



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL
SUPPORTADOS EM GEOPOLÍMEROS PARA REAÇÃO DE REFORMA
CATALÍTICA A VAPOR DE ETANOL**

FRANCESCA TATIANA ALBINO

Florianópolis
Março/2022

Francesca Tatiana Albino

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL
SUPPORTADOS EM GEOPOLÍMEROS PARA REAÇÃO DE REFORMA
CATALÍTICA A VAPOR DE ETANOL**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Profa. Dra. Daniela Zambelli Mezalira

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Dr. Lisandro Simão

Msc. Rafael Vidal Eleutério

Florianópolis
Março/2022

AGRADECIMENTOS

Todo meu amor e carinho aos meus pais que financiaram e incentivaram a pesquisa desde o momento que foi minha escolha. Aos meus irmãos Anderson e Gian por serem meus portos seguros e por tanta cumplicidade. São inúmeros amigos e colegas que tive o prazer de conviver durante esses anos, mas agradeço principalmente a Pietra que me proporcionou fazer parte desse mundo da pesquisa, ao Vavo, Maísa e Rafuxo que nunca me fizeram desistir, ao Thiago, Thaianne, Patrícia e Diego por terem me proporcionado um quarto e uma conversa nos tempos que não tinha mais onde ficar, a Maria, Vidal, Rafael e Thamyres pela amizade de bancada e de vida principalmente nos tempos pandêmicos. A todos os parceiros de laboratório que convivi durante esses anos, com quem pude contar sempre, seja para um artigo ou uma cerveja: Thaianne, Paula, Vivian, Roberta, Isadora, Isabela, Marcelo, Letícia, Marcela. Todas as amizades que a UFSC me proporcionou e toda vivência que não poderia ter adquirido em qualquer outro lugar que eu estivesse. Agradeço o carinho e amor que tive durante a escrita, principalmente ao Vinicius, Murilo e Carolina. À Camilla, Suzane e Emanuelle, que foram essenciais para a construção desse trabalho e pelo apoio incondicional para que ele ficasse pronto. Minha orientadora na Química, Daniela Z. Mezalira, que precisou acreditar tanto na pesquisa que eu fazia e por todo apoio incondicional. Aos meus professores da Engenharia de Materiais, Dachamir Hotza e Márcio Fredel, pelo apoio e carinho sempre. Ao Lisandro, pela orientação e prontidão em todos os momentos. Aos laboratórios da UFSC que me auxiliaram: PROCER, LINDEN, CERMAT, LCME e LAC. Ao CNPQ pelo fomento a essa pesquisa. Agradeço a todos que apoiam a ciência e a pesquisa, em momentos que enxergamos tanta ignorância e descrença!

RESUMO

A significativa contribuição dos combustíveis fósseis para a degradação ambiental nos processos de geração de energia e o esgotamento das reservas de petróleo tornam necessário encontrar fontes alternativas de energia. Um dos métodos mais promissores para a produção de H_2 é a reforma catalítica a vapor do etanol. O tipo de metal escolhido e sua natureza além do método de preparação do catalisador influenciam na operação da reação de reforma. Sendo um metal de baixo custo e alta disponibilidade, o níquel foi escolhido como catalisador deste trabalho, sendo essa a fase ativa. Para que a catálise aconteça de forma satisfatória, o níquel necessita estar ancorado em um material de suporte. O material escolhido como suporte foi da classe dos geopolímeros, materiais ativados por álcalis que são economicamente viáveis e têm menor impacto ambiental. Nesta pesquisa, o metacaulim foi usado como fonte de aluminossilicato, enquanto o hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio (Na_2SiO_3) foram utilizados como ativadores alcalinos. Para diminuição das bolhas e aumento no tempo de trabalho na obtenção dos suportes, foi utilizado o polietilenoglicol (PEG). Os catalisadores suportados foram produzidos por manufatura aditiva de duas maneiras: incorporação do níquel na formulação dos geopolímeros e impregnação do níquel no suporte após impressão e cura. Os percentuais de nitrato de níquel utilizados nas formulações foram de 5% e 10% variando a cura dos materiais em dois métodos: secagem em estufa e calcinação. Os resultados obtidos foram analisados utilizando as técnicas de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e redução a temperatura programada. Constatou-se que os catalisadores produzidos têm viabilidade para produção de hidrogênio pela reação de reforma a vapor do etanol, sendo que a amostra com 10 m% de nitrato de níquel via impregnação a úmido teve maior atividade catalítica quanto comparada aos outros catalisadores preparados.

Palavras-Chave: Reforma a Vapor do Etanol, Catálise Heterogênea, Níquel, Geopolímeros, Manufatura aditiva.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	REFORMA A VAPOR DO ETANOL	8
2.2	MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS	13
2.3	MANUFATURA ADITIVA	16
3	OBJETIVOS	18
3.1	OBJETIVO GERAL	18
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4	MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1	MATERIAIS	21
4.2	OBTENÇÃO DOS SUPORTES GEOPOLIMÉRICOS	22
4.3	IMPREGNAÇÃO DO NÍQUEL NO SUPORTE	24
4.4	INTRODUÇÃO DO NÍQUEL NA PASTA GEOPOLIMÉRICA	25
4.5	CARACTERIZAÇÕES	25
4.5.1	Difratometria de Raios X (DRX)	26
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
4.5.3	Redução Termoprogramada (TPR)	27
4.6	SEGURANÇA DE LABORATÓRIO	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL	30
5.2	TPR	37
6	CONCLUSÕES	40
7	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica é indispensável em nossa vida cotidiana, porém a maior parte provém de fontes de energia não renováveis. A dependência de combustíveis fósseis tem causado sérios problemas ambientais, sendo a poluição atmosférica e a degradação do solo e água temas amplamente estudados devido ao impacto direto na qualidade de vida da população.

Uma alternativa, que vem sendo utilizada em nosso país, é o uso de biomassa vegetal para produção de álcool e biodiesel, que podem ser usados diretamente em motores à combustão. Além disso, o álcool pode ser utilizado como matéria-prima para obtenção de hidrogênio. Isso é possível através do processo de reforma a vapor, no qual o hidrogênio é obtido através do uso de catalisadores podendo ser posteriormente utilizado em células a combustível, gerando energia elétrica.

O desenvolvimento de sistemas catalíticos ativos, seletivos, mecanicamente e quimicamente estáveis, é um objetivo desejável para a produção eficaz de hidrogênio. Um catalisador que possua essas características é indispensável, além disso com a necessidade de tornar o material o mais sustentável possível, como saída dos problemas ambientais, buscou-se então um material que atendesse a todos esses requisitos. Os catalisadores atualmente produzidos para esses processos utilizam como suporte óxidos de alumínio, zircônio e cordierita, e como fase ativa metais nobres, como Pd e Pt, ou não nobres, como Ni, Co e Fe. O níquel, pelo seu baixo preço quando comparado aos outros metais e alta disponibilidade, seria o metal com maiores vantagens no desenvolvimento de catalisadores.

Os geopolímeros são uma classe de materiais alcali-ativados que demonstram uma escolha economicamente viável para diminuir o impacto ambiental dos catalisadores. Sua matéria prima principal é constituída principalmente por sílica e alumina e eles já vêm sendo empregados como suportes de catalisadores para diferentes fins. Dentre suas características principais está o endurecimento à temperatura ambiente, alta superfície de contato, porosidade intrínseca, estabilidade térmica e química.

Pensando em uma forma sustentável, segura e barata para a obtenção dos catalisadores, além da escolha de um material apropriado, o processo deve se dar da forma mais verde possível. A manufatura aditiva ou impressão 3D, vem sendo usada para substituir outros métodos de produção, principalmente devido a possibilidade de gerar peças com geometrias complexas a partir de um modelo computacional. A

diminuição das etapas e do tempo de produção, ainda o custo reduzido e a menor quantidade de matéria prima utilizadas, quando comparado a outros métodos, torna a impressão 3D uma possibilidade para produção de catalisadores para a geração de hidrogênio.

Levando em consideração os aspectos citados, esse trabalho buscou desenvolver catalisadores que possam ser utilizados na reação de reforma a vapor do etanol, visando a geração de hidrogênio. Sendo assim, suportes catalíticos foram produzidos com materiais geopoliméricos por manufatura aditiva, tendo como fase ativa o níquel, o qual foi incorporado nas formulações geopoliméricas por duas maneiras: via impregnação úmida e durante o processamento de impressão da peça. Essa técnica, pouca explorada na literatura, visa o aumento da atividade catalítica, maior estabilidade e aumento do tempo de vida dos catalisadores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com a crescente necessidade de se encontrar fontes de energia alternativas que tenham como características serem renováveis, sustentáveis, econômicas e seguras, em substituição ao uso de combustíveis fósseis, o hidrogênio foi identificado como um combustível adequado para a produção de energia sustentável (GUERRERO; CASTILLA; COBO, 2014; NI; LEUNG; LEUNG, 2007). A maior parte do hidrogênio produzido mundialmente provém de fontes fósseis. Processos de gaseificação e pirólise são usados quando as matérias-primas são sólidas (carvão e madeira) ou semissólidas (frações de óleos pesados e óleos residuais) (ARMOR, 1999). Já os processos de reforma, que utilizam catalisadores em uma ou mais etapas no processo de conversão, são comumente utilizados quando as fontes de alimentação se encontram na forma gasosa ou líquida (gás natural, hidrocarbonetos, álcoois e até mesmo gasolina) (ROSEN; SCOTT, 1998).

A produção de hidrogênio, a partir da reforma catalítica a vapor do etanol, depende fortemente do catalisador utilizado, precursores, métodos de preparação, suporte catalítico, presença de aditivos e condições de operação (NI; LEUNG; LEUNG, 2007). Para essas reações, os catalisadores de metais nobres apresentam alta atividade e seletividade para a produção de hidrogênio, com baixa formação de coque (SHARMA et al., 2017a). No entanto, os catalisadores de metais nobres têm alto custo. Sendo assim materiais que utilizam metais mais baratos como Fe, Cu, Ni e Co são interessantes para o uso na catálise (DUAN; SENKAN, 2005). Dentre esses metais, o níquel apresenta-se como a melhor escolha para a produção de hidrogênio, pois tem alta atividade para a quebra de ligações C–C e O–H e para hidrogenação, facilitando os átomos de hidrogênio se ligarem e formar o H₂ molecular (NI; LEUNG; LEUNG, 2007).

O níquel (fase ativa), quando suportado em algum material de elevada área superficial e estabilidade térmica e mecânica, se torna ainda mais favorável para que a catálise aconteça. Quando em objetos estruturados, pode ser realizada por impregnação no caso de estruturas microporosas (MEILLE, 2006). Essa impregnação da fase ativa pode ser feita utilizando solução de nitrato do respectivo metal como precursor, sendo mais utilizado o Ni(NO₃)₂·6H₂O, para obtenção do metal de interesse, nesse caso o níquel (BRAGA et al., 2016). Outro método que pode ser

empregado é introduzir o níquel na estrutura do suporte durante o seu processamento, gerando assim um material que não necessitaria de tantas etapas de produção.

O suporte deve manter a fase ativa em contato direto com o composto a ser catalisado. Para isso, necessita ser estável, resistente e ter alta superfície de contato. Um material que tem essas características é a classe dos geopolímeros. São polímeros inorgânicos obtidos pela mistura de um alumino silicato seco com uma solução alcalina e outros constituintes, se necessário. O principal constituinte é o material de origem, este deve ser rico em silício (Si) e alumínio (Al). A solução alcalina é geralmente à base de sódio (hidróxido ou silicato) ou potássio (hidróxido ou silicato) (BURDUHOS NERGIS et al., 2018). O resultado do processo é um nanocompósito que se parece com uma rocha artificial.

O método de preparação dos nanocompósitos influencia as propriedades texturais, como área específica, características estruturais e a atividade, estabilidade e vida útil dos catalisadores (PINTON et al., 2017). Com isso um método onde é possível a geração de um modelo complexo para a produção de catalisadores é necessária, dentre os modos fabricação conhecidos atualmente, a manufatura aditiva, conhecida como impressão 3D, pode ser utilizada. A escolha de um modelo gráfico 3D e um sistema de materiais são suficientes para construir uma peça. Consequentemente, é possível gerar peças com geometrias arbitrárias sem a necessidade de adaptações e com diminuição nas etapas de fabricação. Devido ao tempo de produção razoável, mão de obra menos qualificada, capacidade de construir projetos estruturais complicados e redução das etapas de trabalho, a impressão 3D tem sido considerada uma tecnologia sustentável nos últimos anos (RAZA; ZHONG; KHAN, 2022).

2.1 REFORMA A VAPOR DO ETANOL

A reforma a vapor do etanol oferece uma solução promissora para a produção de hidrogênio neutro, uma vez que se tem o propósito da produção máxima de hidrogênio, além de ter como subproduto a água e o gás carbônico, que é consumido pela cana-de-açúcar durante seu crescimento (MEZALIRA, 2011). Para apoiar a economia sustentável do hidrogênio, é crucial produzi-lo de forma limpa e renovável.

O processo de geração de hidrogênio através da reforma a vapor de álcoois utiliza sobretudo o metanol como matéria prima (LWIN et al., 2000; PEPPEY et al., 1999). As vias de reação e a termodinâmica da reforma a vapor do etanol foram estudadas extensivamente nos últimos anos (BENITO et al., 2005; FRENI; MAGGIO; CAVALLARO, 1996; IOANNIDES, 2001; OGO; SEKINE, 2020; TANIOS; LABAKI, 2022; VAIDYA; RODRIGUES, 2006b). As possíveis vias de reação da reforma a vapor do etanol estão resumidas na Figura 1.

