escala TRL. **Coleção Meira Mattos**, v. 18, n. 61, p. 49–76, 2024.

- [146] BUCHNER, G. A. et al. Specifying Technology Readiness Levels for the Chemical Industry. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 17, p. 6957–6969, 1 maio 2019.
- [147] NETO, A. M. DA S.; TRABASSO, L. G. Método para Avaliação do Grau de Maturidade Tecnológica no Processo de Desenvolvimento de Produtos da Indústria Metal-Mecânica. **Revista Processos Químicos**, v. 9, n. 18, p. 343–354, 1 jul. 2015.
- [148] **Technology Readiness Levels - NASA**. Disponível em: <<https://www.nasa.gov/directorates/somd/space-communications-navigation-program/technology-readiness-levels/>>. Acesso em: 2 abr. 2025.
- [149] WALL, K. Complexity of chemical products, plants, processes and control systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 10, p. 1430–1437, 1 out. 2009.
- [150] **Pesquisa - Glossário - Plataforma Lattes - CNPq**. Disponível em: <https://lattes.cnpq.br/web/dgp/glossario;jsessionid=IL8YKzfVLSsUle3x1UIMBuLz.undefined?p_p_id=54_INSTANCE_QoMcDQ9EVoSc&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&_54_INSTANCE_QoMcDQ9EVoSc_struts_action=%2Fwiki_display%2Fview&_54_INSTANCE_QoMcDQ9EVoSc_nodeName=Main&_54_INSTANCE_QoMcDQ9EVoSc_title=Pesquisa>. Acesso em: 2 abr. 2025.
- [151] FRITH, J. T.; LACEY, M. J.; ULISSI, U. **A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries**. **Nature Communications** Nature Research, , 1 dez. 2023.
- [152] ARIGONY, J. M. V. **COMPLEXIDADE E CAPACIDADE TECNOLÓGICA: UMA ANÁLISE NO SETOR METAL MECÂNICO DA INDÚSTRIA DO RIO GRANDE DO SUL**. [s.l: s.n.].
- [153] ZHOU, C. et al. Business Process Complexity Measurement: A Systematic Literature Review. **IEEE Access**, v. 11, p. 47940–47955, 2023.
- [154] NOVAK, S.; EPPINGER, S. D. Sourcing By Design: Product Complexity and the Supply Chain. <https://doi.org/10.1287/mnsc.47.1.189.10662>, v. 47, n. 1, p. 189–204, 1 jan. 2001.
- [155] VIDAL, L. A.; MARLE, F.; BOCQUET, J. C. Measuring project complexity using the Analytic Hierarchy Process. **International Journal of Project Management**, v. 29, n. 6, p. 718–727, ago. 2011.
- [156] **Indústria de Alta-Média Complexidade Tecnológica — Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mdic/pt-br/composicao/sdic/industria-de-alta-media-complexidade-tecnologica>>. Acesso em: 19 out. 2024.
- [157] MOSCON, K. G. **TRATAMENTO DE EFLUENTE GASOSO ÁCIDO DE INDÚSTRIA TÊXTIL AUTOMOTIVA POR NEUTRALIZAÇÃO SEGUIDA DE SISTEMA BIOLÓGICO**. [s.l: s.n.].
- [158] KHALAF, E. M. et al. Effects of sulfur dioxide inhalation on human health: A review. **Reviews on Environmental Health**, v. 39, n. 2, p. 331–337, 1 jun. 2024.
- [159] PROKHOROVA, V. V. et al. Logistics Management as a Tool to Achieve Competitive Advantages of the Enterprise Trade. **International Review of Management and Marketing**, v. 6, n. 6, p. 32–37, 1 jul. 2016.

- [160] **Produtos Perigosos — Agência Nacional de Transportes Terrestres - ANTT.** Disponível em: <<https://www.gov.br/antt/pt-br/assuntos/cargas/produtos-perigosos>>. Acesso em: 5 mar. 2025.
- [161] DSC LUIZ GUILHERME RODRIGUES DE MELLO, E.; MSC ROGÉRIO CALAZANS VERLY COORDENADOR-GERAL ENGº AMARO VENÂNCIO JÚNIOR, E.; RONEY DE MOURA GOMES COORDENADOR SETORIAL ENGº HAGACE ESTEVÃO SILVA DE CASTRO ASSESSOR TÉCNICO ANA LUÍSA FERREIRA LACERDA DESIGNER GRÁFICO VANESSA DE OLIVEIRA PEREIRA, E. DIRETORIA DE PLANEJAMENTO E PESQUISA INSTITUTO DE PESQUISAS EM TRANSPORTES. [s.d.].
- [162] **Trends in electric vehicle batteries – Global EV Outlook 2024 – Analysis - IEA.** Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2024/trends-in-electric-vehicle-batteries>>. Acesso em: 30 mar. 2025.
- [163] **Lithium-ion battery demand forecast for 2030 | McKinsey.** Disponível em: <<https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular>>. Acesso em: 30 mar. 2025.
- [164] **The battery cell component opportunity | McKinsey.** Disponível em: <<https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/the-battery-cell-component-opportunity-in-europe-and-north-america>>. Acesso em: 30 mar. 2025.
- [165] **MSE PRO 10g Sulfur-Carbon Composite Cathode Material For High Performa– MSE Supplies LLC.** Disponível em: <https://www.msesupplies.com/products/mse-pro-10g-sulfur-carbon-composite-cathode-material-for-high-performance-lithium-sulfur-batteries?srltid=AfmBOop5zmRdfEtI96tMiT97wL-0kZ528dDL_tTUnEGIMojESukVGLk3>. Acesso em: 18 mar. 2025.
- [166] **Sulfur-Carbon (S/C) Composite Powder as Li-S Battery Cathode, 10g/bott – MTI Online Store.** Disponível em: <<https://mtixtl.com/products/sulfur-carbon-s-c-composite-powder-as-li-s-battery-cathode-10g-bottle-lib-scc>>. Acesso em: 30 mar. 2025.