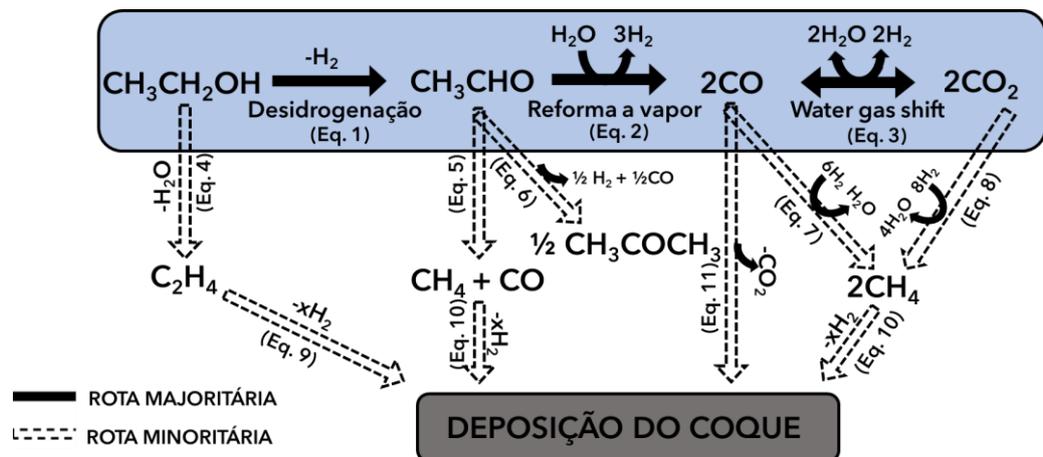
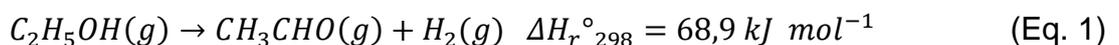


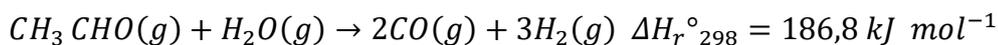
Figura 1 Sistema de reações da reforma a vapor do etanol. Imagem adaptada (OGO; SEKINE, 2020)

A principal via da reação de reforma a vapor do etanol inclui três reações: desidrogenação do etanol (Eq. 1), reforma a vapor do acetaldeído (Eq. 2) e reação de *water gas shift* (Eq. 3) (NI; LEUNG; LEUNG, 2007).

Desidrogenação do etanol:



Reforma a vapor do acetaldeído:



(Eq. 2)

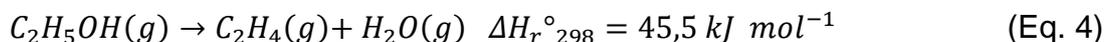
Reação de *water gas shift*



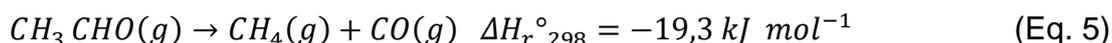
Em temperaturas mais baixas, tem-se a desidrogenação do etanol (Eq. 1), onde acetaldeído e hidrogênio são os principais compostos produzidos. O aumento da temperatura da reação resulta no aumento não apenas da conversão de etanol, mas também da seletividade de hidrogênio e CO_x, visto que com o aumento da temperatura há sucessivas reações do acetaldeído e da reação de *water gas shift*. (HARYANTO et al., 2005; VAIDYA; RODRIGUES, 2006c).

Várias reações laterais indesejáveis também ocorrem na reação de reforma a vapor, como desidratação de etanol (Eq. 4), decomposição de acetaldeído (Eq. 5), formação de acetona (Eq. 6), condensação aldólica e formação de coque.

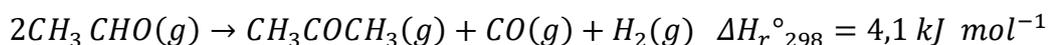
Desidratação do etanol



Decomposição do acetaldeído



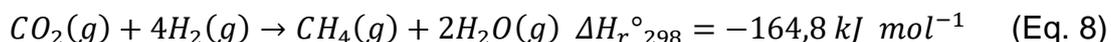
Formação de acetona



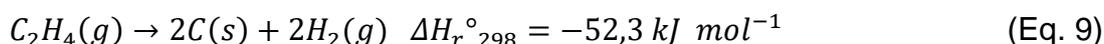
(Eq. 6)

A metanação de CO (Eq. 7) ou CO₂ (Eq. 8) com H₂ é uma reação indesejada que consome hidrogênio. Outras reações indesejadas são aquelas que produzem coque, como decomposição de etileno (Eq. 9), decomposição de metano (Eq. 10) e desproporção de CO (reação de Boudouard; Eq. 11).

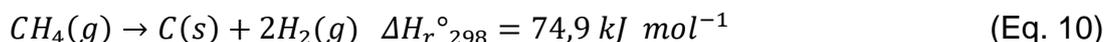
Metanação



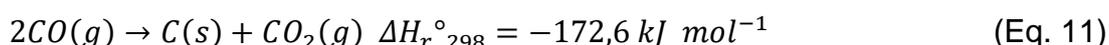
Decomposição do etileno



Decomposição do metano



Desproporção de CO (reação de Boudouard)



Pode-se observar que a produção de hidrogênio envolve um sistema de reações complexo e, portanto, a seletividade ao hidrogênio é afetada por muitas reações laterais indesejáveis (COMAS et al., 2004). Para maximizar a produção de hidrogênio, é crucial garantir um suprimento suficiente de vapor, minimizar a desidratação e decomposição do etanol e suprimir a formação do coque (MATTOS et al., 2012; SHARMA et al., 2017b; ZANCHET et al., 2015).

Nas reações reversíveis mencionadas anteriormente, os catalisadores (composição da fase ativa e composição do suporte) desempenham um papel crucial na reatividade para a conversão completa do etanol, além da temperatura, proporção de reagentes, (URASAKI et al., 2008). Os principais catalisadores utilizados no processo de reforma a vapor podem ser metais nobres como Pd e Pt ou não nobres como Ni, Co e Fe (MARCON, 2014). Os catalisadores à base de níquel têm alta atividade e seletividade, baixo custo e alta disponibilidade, mas a principal desvantagem dessa reação é a rápida desativação dos catalisadores como resultado da deposição de carbono (coque) (BARROSO-QUIROGA; CASTRO-LUNA, 2010; PALM, 2018).

Para catalisadores de Ni, um mecanismo foi proposto como mostrado na Fig. 2 (CONTRERAS et al., 2014; HAN et al., 2016; OGO; SEKINE, 2020).

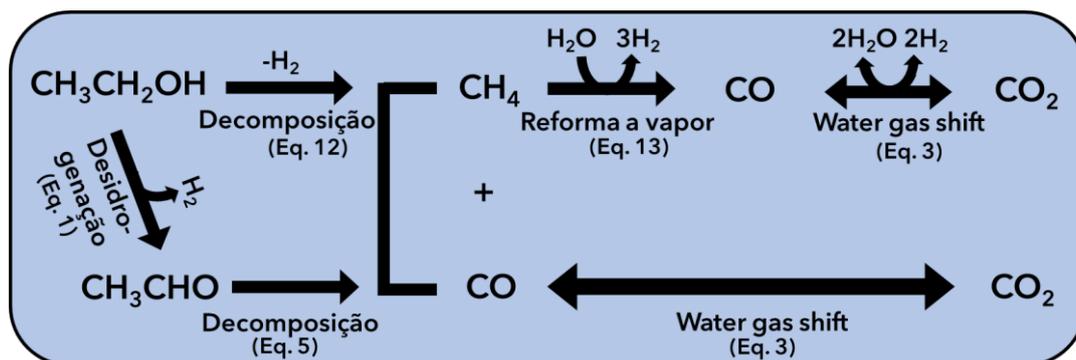
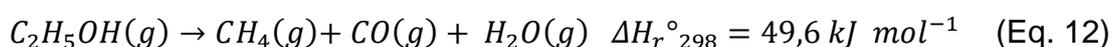


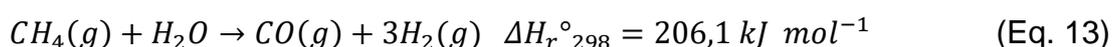
Figura 2 Mecanismo proposto para reação da reforma a vapor do etanol via decomposição do etanol com a subsequente reforma a vapor do metano. Imagem adaptada (OGO; SEKINE, 2020).

Como os catalisadores de Ni são ativos para a cisão da ligação C-C, a decomposição do etanol (Eq. 12) e/ou do acetaldeído (Eq. 5) em metano e CO, ocorre facilmente nos catalisadores de Ni. Em seguida, a reforma a vapor de metano (Eq. 13) e a reação de *water gas shift* (Eq. 7) prosseguem para produzir hidrogênio e CO₂ sobre Ni.

Decomposição do etanol



Reforma a vapor do metano



A capacidade das superfícies sólidas de fazer e quebrar ligações com moléculas é a base para o fenômeno da catálise heterogênea, onde o catalisador se encontra em um estado físico diferente dos seus reagentes e produtos. Muitas reações químicas são catalisadas por superfícies sólidas. Isso inclui a maioria dos processos químicos em grande escala na indústria e uma série de processos de proteção ambiental, como a limpeza dos gases de escapamento de automóveis (FILEZ; RISTANOVIĆ; WECKHUYSSEN, 2018).

Uma superfície sólida tem três funções intimamente acopladas quando funciona como um catalisador para uma reação química. Primeiro, adsorve os reagentes e cliva as ligações necessárias. Em seguida, mantém os reagentes em estreita proximidade para que eles possam reagir e, finalmente, a superfície permite

que os produtos sejam desorvidos de volta para a fase circundante (SCHLÖGL, 2015). Na etapa de adsorção química, há uma troca de ligações química com o sítio ativo, fazendo com que ligações específicas sejam ativadas, essas espécies podem formar um complexo ativado que serve como precursor dos produtos de reação (MEZALIRA, 2011). Quando todos os elétrons da reação estão rearranjados, os produtos que se encontram na superfície sólida se deslocam, liberando novamente os sítios do catalisador para adsorção dos reagentes, essa é a última etapa do processo catalítico.

Diferentes condições de preparação do catalisador podem resultar na variação da atividade catalítica: área de superfície, tamanho de partícula, dispersão da fase ativa, pureza e interação catalisador-suporte. Técnicas distintas de preparação do catalisador, como micro emulsão reversa (LIU et al., 2008) e decomposição solvotérmica (WANNABORWORN; PRASERTHDAM; JONGSOMJIT, 2015), vêm sendo estudadas para um aumento da atividade catalítica e maior contato entre o suporte e o metal ativo.

Além disso, os suportes desempenham papéis importantes na reforma a vapor do etanol, visto que ajudam na dispersão do catalisador, aumentando o número de átomos metálicos superficiais e podendo aumentar a sua atividade por meio de interações metal-suporte (SMSI) (VAIDYA; RODRIGUES, 2006a). O controle do efeito SMSI é de grande importância na catálise, (DE LA PEÑA O'SHEA et al., 2011; VALDEN; LAI; GOODMAN, 1998) na qual o SMSI controla a seletividade para os diferentes produtos pela formação de sítios deficientes de elétrons do metal/interface de suporte (GANDÍA; MONTES, 1994). O efeito SMSI pode ser atribuído à migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica. O fenômeno ainda é discutido na literatura, mas a presença desse efeito pode alterar as propriedades do catalisador por dois motivos: o efeito geométrico e o efeito eletrônico.

O efeito geométrico afeta as atividades catalíticas de acordo com a decoração da superfície (UCHIJIMA, 1996), já o efeito eletrônico envolve a transferência de elétrons dos óxidos reduzidos para o metal, alterando assim a energia de adsorção das moléculas hidrocarbônicas (HALLER; RESASCO, 1989). Por essa razão, a escolha do suporte e seu modo de preparação é essencial para o bom desempenho dos catalisadores.

Cerâmicas porosas apresentam potencial atrativo como suporte catalítico por sua alta estabilidade química, térmica e mecânica, baixa densidade, excelente

confiabilidade e fácil customização de microcanais de diversos formatos (GUO et al., 2021a). Um dos materiais cerâmicos mais estudados como suporte para catalisadores é a alumina, devido ao efeito geométrico e à sua elevada área superficial, permitindo obter maior dispersão da fase ativa, além de ser estável a temperaturas elevadas e relativamente barata (PALM, 2018; POMPEO et al., 2005; SOUZA; ARANDA; SCHMAL, 2001). Além da alumina, também se destacam os óxidos de zircônio (DAHDAH et al., 2020; REZAEI et al., 2008; SOUZA et al., 2004), por possuírem uma estrutura mesoporosa e até mesmo uma área de superfície elevada. Pode-se citar também, entre outros materiais cerâmicos estudados: carbeto de silício (GUO et al., 2021a; LEROI et al., 2004), óxido de cério (HE et al., 2012; YU et al., 2014), MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) (FASANYA et al., 2021; GAO et al., 2021) que apresentam atividade catalítica.

Um ponto comum entre os materiais cerâmicos estudados é que passam, normalmente, por tratamento térmico de sinterização a altas temperaturas para adquirir resistência mecânica. Um material cerâmico que diminua a quantidade de etapas e de energia na sua produção, principalmente a etapa de queima, e possua estabilidade térmica, grande superfície de contato e resistência mecânica, seria um suporte ideal, além de garantir a sustentabilidade de todo o processo a ser seguido (DE ROSSI et al., 2018). Nesses quesitos, os geopolímeros tornam-se materiais interessantes para uso como catalisadores alternativos (BAI; COLOMBO, 2018) e são discutidos no tópico subsequente.

2.2 MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS

Um geopolímero é definido como um alumino silicato sólido e estável, formado por ativação alcalina e em temperatura ambiente (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Os materiais referidos como 'geopolímeros' também foram descritos na literatura como 'polímeros minerais', 'polímeros inorgânicos', 'vidros de polímeros inorgânicos', 'cerâmicas ligadas por álcalis', 'cinzas alcalinas', 'cimentos de solo', 'hidro cerâmica' e uma variedade de outros nomes (BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; RAHIER; VAN MELE; WASTIELS, 1996; ROSTAMI; BRENDLEY, 2003). Esses materiais são um subconjunto da classe mais ampla de ligantes ativados por álcalis ou materiais álcali-ativados (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006), que também inclui

materiais formados por carbonatos ou ativação de escórias metalúrgicas ricas em cálcio, originando outros produtos tais como silicato de cálcio hidratado.

A característica intrínseca de um geopolímero é que a fase de ligação compreende um gel de alumínio silicato alcalino, com alumínio e silício ligados em uma estrutura de gel tetraédrica, sendo relativamente resistente à dissolução em água (MACKENZIE, 2004). Esse conjunto de Si–O–Al e ativador alcalino normalmente está ligado alternadamente por oxigênios na presença de íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} , NH_4^+ , H_3O^+). Esses íons positivos possuem a finalidade de balancear a carga negativa do Al^{+3} na quarta coordenação (DAVIDOVITS, 1989; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

Várias tentativas foram realizadas para desenhar esquematicamente a estrutura tridimensional dos geopolímeros (LOLLI et al., 2018; LYNGDOH et al., 2019; ROWLES et al., 2007; XU et al., 2021; ZHANG et al., 2018); tais esforços quase certamente estão repletos de dificuldades devido à desordem inerente ao geopolímero e à dificuldade de representar, com precisão, uma estrutura tridimensional em duas dimensões. A imagem apresentada por Lolli *et al.* (2018) (LOLLI et al., 2018) é provavelmente a mais útil e recente disponível.

Considerando os diferentes níveis de desordem, três tipos de estrutura foram construídos: uma estrutura totalmente cristalina, uma estrutura totalmente amorfa e uma estrutura cristalina defeituosa. O ponto de partida, visto na Figura 3, foi construir uma estrutura de linha de base contendo apenas átomos de Si e O (LOLLI et al., 2018).

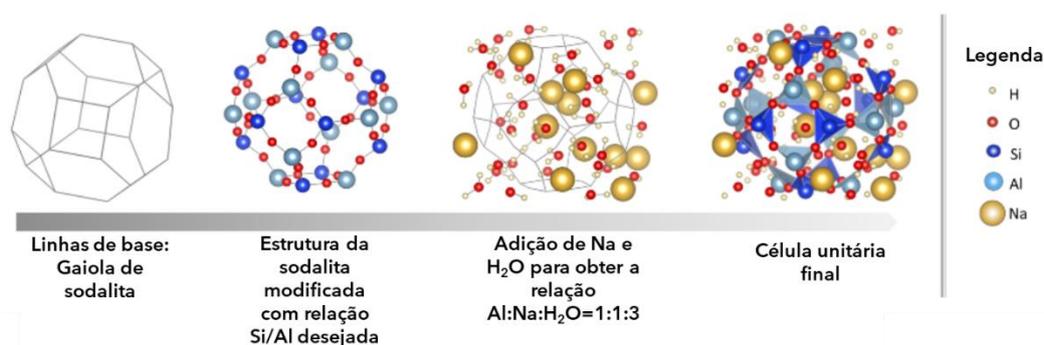
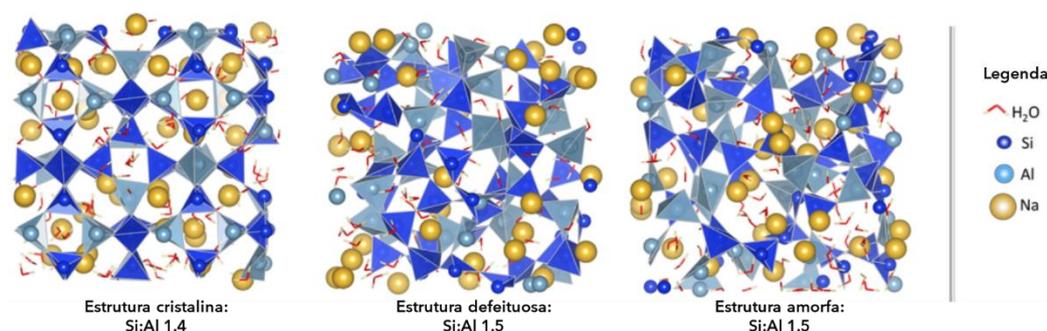


Figura 3 Esquema simplificado da construção do processo da estrutura cristalina. Adaptado de (LOLLI et al., 2018)

Para converter as estruturas somente de Si-O em estruturas cristalinas, amorfas e defeituosas, os átomos de Si são substituídos por átomos de Al e Na, e as moléculas de água são colocadas em posições inicialmente aleatórias. A Figura 4 mostra as estruturas equilibradas com razões molares Si-Al semelhantes e com a organização dos tetraedros destacada (LOLLI et al., 2018).



*Figura 4 Estruturas com Si-Al = 1,4-1,5 e diferentes graus de desordem.
Imagem adaptada (LOLLI et al., 2018)*

A principal área de aplicação da tecnologia de geopolímeros está atualmente no desenvolvimento de materiais de construção civil com redução de CO₂ na sua produção, sendo uma alternativa mais sustentável quando comparado aos tradicionais cimentos Portland (GHADIR; RANJBAR, 2018; SINGH; MIDDENDORF, 2020). As propriedades dos geopolímeros podem ser bastante sensíveis às variáveis composicionais e de processamento.

Estudos sobre os materiais geopoliméricos analisaram aplicações além daquelas que requerem apenas resistência mecânica, baseando-se em outras características, tais como capacidade de troca iônica, porosidade e potencial de adsorção (ROGERS; MACKENZIE; TROMPETTER, 2017). Geopolímeros baseados em metacaulim têm sido usados como adsorventes para separar o amônio (NH₄) de águas residuais (LUUKKONEN et al., 2017). Da mesma forma, geopolímeros têm sido usados para reter metais em unidades de tratamento de água (WAIJAREAN et al., 2017) e considerados para imobilizar resíduos nucleares de nível baixo e intermediário (VANCE; PERERA, 2009). Outras aplicações que utilizam a estrutura porosa dos geopolímeros incluem o uso como biomateriais para restauração óssea e como substrato de liberação de fármacos (JÄMSTORP et al., 2010).

Além da alta área de superfície específica e da presença de fortes sítios alcalinos para a ação catalítica, os geopolímeros também apresentam boa trabalhabilidade como pastas aquosas e possuem propriedades cimentícias, ou seja, podem se consolidar à temperatura ambiente, possibilitando sua conformação por métodos baseados em manufatura aditiva (INNOCENTINI et al., 2019).

2.3 MANUFATURA ADITIVA

A manufatura aditiva (MA) ou impressão 3D é uma das tecnologias de fabricação automatizada que tem tido grande crescimento, com a capacidade de ir diretamente de modelos CAD para componentes acabados. Nesse modelo de fabricação, peças tridimensionais de geometrias arbitrariamente complexas são construídas camada a camada (PHAM; GAULT, 1998). No processo de impressão 3D as peças são feitas por acúmulo de camadas moldadas em um plano (x-y) bidimensional de forma precisa. A terceira dimensão (z) ocorre por causa de camadas únicas sendo montadas umas sobre as outras, mas não como uma coordenada z contínua (WOHLERS, 2017).

Esse processo consiste de quatro etapas: design do modelo, fatiamento, impressão e pós-tratamento. O design desejado é transformado em dados que são divididos em várias camadas finas por meio de um processo de fatiamento. Os dados transformados são transmitidos para uma impressora 3D, e um corpo tridimensional é criado através do processo de empilhamento de materiais camada por camada (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010). O pós-tratamento da peça moldada pode-se dar por limpeza, polimento e/ou tratamento térmico.

O tempo do processo de MA varia muito dependendo da configuração, como: a espessura da camada, velocidade e pressão de saída do material, altura da peça final, espessura do bico injetor e complexidade do design escolhido (JANG; PARK; CHANG-JUN BAE, 2020). Apesar de o processo ser relativamente rápido quando comparado a outros modos de manufatura.

O material é alimentado tipicamente no processo na forma de pó/granulado, pasta ou suspensão, ou seja, está em um estado otimizado para o processo de deposição de camadas (ZOCCA et al., 2015). No próprio processo de fabricação, é então usado para construir o objeto projetado e é simultaneamente transferido para um estado que possui suas propriedades físicas finais, ou, pelo menos, uma

resistência mecânica suficiente para transferir o objeto construído para etapas de processamento posteriores (BEN REDWOOD, 2020; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

As últimas tendências de materiais sustentáveis e tecnologias sustentáveis tornam a impressão 3D de geopolímeros uma tecnologia promissora no setor industrial e de pesquisa. Embora ainda haja alguns desafios a serem superados na manufatura deste tipo de material, principalmente quanto a trabalhabilidade.

A trabalhabilidade é a facilidade de transporte do material da seringa até o bico da impressora, á que o comportamento do material dependente do tempo, a variação nas suas propriedades pode levar a segregação ou entupimento no bico de processamento. A segregação da pasta causa bloqueios na impressão, principalmente devido à distribuição inadequada do tamanho das partículas e à alta relação água/ligante. O entupimento é ocasionado pelo endurecimento do material na seringa de impressão, visto que o geopolímero tem cura em temperatura ambiente.

A otimização dos parâmetros citados é necessária para obter uma capacidade de construção superior, para isso pode ser necessário o uso de aditivos na pasta de geopolímeros. Devido à falta de um molde é indispensável uma alta capacidade de retenção da forma, que é obtida pela coesão interna entre o agregado e a pasta, e uma alta tensão de escoamento estático para suportar a carga da camada subsequente (TAY; QIAN; TAN, 2019).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar catalisadores para reforma a vapor de etanol suportados em materiais geopoliméricos fabricados por manufatura aditiva, tendo como fase ativa o níquel e utilizando diferentes técnicas para a introdução do metal no suporte.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Ajustar formulações geopoliméricas buscando obter propriedades adequadas para uso na manufatura aditiva;
- Preparar suportes geopoliméricos com diferentes geometrias a fim de se obter uma maior área de contato;
- Utilizar técnicas distintas para a introdução do níquel no suporte;
- Caracterizar os catalisadores obtidos, utilizando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e redução termoprogramada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores estudados são formados por duas partes: suporte e fase ativa. Para que a fase ativa esteja ao encontro do substrato que haverá a catálise, o suporte deve ter área de superfície elevada.

O primeiro ponto importante é que a fase ativa precisa estar acessível para que ocorra a reação. Assim, uma das formas para inserir o metal sobre o suporte é o método de impregnação, que se dá em três etapas. Como primeiro passo, é realizado o contato do suporte com a solução aquosa de nitrato de níquel por certo período, até uma completa homogeneização. Na segunda etapa, faz-se a secagem do sistema para a remoção dos solventes e, por último, a ativação do catalisador através da calcinação.

Outra metodologia utilizada para inserir a fase ativa, nesse caso o níquel, é durante a preparação e manufatura do suporte. A inclusão de tais componentes pode efetuar uma série de benefícios práticos para o comportamento de um catalisador, diminuir uma série de etapas subsequentes e riscos de comprometimento da estrutura do suporte.

As amostras preparadas nesse trabalho foram separadas em 3 grupos: geopolímero sem níquel, níquel incorporado ao suporte durante a preparação do geopolímero e níquel adicionado via impregnação úmida. Esses materiais estão identificadas conforme a nomenclatura descrita na Tabela 1. As amostras não contendo níquel foram confeccionadas apenas para comparação das análises as quais os catalisadores foram submetidos, sendo que essas amostras são feitas apenas do suporte geopolimérico descrito na Seção 4.1.2.

N°	Nomenclatura	Descrição	
1	Ni0-0	Amostra não contendo níquel, seca em estufa 80 °C por 2 h	SEM NI
2	Ni0-700	Amostra não contendo níquel, calcinada a 700 °C por 4 h	
3	Ni5-0	Amostra com 5% de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, seca em estufa 80 °C por 2 h	INCORPORADO NO SUPORTE
4	Ni5-700	Amostra com 5% de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, calcinada a 700 °C por 4 h	
5	Ni10-0	Amostra com 10% de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, seca em estufa 80 °C por 2 h	
6	Ni10-700	Amostra com 5% de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, calcinada a 700 °C por 4 h	
7	Ni5-0-I	Amostra com 5% de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, seca em estufa 80 °C por 2 h	IMPREGNADO
8	Ni5-700-I	Amostra com 5% de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, calcinada a 700 °C por 4 h	
9	Ni10-0-I	Amostra com 10% de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, seca em estufa 80 °C por 2 h	
10	Ni10-700-I	Amostra com 5% de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, calcinada a 700 °C por 4 h	

Tabela 1 Nomenclatura das amostras.

Um resumo dos procedimentos experimentais do presente trabalho está resumido no fluxograma apresentado na Figura 5. As etapas foram realizadas no Laboratório de Processamento Cerâmico (ProCer – EQA – UFSC) e Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT - EMC – UFSC).