APÊNDICE

Apêndice A

Figura A1. Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada para o material CM em atmosfera de nitrogênio.

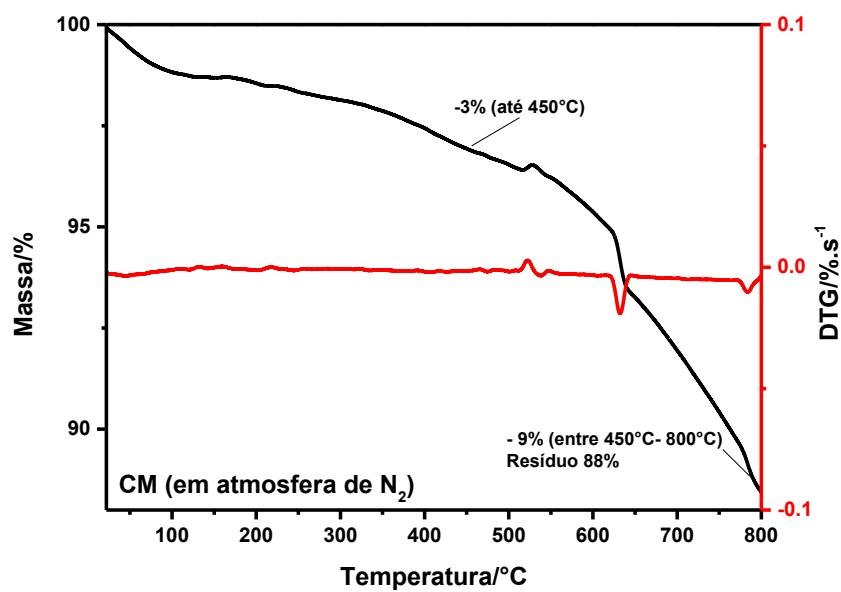


Figura A2. Espectro Raman para o enxofre elementar moído em moinho de alta energia por 15 minutos.

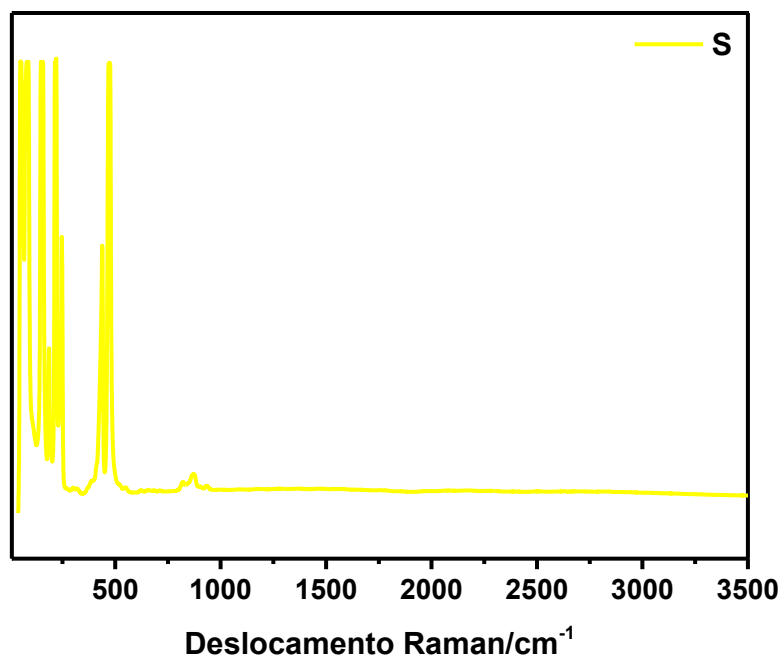


Figura A3. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros os materiais CM50SR1, CM50SR2, CM50SR3 e CM.