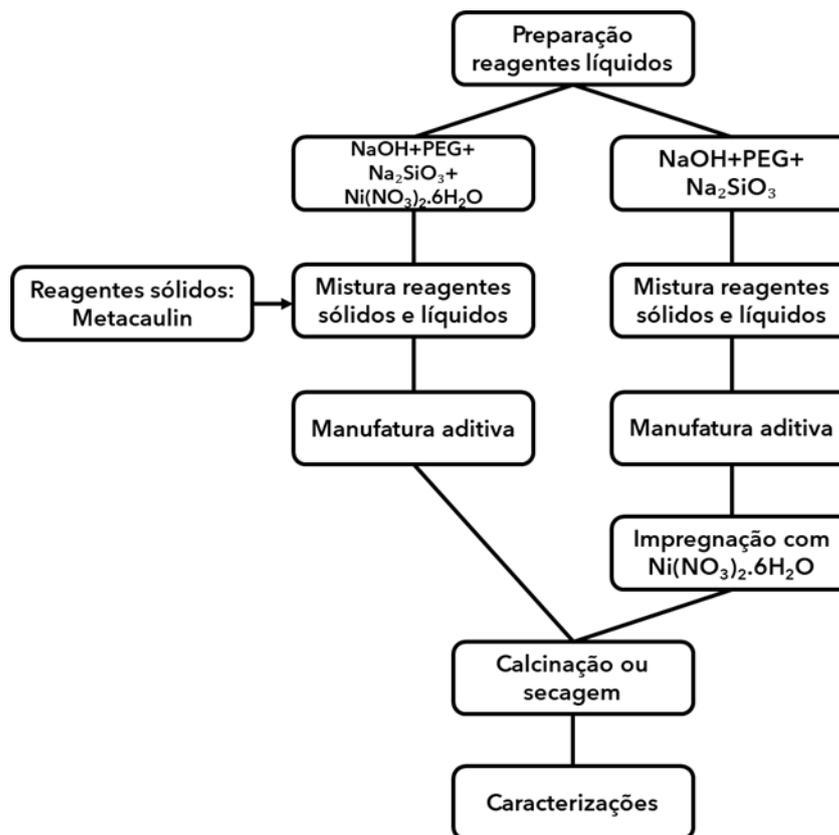


Figura 5 Esquema dos procedimentos experimentais.

Em suma, o trabalho apresenta diferentes técnicas para obtenção de suportes de catalisadores geopoliméricos para a reforma a vapor do etanol, fabricados por impressão 3D, utilizando o nitrato de níquel como precursor do metal.

4.1 MATERIAIS

Metacaulim de dois fornecedores foram utilizados como fonte de sílica e alumina. HP Ultra (Metacaulim do Brasil) e Imerys (Imerys SA) foram nomeados como MK-B e MK-I, respectivamente. Dentre os materiais comerciais utilizados nesse trabalho estão as fontes de ativação alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) (Neon Comercial, 99%) e silicato de sódio (Na₂SiO₃, Neon Comercial, 99%). Polietilenoglicol (PEG-400, Neon Comercial, 98 %) foi utilizado como aditivo na manufatura aditiva para diminuição das bolhas e aumento no tempo de trabalho na impressão dos suportes. Solução de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) (Neon Comercial, 99%) foi utilizada como precursor do metal para a fase ativa.

4.2 OBTENÇÃO DOS SUPORTES GEOPOLIMÉRICOS

Os suportes foram produzidos utilizando uma pasta geopolimérica. Foram ajustadas as formulações (Tabela 2) da pasta de forma a se obter geopolímeros de reologia adequada para impressão e resistência mecânica suficiente para a aplicação na catálise. Em quantidades mássicas, podemos dizer que em uma pasta com massa máxima que pode ser colocada na seringa de impressão de 55 cm³: 60 g de metacaulim, 50g de ativadores alcalinos (NaOH/Silicato de sódio = 1) e 3,3 g de PEG-400 (3% de 110 g) são utilizados.

Reagentes	Massa (g)
Metacaulim do Brasil (MK-B)	30
Metacaulim Imerys (MK-I)	30
Silicato de sódio	29
Hidróxido de sódio	21
Polietilenoglicol	3,3

Tabela 2 Massa dos reagentes para a produção da pasta de geopolímero.

Os tamanhos médios de partículas de MK-B e MK-I são 2,12 e 1,37 µm, respectivamente e sua composição química está contida na Tabela 3.

Óxidos	MK-B	MK-I
SiO ₂	56,12	52,84
Al ₂ O ₃	36,00	43,31
Fe ₂ O ₃	2,27	0,85
TiO ₂	1,64	1,13
K ₂ O	1,62	0,04
ZrO ₂	0,07	0,02
Outros óxidos	2,28	1,81

Tabela 3 Composição química (FRX, m.%) de MK-B e MK-I

A mistura se faz em diferentes etapas: 1 – Em um béquer é adicionado os reagentes líquidos: solução 10 mol L⁻¹ de NaOH, silicato de sódio (Na₂SiO₃) e polietilenoglicol (PEG). A mistura é deixada sob agitação magnética durante 30 minutos até completa homogeneização de todos os reagentes; 2 – Após prévia secagem do metacaulim em estufa por 12 h a uma temperatura de 100 °C o material é transferido para um béquer; 3 – A mistura contendo o ativador alcalino é derramada sobre o metacaulim e então utilizando um misturador mecânico (IKA – modelo RW20 – hélice com 4 lâminas) a pasta é formada após 6 minutos de agitação a ~500 RPM.

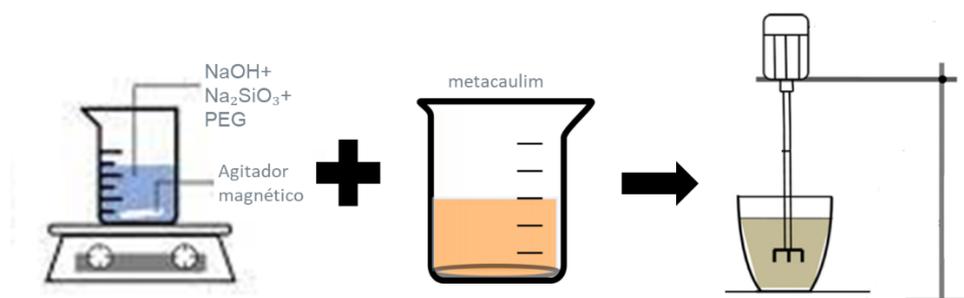


Figura 6 Método de preparação da pasta geopolimérica a ser inserida na seringa de impressão.

Após a mistura, a massa é colocada na seringa de impressão para ser processada com manufatura aditiva. A impressão 3D possibilita projetar diferentes designs buscando uma maior porosidade e área de superfície específica. Para a impressão dos geopolímeros, a impressora utilizada é de modelo Dura Printer E-03, com injeção pneumática. Os projetos são inicialmente elaborados no software Solidworks2017 e convertidos em arquivo compatível com a impressora (formato STL). Um segundo software (Slic3r) é utilizado para fatiar o desenho em linhas paralelas, de modo a obter os contornos de cada camada de material e o caminho (coordenadas) de impressão. A impressão 3D possibilita projetar diferentes designs buscando uma maior porosidade e área de superfície específica. Nessa etapa também é determinado os parâmetros de impressão: i) Altura: até 110 mm; ii) Espessura da camada: até 3 mm; iii) Bicos da impressora: 0,8 mm; iv) Velocidade: até 120 mm/s; e v) Temperatura da mesa de impressão: 25 °C. A figura 7 mostra o suporte logo após a impressão com o design escolhido.



Figura 7 Suporte geopolimérico impresso por manufatura 3D.

A cura é realizada em temperatura ambiente durante 7 dias e após esse tempo as peças são deixadas em água destilada por 21 dias, fazendo a troca da água a cada dois dias, esse procedimento é feito para retirar o sódio excedente nos suportes que pode de alguma maneira atrapalhar a impregnação. Condutividade elétrica e pH constante foram os parâmetros utilizados para avaliar o fim da lavagem.

4.3 IMPREGNAÇÃO DO NÍQUEL NO SUPORTE

O suporte geopolimérico é constituído de material sólido contendo uma alta porcentagem de poros e grande superfície de contato. Para a impregnação do níquel os suportes secos foram pesados e foi utilizado porcentagens mássicas diferentes 5% e 10% em peso de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A partir das massas encontradas, o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 50 mL de água destilada. Em seguida, o suporte foi mergulhado na solução contendo nitrato de níquel hexahidratado e água por cerca de 8 horas, a uma temperatura de trabalho de 100 °C sob agitação. Após completa evaporação da água o catalisador foi retirado e parte seguiu para secagem em estufa a 80 °C por 2 horas e outra porção passou por calcinação a 700 °C por 4 horas. Dois tipos de testes foram feitos para avaliar a interferência da calcinação na quantidade de níquel final do catalisador: 1- amostras passaram apenas por estufa (Callmex – modelo Q317M-22),

por 2 h, em uma temperatura de 80 °C; 2- amostras foram calcinadas em forno do tipo Mufla (Jung – modelo 0612) a uma temperatura de 700 °C por 4 h.

4.4 INTRODUÇÃO DO NÍQUEL NA PASTA GEOPOLIMÉRICA

Para o processo de introdução da fase ativa na pasta geopolimérica do material, é feita uma mistura física entre a pasta de geopolímero e o níquel (fase ativa). Esse método se deu pela inserção do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na etapa de mistura dos reagentes líquidos. Em um mesmo béquer, são adicionados os reagentes líquidos: NaOH (10 M), o silicato de sódio (Na_2SiO_3) e o polietilenoglicol (PEG). Após 30 minutos sob agitação magnética, a solução contendo os reagentes líquidos está homogênea e o nitrato de níquel sólido é adicionado ficando sob agitação por mais 20 minutos. A continuidade do processo se dá da mesma forma que a fabricação do suporte, os reagentes líquidos são derramados sobre o metacaulim e a pasta geopolimérica é formada em misturador mecânico a ~500RPM por 6 minutos.

A pasta de geopolímero contendo nitrato de níquel é transferida para a seringa para ser feita a impressão 3D dos catalisadores. Assim, os precursores do metal entram na massa do geopolímero antes mesmo da manufatura e a peça impressa não necessita passar pelo processo de impregnação por via úmida.

A cura é realizada em temperatura ambiente durante 7 dias e após esse tempo as peças são deixadas em água destilada por 21 dias, fazendo a troca da água a cada dois dias, esse procedimento é feito para retirar o sódio excedente.

Para avaliação da interferência da calcinação nos catalisadores, foram feitos dois tipos de testes, assim como os catalisadores que passaram por impregnação por via úmida: 1- amostras passaram apenas por estufa, por 2 h, em uma temperatura de 80 °C; 2- amostras foram calcinadas em forno do tipo Mufla (Jung – modelo 0612) a uma temperatura de 700 °C por 4 h.

4.5 CARACTERIZAÇÕES

Nos estudos de catalisadores para a reforma a vapor do etanol, a caracterização dos materiais e quantificação da fase ativa é essencial para viabilidade dos materiais quanto ao efeito no meio reacional. A composição, estrutura química e física, são atributos do material que influenciam na atividade catalítica.

Assim o uso de diferentes técnicas de caracterização justifica-se para análise dos catalisadores preparados.

4.5.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A análise de Difração de Raios X (DRX) é uma técnica usada na ciência dos materiais para determinar a composição e estrutura cristalográfica de um material, funciona irradiando um material com raios X incidentes e, em seguida, medindo as intensidades e ângulos de espalhamento dos raios X que saem do material.

O uso primário da análise de DRX é a identificação de materiais com base em seu padrão de difração. Além da identificação de fase, também pode fornecer informações sobre como a estrutura real se desvia da ideal, devido a tensões internas e defeitos. Em materiais cristalinos, os átomos estão dispostos de maneira regular, sistemática e repetitiva em todo o cristal em todas as três dimensões do espaço. Devido ao fato de os átomos conterem elétrons capazes de absorver e reemitir radiação eletromagnética em direções não necessariamente iguais à direção incidente, os átomos podem atuar como espalhadores de luz. A interferência da luz espalhada leva aos fenômenos gerais de difração (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2018).

As estruturas cristalinas dos óxidos metálicos foram determinadas via difratometria de raios X de pós no equipamento Rigaku MiniFlex600 DRX (Laboratório Linden – UFSC). Os catalisadores foram moídos finamente em almofariz de ágata, peneirados em peneira granulométrica da marca Retsch com malha de 125 μm e transferidos para um tubo Eppendorf de 2 mL para subsequente análise.

As amostras sob forma de pó foram colocadas em um porta amostra de alumínio e compactadas. Nos ensaios foram usados tubo de cobre Cu-K α , comprimento de onda $\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$, no intervalo de 2θ entre 10 e 100°, com uma velocidade de varredura de $0,01^\circ \text{ s}^{-1}$.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura produz imagens de uma amostra digitalizando a superfície com um feixe de elétrons focado e é utilizado principalmente para análise da morfologia dos materiais. Com esse ensaio é possível identificar também a composição química das amostras via EDS, quando utilizado um detector específico.

Para essa análise os catalisadores foram quebrados de forma aleatória em almofariz de ágata, pequenos pedaços de ~3 mm foram fixados no porta-mostra do equipamento com fita dupla face. Nestas amostras não houve a necessidade de recobrimento com ouro.

As imagens foram realizadas no equipamento MEV Hitachi TM3030 (CERMAT – EMC – UFSC) e JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope (LCME – UFSC), operado à baixo vácuo com operação de voltagem de 5 KeV e filamento de tungstênio. O aumento foi de 30x, 150x, 200x e 400x. Análises complementares foram realizadas via EDS, equipamento acoplado a câmara de vácuo do MEV que detecta a energia associada a cada elétron e identificando a composição química. A magnitude escolhida para a análise foi de 100 μm .

4.5.3 Redução Termoprogramada (TPR)

A Redução Termoprogramada (TPR) faz parte de um conjunto de técnicas conhecidas como termoanalíticas. A análise é feita para caracterização da estrutura interna e superficial do material, apresentando vantagens como método para a apresentar o poder de redução de um catalisador.

Um fator importante no projeto e uso do catalisador é a facilidade de redução do óxido metálico e o TPR é uma medida direta disso. Muitos catalisadores heterogêneos são usados como metal de valência zero, mas começam a vida como o óxido. Uma mistura de gás redutor, 2-5% de H_2 em N_2 , fluindo sobre o óxido, causará redução em algum ponto à medida que a temperatura for aumentada usando uma rampa de aquecimento linear. O sinal causado pelo consumo de hidrogênio representa a velocidade da reação e passa por um máximo a uma temperatura que é característica tanto do óxido quanto da taxa de aquecimento (HO; CHOU, 1995).

As análises foram realizadas no Laboratório de Combustão e Catálise Aplicada – UFSC Joinville, no equipamento ChemBET com BET, pulse titration, TPD,

TPR, TPO (Quantachrome), sob as condições: temperatura da rampa de até 1100 °C e vazão de gases de 75 mL min⁻¹ (95% N₂ e 5% H₂).

Quantidades maiores de umidade geradas pela redução de óxidos em massa podem ser retidas antes de chegar ao detector para deixar um sinal limpo baseado apenas na mudança na concentração de hidrogênio. As amostras passaram por retirada de gases em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 75 mL min⁻¹ durante 3 h e temperatura de 300 °C.

4.6 SEGURANÇA DE LABORATÓRIO

Os laboratórios são partes essenciais nas instituições de ensino e pesquisa, contudo oferecem grande variedade de riscos pela presença de substâncias neles manuseadas e tipos de equipamentos operados que podem implicar em vários acidentes do tipo intoxicações, envenenamentos, queimaduras térmicas e químicas, dentre outras. Muitos acidentes podem ser controlados pelo uso de equipamentos de proteção coletiva e Individual e pelo planejamento do uso do laboratório. O uso de equipamentos de proteção individual como: calças compridas, sapato fechado, guarda-pó de algodão e mangas compridas, óculos e principalmente no atual momento de pandemia, máscaras de proteção do tipo PFF2. Os laboratórios e prédios onde foram conduzidos os trabalhos contam com manual de boas práticas de laboratório além de todos os equipamentos necessários caso algum acidente aconteça.

Alguns materiais utilizados durante a pesquisa são ditos como substâncias corrosivas, pois podem causar destruição visível ou alteração irreversível em tecidos vivos ou em materiais inorgânicos, pela ação química no local de contato. Como exemplos dessas substâncias temos a base que servirá como ativador alcalino NaOH.

O níquel que foi empregado como fase ativa pode irritar o sistema respiratório e causar pneumonite. Sendo assim, sua manipulação deve ser feita sempre com exaustão em capela. Além disso a exposição ao níquel e seus compostos pode resultar no desenvolvimento de uma dermatite conhecida como “coceira de níquel” em indivíduos sensibilizados, faz-se a necessidade então de uso de luvas para manuseio dos compostos contendo a fase ativa.

O descarte adequado de todo o material utilizado se faz necessário, principalmente aos compostos já mencionados acima devido a sua periculosidade.

Assim, o laboratório conta com equipe que fornece o material adequado para o depósito e posteriormente envio para a equipe de Gestão Ambiental da UFSC, que faz o controle de resíduos e descarte. Os resíduos que são passíveis de destruição/neutralização no próprio laboratório, para posterior descarte na pia, não foram acumulados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores de níquel suportados em geopolímeros foram caracterizados a fim de determinar suas propriedades físico-químicas e auxiliar na compreensão quanto ao poder catalítico para reforma de etanol.

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

Os materiais usados como fonte de aluminossilicatos, Metacaulim do Brasil (MK-B) e Metacaulim Imerys (MK-I) foram analisados por difração de raios X, Figura 8.

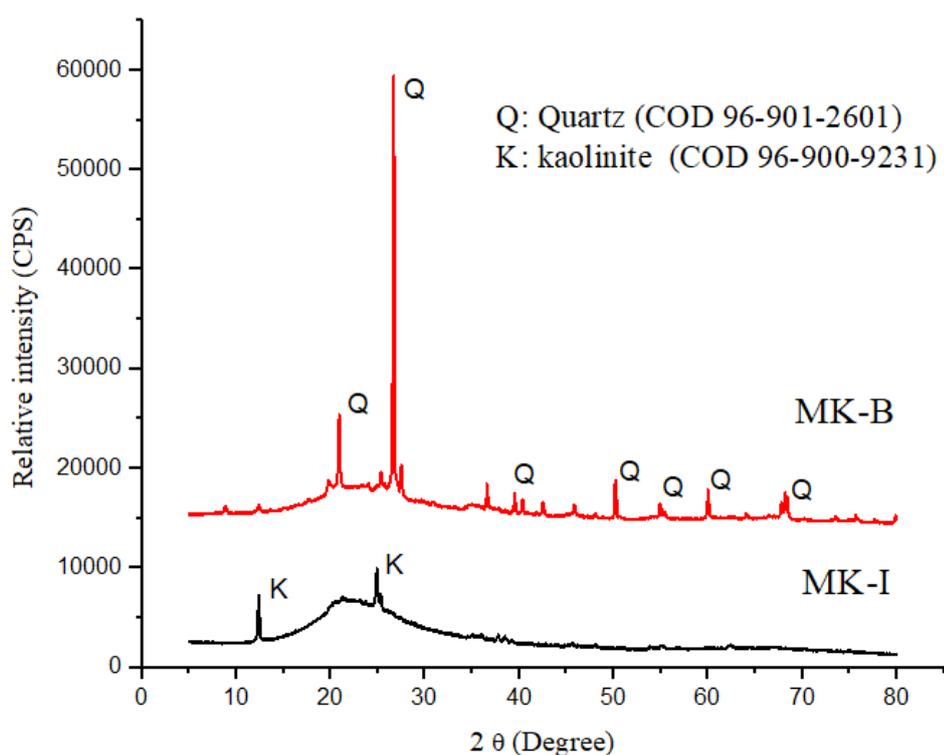


Figura 8 DRX das amostras de Metacaulim, (MK-B e MK-I) com destaque as áreas de quartzo e caulinita.

Os suportes não contendo níquel e os catalisadores foram analisados via DRX, Figura 9.

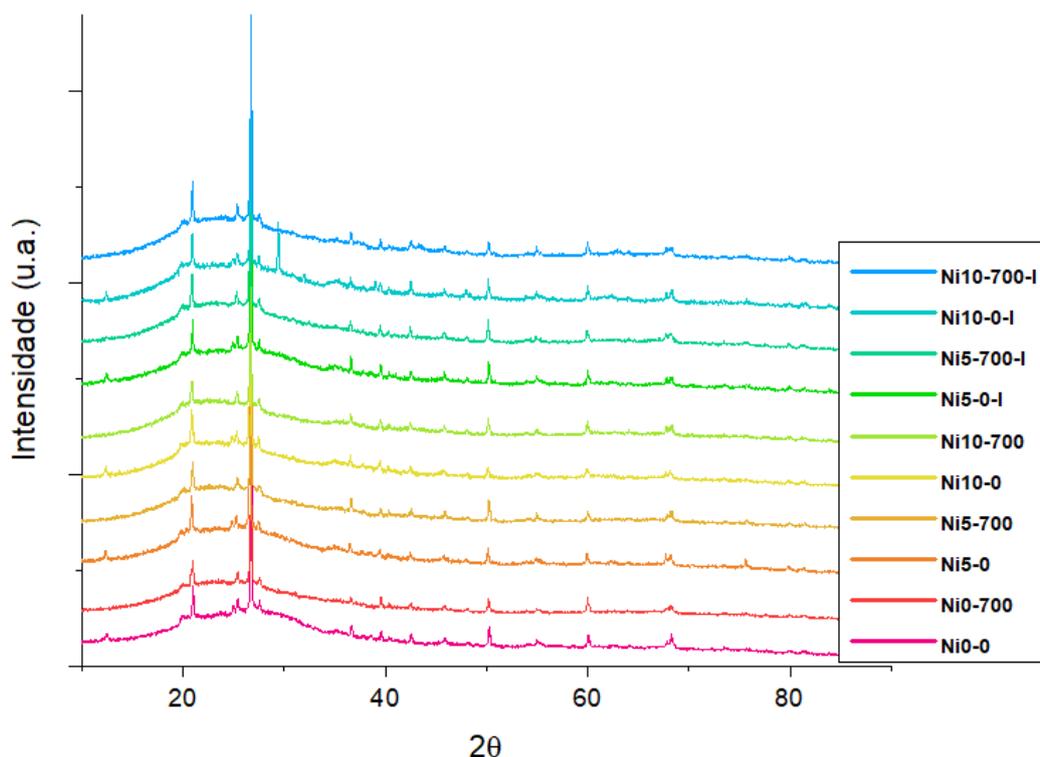


Figura 9 DRX realizado nas amostras de suporte e catalisadores produzidos.

Todas as amostras apresentaram picos associados ao quartzo, presente no metacaulim utilizado e o deslocamento do halo amorfo do metacaulim (23° em 2θ) para 25 a 35° prova que ocorreu a formação de geopolímeros (BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000). Não foram detectados picos originados por fases mistas como aluminatos ou silicatos de níquel para as amostras secas em estufa e calcinadas. Este resultado é particularmente relevante, pois indica que não ocorreram reações entre o geopolímero e os óxidos durante a síntese, indicando que o nitrato de níquel não prejudica a integridade e estabilidade do suporte. Deve-se levar em consideração ainda que a matriz geopolimérica é majoritariamente amorfa e que em trabalhos futuros outras técnicas devem ser realizadas para confirmar a não reação da matriz geopolimérica e o níquel incorporado.

Apesar de vários pontos positivos quanto a preparação dos catalisadores a base de níquel suportados em geopolímero, seja por incorporação ou impregnação, não foram observados padrões de níquel nas amostras, sejam elas na forma de óxido ou até mesmo de níquel livre. Tal questão pode estar relacionada a sensibilidade do equipamento, visto que os métodos utilizados para a o desenvolvimento dos catalisadores introduz uma quantidade muito pequena de níquel nas amostras, sendo

teoricamente 1% e 2%, nas amostras contendo 5% e 10% de nitrato de níquel, respectivamente.

Essas quantidades pequenas de níquel estão relacionadas a reologia do material a ser impresso quando o níquel é introduzido na pasta geopolimérica, testes contendo quantidades mássicas maiores de nitrato de níquel foram realizados, mas o processo foi inviabilizado pela baixa trabalhabilidade devido principalmente ao endurecimento da pasta de geopolímero na seringa de impressão.

Análises subsequentes foram realizados para comprovar a existência de níquel nos catalisadores produzidos.

As imagens obtidas a partir da microscopia são mostradas em vários níveis de aproximação, a intenção de diferentes aumentos foi observar a morfologia dos catalisadores e como o níquel interage com o suporte, principalmente perceber sua localização quando incorporado a massa de geopolímero.

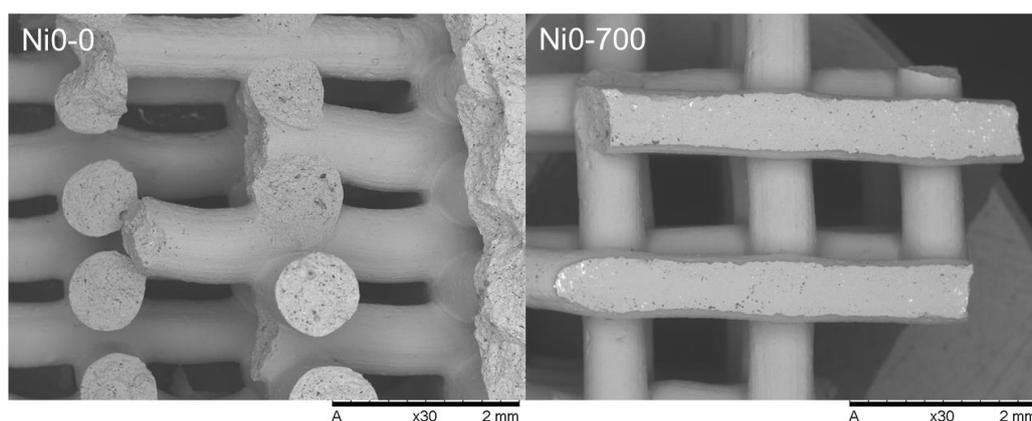


Figura 10 Imagens feitas por MEV dos suportes de geopolímero, sendo (Ni0-0); Amostra não contendo níquel, seca em estufa 80 °C por 2 h e (Ni0-700) Amostra não contendo níquel, calcinada a 700 °C por 4 h. Nas escalas 2 mm (Ni0-0 e Ni0-700).

Pode-se observar nas análises de EDS dos suportes, mostrado na Figura 10 , que a composição química se assemelha a relatada em análise de fluorescência de raios X, Tabela 3 (Seção 4.1.2).

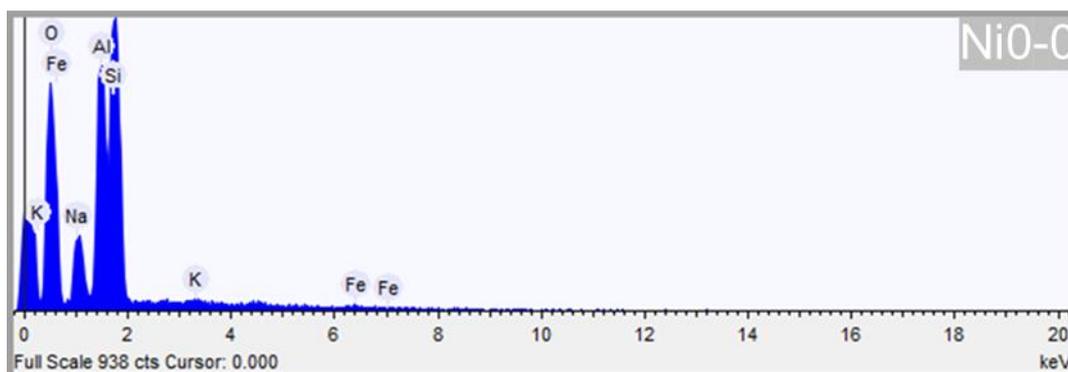


Figura 11 Espectro de dispersão de energia do suporte geopolimérico sem a presença de níquel, seco em estufa a 80°C por duas horas.

Foram feitos aumentos maiores para as amostras preparadas com incorporação de níquel no suporte, Figura 12, como forma de analisar a interação do metal no geopolímero e como ele estava localizado nos catalisadores.

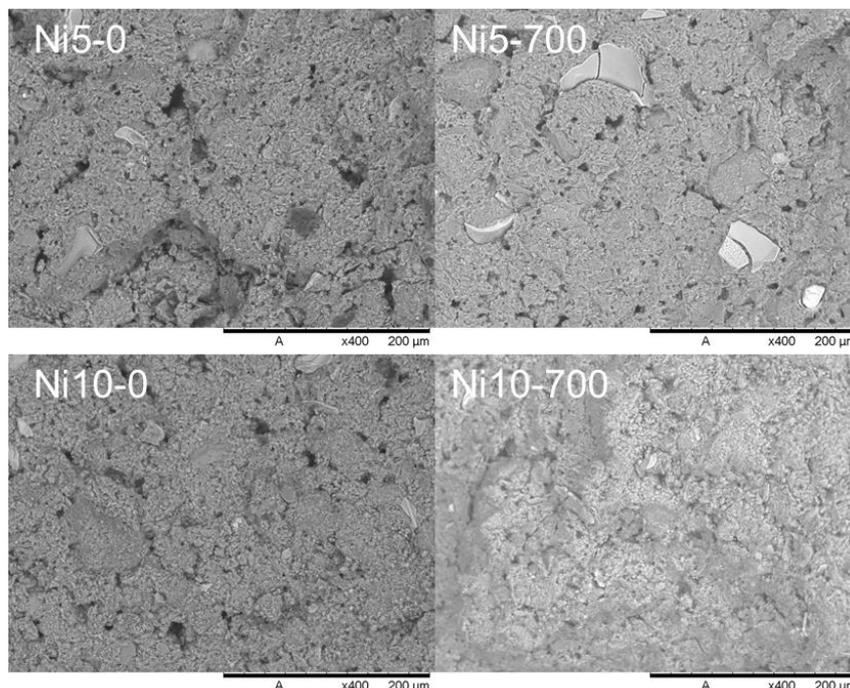


Figura 12 Imagens da parte interna do catalisador realizados via MEV dos catalisadores com o metal incorporado ao suporte (Ni5-0, Ni5-700, Ni10-0 e Ni10-700) com aumento de 400x e escala de 200μm.

Como forma de avaliar a composição química e a localização do metal nas amostras foram feitos testes de EDS, equipamento acoplado a câmara de vácuo do MEV que detecta a energia associada a cada elétron e com isso é possível fazer uma análise quantitativa e qualitativa dos elementos presentes.

Identificou-se em todas as amostras de catalisadores com o metal incorporado a presença de níquel, como mostrada nos espectros da Figura 13.

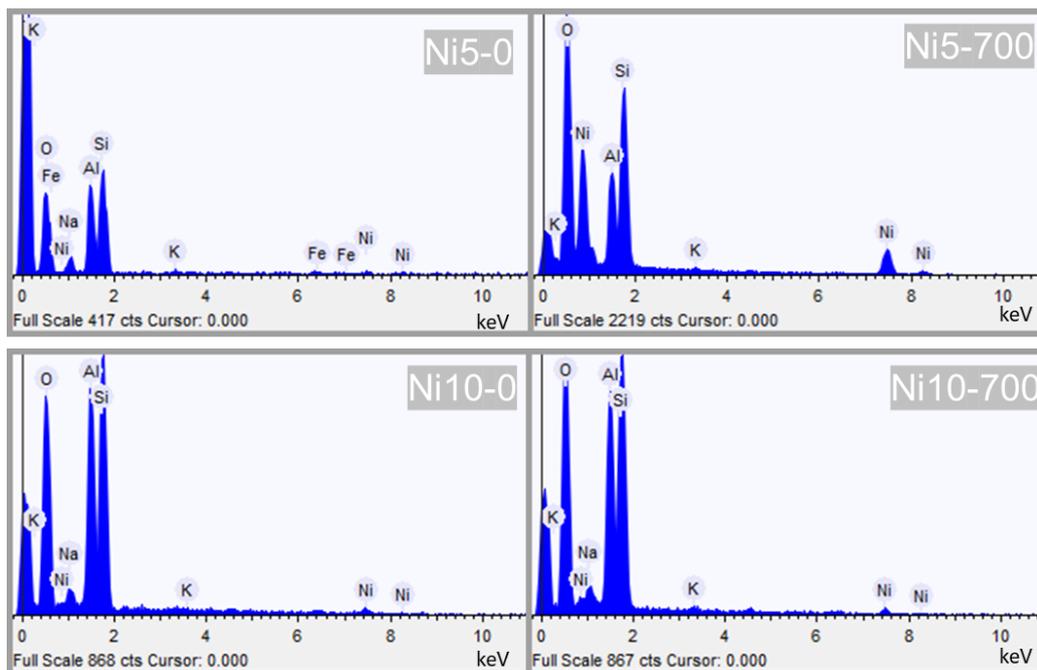


Figura 13 Espectros fornecidos pela análise de EDS dos catalisadores com metal incorporado, amostras Ni5-0, Ni5-700, Ni10-0 e Ni10-700.

Para uma melhor compreensão do posicionamento do metal quando incorporado ao suporte, fez-se uma análise de dispersão e posicionamento do níquel nos catalisadores, mostradas na Figura 14.

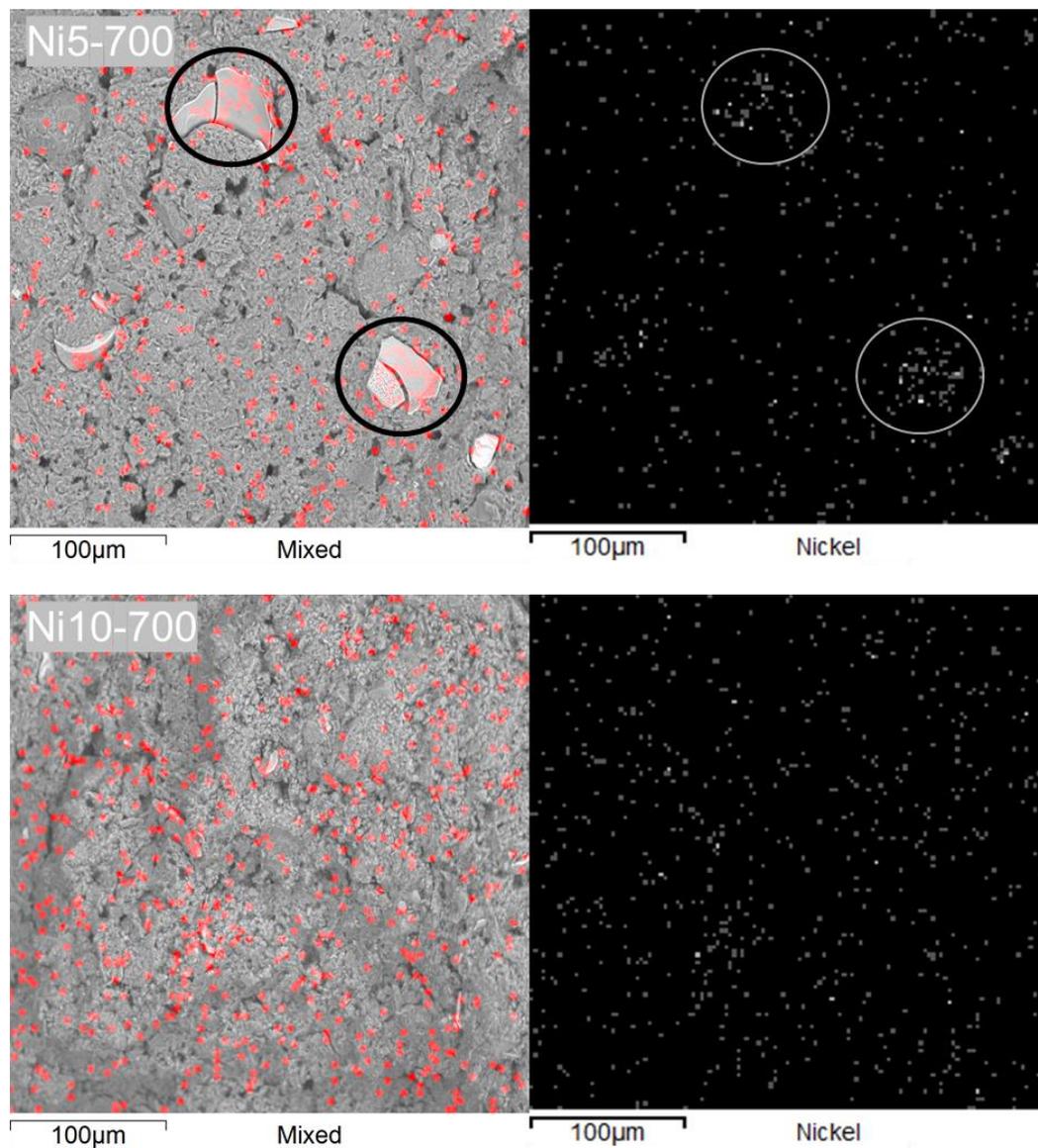


Figura 14 Imagem realizada na parte interna do catalisador após quebra. Dispersão e localização dos átomos de níquel nos catalisadores com níquel incorporado (Ni5-700 e Ni10-700). Com destaque para áreas com alta concentração de níquel na amostra Ni5-700.

Na Figura 14, os círculos destacam formações distintas do restante do material, na amostra Ni5-700. Quando comparadas as figuras da direita e da esquerda encontramos formas que podem condizer com formações a base de níquel. Para uma análise química mais completa foi feito uma análise pontual dessas áreas, a composição química encontra-se na Tabela 5.

Os catalisadores produzidos por impregnação úmida não apresentam esse tipo de formação encontrada nas amostras incorporadas com níquel, Figura 15.

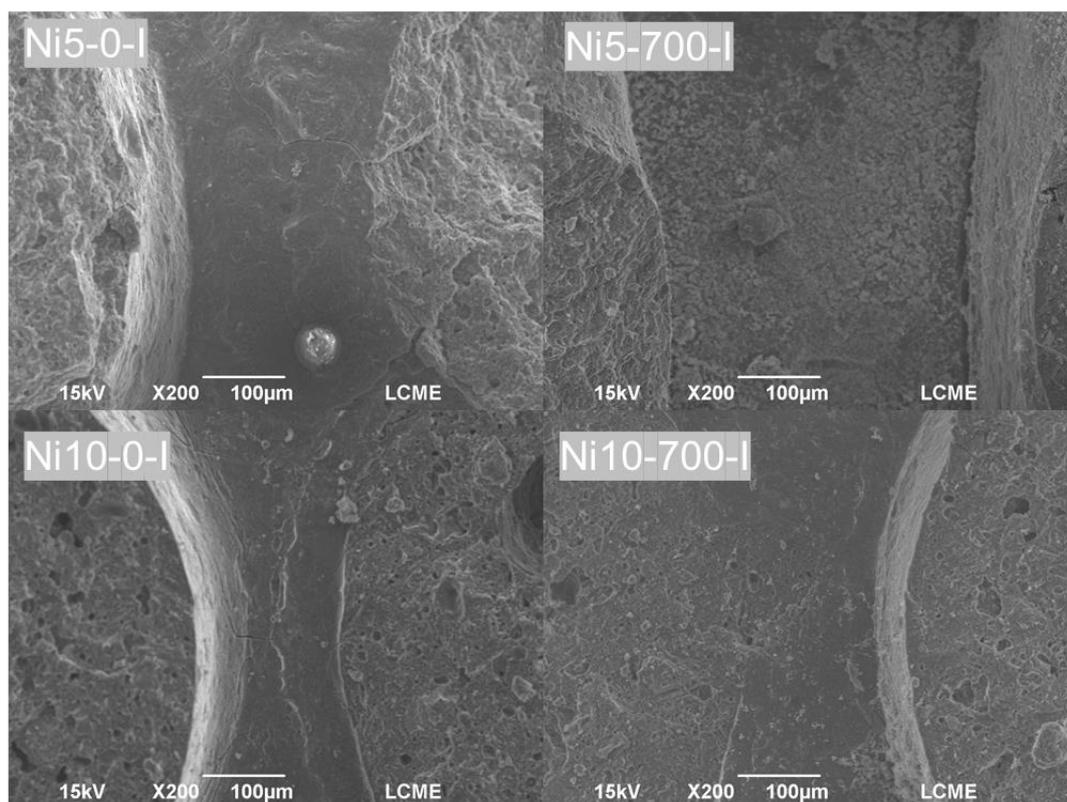


Figura 15 Imagens de MEV dos catalisadores com impregnação do níquel por via úmida (Ni5-0-I, Ni5-700-I, Ni10-0-I e Ni10-700-I) com aumento de 200x e escala de 100µm.

Os catalisadores produzidos por impregnação foram analisados via EDS para constatar a presença de níquel.

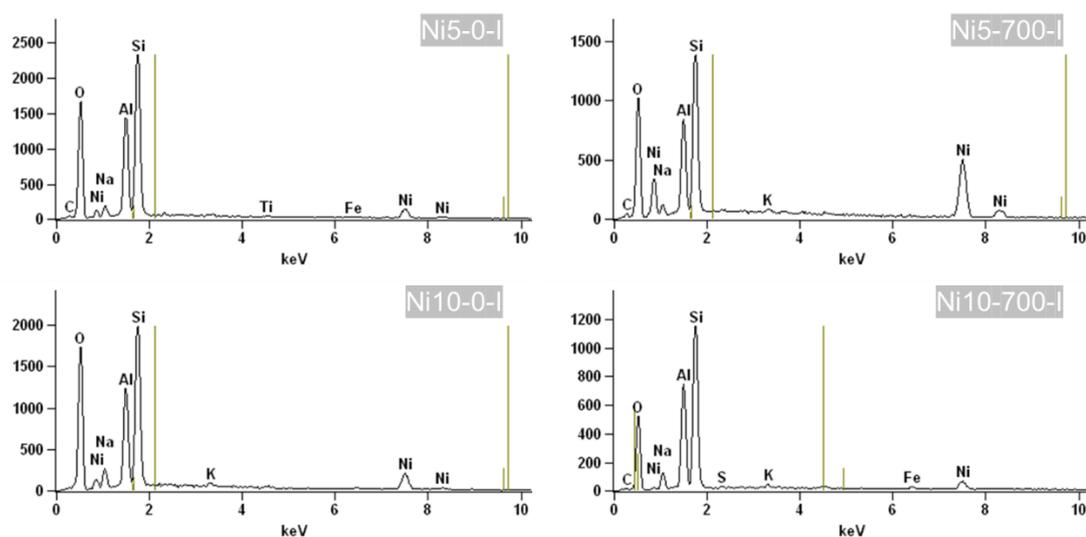


Figura 16 Espectros fornecidos pela análise de EDS dos catalisadores com níquel impregnados por via úmida, amostras Ni5-0-I, Ni5-700-I, Ni10-0-I e Ni10-700-I.

A área do catalisador Ni5-700-I, Figura 16, mostra parte da superfície do geopolímero impregnada e parte interna, pode-se perceber que o Ni está localizado na região superficial do catalisador, diferente da demonstrada na Figura 13, onde as formações contendo níquel se encontram na parte interna do material. Comparando as duas figuras apresentadas, identifica-se a diferenciação do método de produção dos catalisadores.

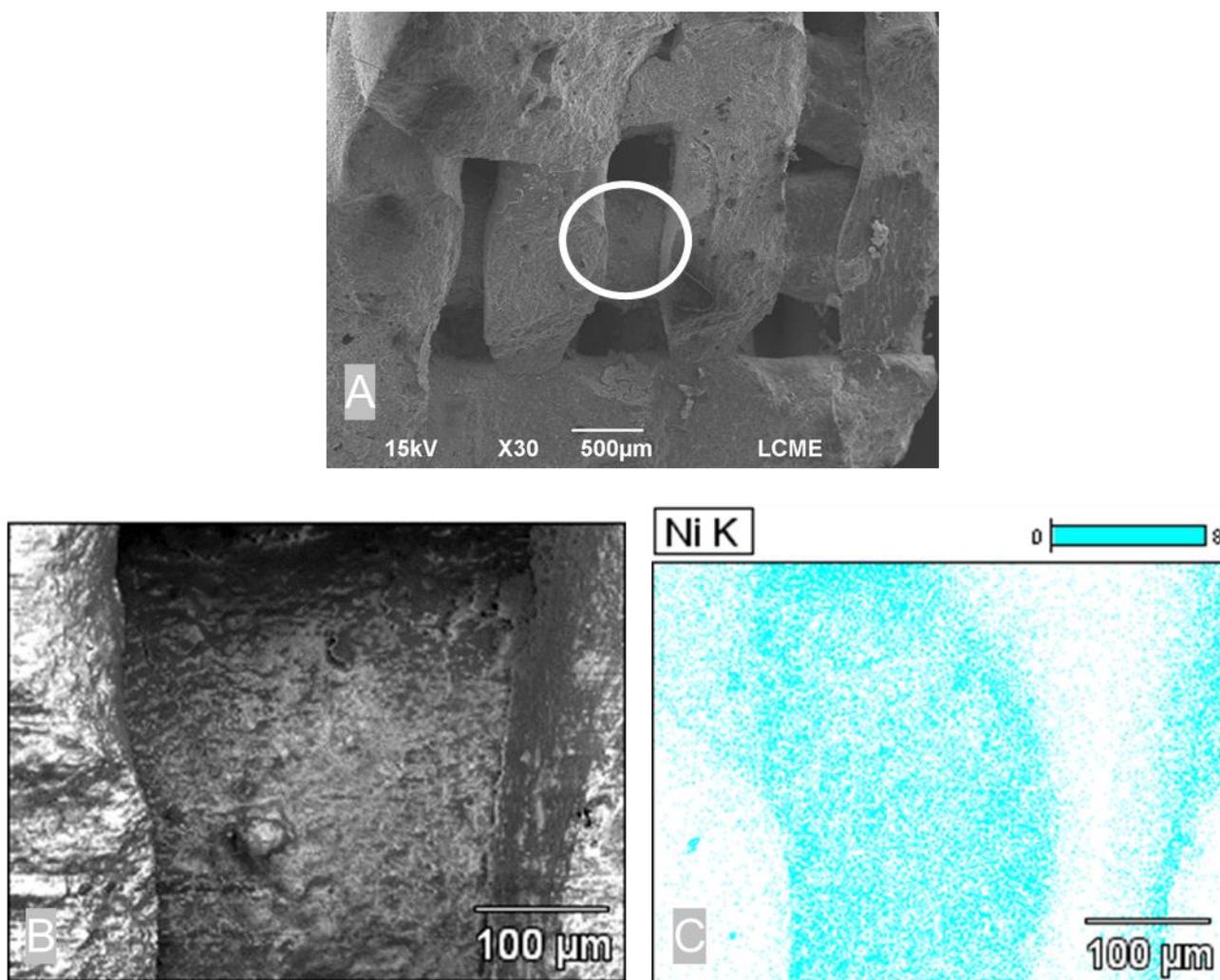


Figura 17 Catalisador Ni5-700-I com níquel impregnado por via úmida, a área em destaque na figura (A) foi aumentada 200x (B) e dispersão e localização dos átomos de níquel (C).

5.2 TPR

Os perfis de TPR para uma série de catalisadores de níquel estão apresentados na Figura 18 e Figura 19. Uma primeira avaliação crucial sobre a viabilidade de um material na aplicação para catálise é identificar o grau de cinética

redox e a capacidade de mobilidade do oxigênio. Portanto, picos de consumo de H_2 que aparecem em diferentes temperaturas representam espécies diferentes com interação diferente com o suporte (XIAO et al., 2018, 2019).

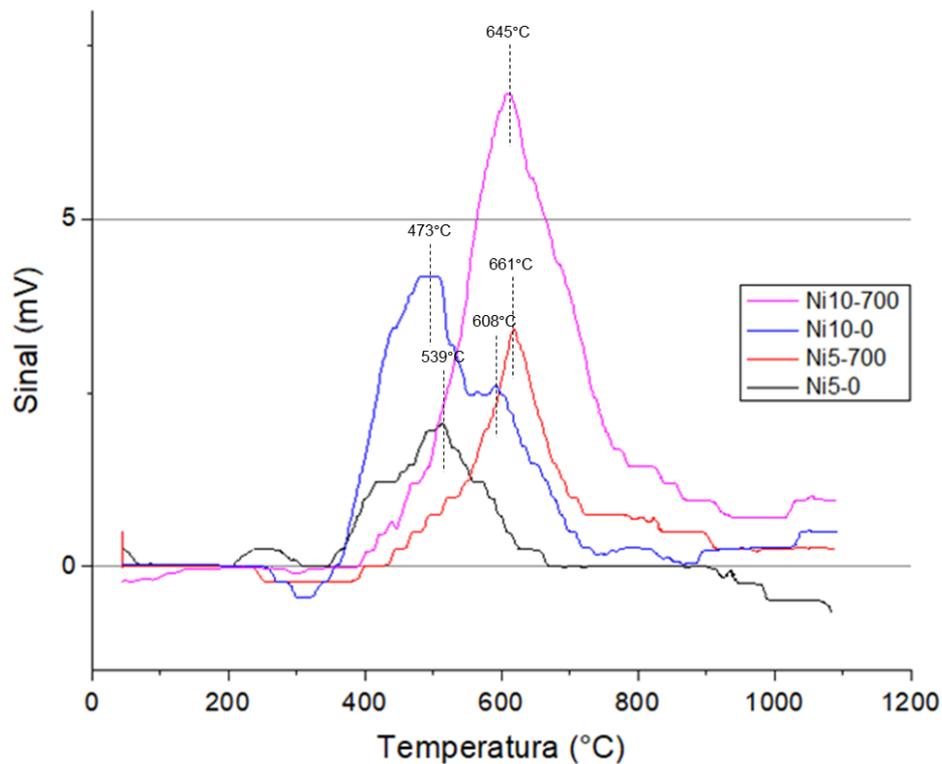


Figura 18 TPR dos catalisadores com níquel incorporado a massa do suporte. (Ni5-0, Ni5-700, Ni10-0 e Ni10-700).

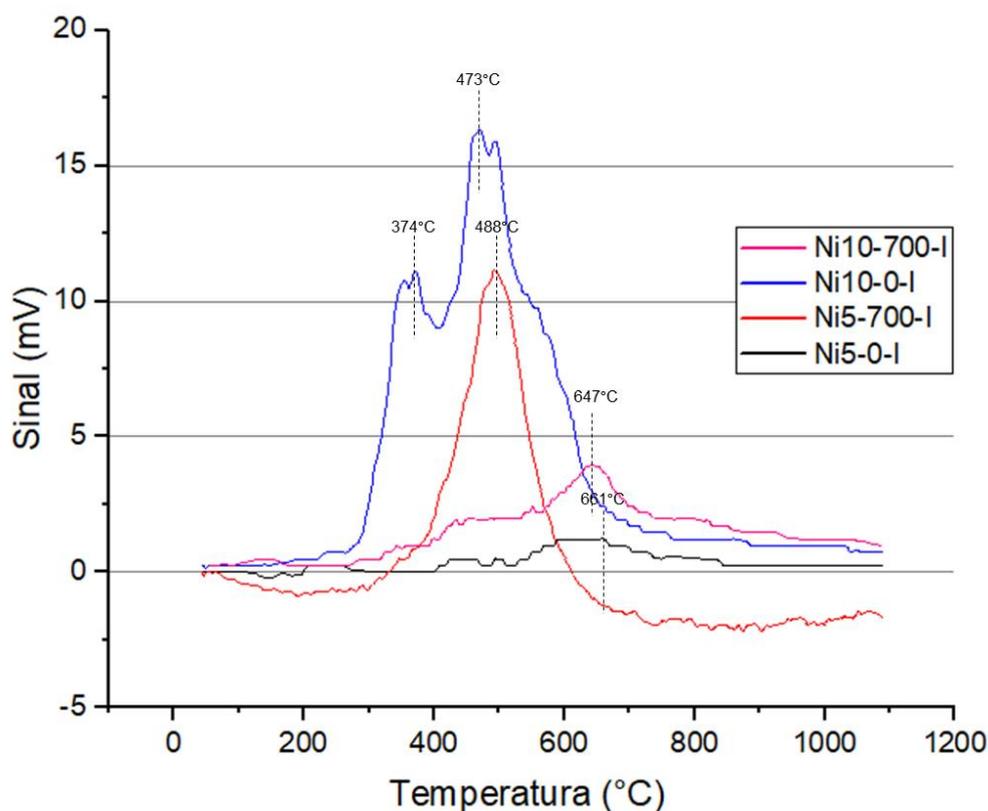


Figura 19 TPR dos catalisadores com níquel impregnado por via úmida (Ni5-0-I, Ni5-700-I, Ni10-0-I e Ni10-700-I).

Conforme previsto, à medida que a carga de Ni aumenta, um pico começa a aparecer em torno de 300 °C e as proporções relativas desse pico aumentam à medida que a carga de Ni aumenta, com máximo em torno de 800 °C. Ho, Chou (1995) (HO; CHOU, 1995) observou em seus estudos utilizando níquel como catalisador, que a decomposição do nitrato de níquel em óxidos de níquel é completa a temperatura em torno de 400 °C. Além disso, os picos de consumo de hidrogênio que aparecem na região de temperatura de 390–450 °C podem estar associados à redução de Ni^0 – Ni^{2+} (XIAO et al., 2019).

Um segundo pico pode ser observado na amostra Ni10-0 e Ni10-0-I que não passaram por calcinação prévia. A correspondência do pico máximo em temperatura menor e o do óxido de níquel (LI; CHEN, 1995) torna razoável atribuir esse pico a grandes partículas de óxido de níquel, que mesmo dispersas na massa de geopolímero não formam ligações químicas significativas.

Quando a temperatura de calcinação aumenta, a temperatura máxima de NiO também aumenta, isso indica que óxidos de níquel menos redutíveis resultaram do metal – interação com o suporte. A menor redução dos óxidos de níquel pode ser

atribuída à transferência de elétrons entre o metal e suporte para a formação de outros compostos e quanto maior a temperatura de calcinação, maior a interação metal-suporte (HO; CHOU, 1995).

As variações dos perfis de TPR nos catalisadores com níquel, em função da carga de Ni podem ser interpretadas como espécies de Ni interagindo com diferentes sítios do geopolímero. Quando observado os dois gráficos gerados pelas análises de TPR, os materiais que foram impregnados tiveram maior atividade catalítica que os catalisadores com níquel incorporado a massa de geopolímero.

Comparando o comportamento TPR-H₂ do geopolímero de suporte à base de níquel com um suporte feitos à base de outros materiais porosos (GAO et al., 2021; GUO et al., 2021b; YOUN et al., 2010) resulta que o geopolímero tem uma melhor redutibilidade da espécie Ni, que depende da baixa interação do geopolímero com o níquel.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a adequação do material geopolimérico como suporte de Ni em reações de reforma de etanol para produção de hidrogênio. As análises feitas via DRX confirmam a formação da estrutura geopolimérica. A microestrutura analisada por MEV mostra a presença de níquel no material produzido e potencial uso para produção de hidrogênio na reforma a vapor do etanol, visto pelos dados coletados via redução termoprogramada. Constatou-se que os catalisadores produzidos têm viabilidade para produção de hidrogênio pela reação de reforma a vapor do etanol, sendo que a amostra com 10 % de nitrato de níquel via impregnação a úmido teve maior atividade catalítica quanto comparada aos outros catalisadores preparados.

7 REFERÊNCIAS

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, n. 2, p. 159–176, 1999.

BAI, C.; COLOMBO, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. **Ceramics International**, v. 44, n. 14, p. 16103–16118, 2018.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 4, 2000.

BARROSO-QUIROGA, M. M.; CASTRO-LUNA, A. E. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 6052–6056, 2010.

BEN REDWOOD. Additive Manufacturing Technologies: An Overview . **3D Hubs**, v. 40, n. December 2012, 2020.

BENITO, M. et al. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 151, n. 1–2, p. 11–17, 10 out. 2005.

BRAGA, A. H. et al. Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 195, p. 16–28, 2016.

BURDUHOS NERGIS, D. D. et al. Geopolymers and Their Uses: Review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 374, n. 1, 2018.

COMAS, J. et al. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, n. 1–2, 2004.

CONTRERAS, J. L. et al. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, 2014.

COURSON, C. et al. **Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts Tests for dry reforming of methane** *Catalysis Today*. [s.l: s.n.].

DAHDAH, E. et al. Zirconia supported nickel catalysts for glycerol steam reforming: Effect of zirconia structure on the catalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 4457–4467, 7 fev. 2020.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers and geopolymeric materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, n. 2, p. 429–441, mar. 1989.

DE LA PEÑA O'SHEA, V. A. et al. Direct evidence of the SMSI decoration effect: The case of Co/TiO₂ catalyst. **Chemical Communications**, v. 47, n. 25, 2011.

DE ROSSI, A. et al. Waste-based geopolymeric mortars with very high moisture buffering capacity. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 39–46, 2018.

DISKIN, A. M.; CUNNINGHAM, R. H.; ORMEROD, R. M. The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts. **Catalysis Today**, v. 46, n. 2–3, 1998.

DUAN, S.; SENKAN, S. Catalytic conversion of ethanol to hydrogen using combinatorial methods. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 16, p. 6381–6386, 3 ago. 2005.

FASANYA, O. O. et al. Effects of synthesis methods on performance of CuZn/MCM-41 catalysts in methanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 5, p. 3539–3553, 19 jan. 2021.

FILEZ, M.; RISTANOVIĆ, Z.; WECKHUYSSEN, B. M. Micro-spectroscopy to interrogate solid catalysts at work. In: **Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry**. [s.l: s.n.].

FRENI, S.; MAGGIO, G.; CAVALLARO, S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach. **Journal of Power Sources**, v. 62, n. 1, p. 67–73, 1 set. 1996.

GANDÍA, L. M.; MONTES, M. Effect of the reduction temperature on the selectivity of the high temperature reaction of acetone and hydrogen over alumina and titania supported nickel and cobalt catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 94, n. 3, p. 347–367, 15 dez. 1994.

GAO, N. et al. Nickel supported over MCM-41 coated ceramic membrane for steam reforming of real tar. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 40, p. 20882–20892, 11 jun. 2021.

GHADIR, P.; RANJBAR, N. Clayey soil stabilization using geopolymer and Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 361–371, 10 nov. 2018.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing**. [s.l: s.n.].

GUERRERO, L.; CASTILLA, S.; COBO, M. Advances in ethanol reforming for the production of hydrogen. **Quimica Nova**, v. 37, n. 5, p. 850–856, 2014.

GUO, W. et al. Preparation and in situ reduction of Ni/SiC_xO_y catalysts supported on porous SiC ceramic for ethanol steam reforming. **Ceramics International**, v. 47, n. 10, p. 13738–13744, 15 maio 2021.

HALLER, G. L.; RESASCO, D. E. Metal–Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. **Advances in Catalysis**, v. 36, n. C, p. 173–235, 1 jan. 1989.

HARYANTO, A. et al. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. 2005.

HE, Z. et al. Fundamental understanding of the role of potassium on the activity of Pt/CeO₂ for the hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11132–11140, 1 ago. 2012.

HO, S.-C.; CHOU, T.-C. **The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra**. *Ind. Eng. Chem. Res.* [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

INNOCENTINI, M. D. M. et al. Lattice-shaped geopolymer catalyst for biodiesel synthesis fabricated by additive manufacturing. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, p. 1443–1446, 1 jan. 2019.

IOANNIDES, T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 92, n. 1–2, p. 17–25, 1 jan. 2001.

JÄMSTORP, E. et al. Mechanically strong geopolymers offer new possibilities in treatment of chronic pain. **Journal of Controlled Release**, v. 146, n. 3, 2010.

JANG, S.; PARK, S.; CHANG-JUN BAE, -. Development of ceramic additive manufacturing: process and materials technology. **Biomedical Engineering Letters**, v. 10, p. 493–503, 2020.

LEROI, P. et al. Ni/SiC: a stable and active catalyst for catalytic partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 91–92, p. 53–58, 15 jul. 2004.

LI, C.; CHEN, Y. W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 2, p. 457–465, 1 jun. 1995.

LIU, S. et al. Production of hydrogen by ethanol steam reforming over catalysts from reverse microemulsion-derived nanocompounds. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 14, p. 3736–3747, 1 jul. 2008.

LOLLI, F. et al. Atomistic Simulations of Geopolymer Models: The Impact of Disorder on Structure and Mechanics. 2018.

LUUKKONEN, T. et al. Optimization of the metakaolin geopolymer preparation for maximized ammonium adsorption capacity. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9363–9376, 2017.

LWIN, Y. et al. Hydrogen production from steam-methanol reforming: Thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, n. 1, p. 47–53, 2000.

LYNGDOH, G. A. et al. Realistic atomic structure of fly ash-based geopolymer gels: Insights from molecular dynamics simulations. **Journal of Chemical Physics**, v. 151, n. 6, 14 ago. 2019.

MACKENZIE, K. J. D. **What are these things called geopolymers? A physico-chemical perspective**. Ceramic Transactions. **Anais...**2004.

MARCON, M. F. Gustavo Tanus Martins Florianópolis - SC Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor , através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC . 2014.

MATTOS, L. V et al. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. 2012.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**, v. 315, p. 1–17, 2006.

MEZALIRA, D. Z. Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição de etanol e do glicerol. **Tese de doutorado**, v. UFSC, 2011.

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15 SPEC. ISS., p. 3238–3247, 2007.

OGO, S.; SEKINE, Y. **Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review****Fuel Processing Technology**Elsevier B.V., , 1 mar. 2020.

PALM, M. O. Produção e caracterização de monolitos catalíticos para reação de reforma a vapor e oxidação parcial de etanol. 2018.

PEPPLEY, B. A. et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model. **Applied Catalysis A: General**, v. 179, n. 1–2, p. 31–49, 1999.

PHAM, D. T.; GAULT, R. S. A comparison of rapid prototyping technologies. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 38, n. 10–11, p. 1257–1287, 1 out. 1998.

PINTON, N. et al. Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability. **Catalysis Today**, v. 296, p. 135–143, 1 nov. 2017.

POMPEO, F. et al. Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 13–14, p. 1399–1405, 1 out. 2005.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2009.

RAHIER, H.; VAN MELE, B.; WASTIELS, J. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 1, 1996.

RAZA, M. H.; ZHONG, R. Y.; KHAN, M. Recent advances and productivity analysis of 3D printed geopolymers. **Additive Manufacturing**, v. 52, p. 102685, abr. 2022.

REZAEI, M. et al. CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 3–4, p. 346–354, 10 jan. 2008.

ROGERS, J. J.; MACKENZIE, K. J. D.; TROMPETTER, W. J. Aluminosilicate inorganic polymers (geopolymers) containing rare earth ions: a new class of photoluminescent materials. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 19, 2017.

ROSEN, M. A.; SCOTT, D. S. Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 8, p. 653–659, 1998.

ROSTAMI, H.; BRENDLEY, W. Alkali ash material: A novel fly ash-based cement. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 15, 2003.

ROWLES, M. R. et al. ²⁹Si, ²⁷Al, ¹H and ²³Na MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers. **Applied Magnetic Resonance**, v. 32, n. 4, 2007.

SCHLÖGL, R. **Heterogeneous catalysis**. [s.l.] Elsevier B.V., 2015. v. 54

SHARMA, Y. C. et al. **Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation** **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2017a.

SHARMA, Y. C. et al. **Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 2017b.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V; ROY, D. **Alkali-Activated Cements and Concretes**. [s.l: s.n.].

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117455, 20 mar. 2020.

SOUZA, M. D. M. V. M. et al. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1–2, p. 133–139, 2004.

SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M. Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 2, p. 498–511, 2001.

TANIOS, C.; LABAKI, M. Catalytic reforming: a sustainable technology for hydrogen production. In: **Recent Advances in Renewable Energy Technologies**. [s.l: s.n.].

TAY, Y. W. D.; QIAN, Y.; TAN, M. J. Printability region for 3D concrete printing using slump and slump flow test. **Composites Part B: Engineering**, v. 174, p. 106968, 1 out. 2019.

UCHIJIMA, T. SMSI effect in some reducible oxides including niobia. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1–2, p. 105–117, 1 abr. 1996.

URASAKI, K. et al. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, 2008.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 39–49, 2006a.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 39–49, 15 mar. 2006b.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 39–49, 15 mar. 2006c.

VALDEN, M.; LAI, X.; GOODMAN, D. W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. **Science**, v. 281, n. 5383, 1998.

VANCE, E. R.; PERERA, D. S. Geopolymers for nuclear waste immobilisation. **Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications**, p. 401–420, 1 jan. 2009.

WAIJAREAN, N. et al. Synthesis and properties of geopolymers based on water treatment residue and their immobilization of some heavy metals. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 12, 2017.

WANNABORWORN, M.; PRASERTHDAM, P.; JONGSOMJIT, B. A comparative study of solvothermal and sol-gel-derived nanocrystalline alumina catalysts for ethanol dehydration. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

WILLIAM D. CALLISTER, J.; DAVID G. RETHWISCH. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. [s.l.: s.n.].

WOHLERS, T. **3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry. Annual Worldwide Progress Report. Wohlers Report, Executive summary**, 2017.

XIAO, Z. et al. n-Dodecane steam reforming catalyzed by Ni-Ce-Pr catalysts. Part 1: Catalyst preparation and Pr doping. **Catalysis Today**, v. 316, p. 78–90, 15 out. 2018.

XIAO, Z. et al. Engineering oxygen vacancies and nickel dispersion on CeO₂ by Pr doping for highly stable ethanol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 258, p. 117940, 5 dez. 2019.

XU, L. Y. et al. **Recent advances in molecular dynamics simulation of the N-A-S-H geopolymer system: modeling, structural analysis, and dynamics** *Construction and Building Materials* Elsevier Ltd, , 22 mar. 2021.

YOUN, M. H. et al. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on metal oxides: Effect of support acidity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1–2, p. 57–64, 20 jul. 2010.

YU, S. W. et al. The effect of accessible oxygen over Co₃O₄–CeO₂ catalysts on the steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 35, p. 20700–20711, 3 dez. 2014.

ZANCHET, D. et al. **Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming**. 2015.

ZHANG, M. et al. Modeling the Polymerization Process for Geopolymer Synthesis through Reactive Molecular Dynamics Simulations. 2018.

ZOCCA, A. et al. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 7, 2015.