



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

Roberta Bianca Ribeiro dos Santos

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DOS
SISTEMAS Zn, Cu-Al (CO_3) E Zn-Al (CO_3)**

Belém - PA

2015

Roberta Bianca Ribeiro dos Santos

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DOS SISTEMAS Zn,Cu-Al (CO₃) E Zn-Al (CO₃)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof.^o José Augusto Martins Corrêa

Belém - PA
Fevereiro de 2015

Roberta Bianca Ribeiro dos Santos

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES DOS SISTEMAS Zn,Cu-AI (CO₃) E Zn-AI (CO₃)**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Química da Universidade Federal do
Pará como requisito para obtenção
do grau de Bacharel em Química
Industrial.

Orientador: Prof.º José Augusto
Martins Corrêa

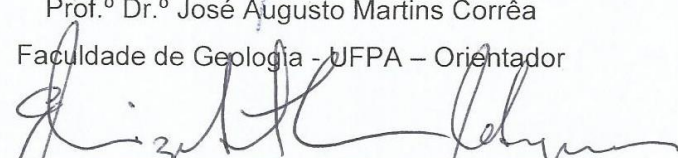
Data da Avaliação: 27 / 02 / 2015

Conceito: BOM

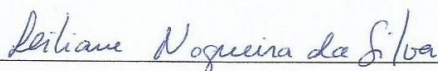
Banca Avaliadora



Prof.º Dr.º José Augusto Martins Corrêa
Faculdade de Geologia - UFPA – Orientador



Prof.ª Dr.ª Elizabeth Maria Soares Rodrigues
Faculdade de Química – UFPA – Membro



MSc. Eng. Liliame Nogueira da Silva
Membro externo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me acompanhar sempre e ser minha força maior para seguir em frente;

Ao meu pai, José Roberto Pires, que é meu maior exemplo nesse mundo. Pela sua compreensão, carinho, por ter sido o melhor pai sempre, mesmo quando eu falhei como filha;

À minha mãe, Elizabeth Rocha, por ter acreditado na minha capacidade, por ter me dado forças e nunca ter medido esforços para prover o que eu precisava;

Ao meu namorado e amigo, Leonardo de Castro, pela paciência e carinho por todos esses anos, e principalmente pela compreensão nos momentos mais difíceis;

Ao Prof.^o Dr. José Augusto Martins Corrêa pela orientação, confiança, apoio e colaboração não apenas nesse trabalho, mas ao longo desses anos pelos quais pude trabalhar e aprender com ele;

À Prof.^a Dr.^a Elizabeth Rodrigues, por ter me acolhido como orientanda e ter me ajudado a finalizar este trabalho.

À Msc. Liliane da Silva, do Laboratório de Cromatografia, pela colaboração nesse trabalho na realização das análises térmicas, e por ter compartilhado do seu conhecimento comigo nas vezes que eu precisei de esclarecimento.

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica, pela disponibilidade do Laboratório de Caracterização Mineral e análise de DRX;

Ao Prof. Dr. Cláudio Lamarão, e às técnicas Paula e Gisele, por ter disponibilizado gentilmente o Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura para as análises de MEV/EDS;

À Rayane, do Laboratório P&D Farmacêutico e Cosmético, pela realização das análises de Espectroscopia na Região Infravermelho.

Ao meu grande amigo Felipe Coelho, por ter me acompanhado e dado apoio desde sempre, nos momentos difíceis. E também pelos incontáveis conselhos e gargalhadas ao longo desses anos.

Ao meu amigo Tiago Barros, por ser um amigo tão doce e verdadeiro, e por ter me apoiado em muitos momentos nesse trabalho.

À minha amiga Juliany Tainá, pela força e pelas tardes cheias de conversa no laboratório de Hidroquímica.

*“Deus não escolhe os capacitados,
capacita os escolhidos.”*

Albert Einstein

RESUMO

Hidróxidos duplos lamelares podem ser amplamente aplicados como catalisadores, precursores de catalisadores, trocadores iônicos, materiais adsorventes, entre outros. São minerais encontrados na natureza, no entanto podem ser sintetizados em laboratório. Sendo assim, muitas pesquisas vem sendo feitas visando melhorar as condições de síntese desses compostos. O presente trabalho se propôs a sintetizar dois tipos de HDL, Sistema Zn,Cu-Al-CO₃ e Sistema Zn-Al (CO₃) afim de avaliar os efeitos dos diferentes parâmetros de reações: tempo de banho hidrotérmico e razão molar (M²⁺/M³⁺), na otimização do processo de síntese. As amostras foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, 11≤pH≤13, e tratamento térmico a 80°C. A caracterização das amostras foi efetuada via DRX, MEV, IR e DTA-TGA. O primeiro experimento relacionou-se aos HDLs do sistema Zn,Cu-Al (CO₃), no qual a variável pré-estabelecida foi a razão molar (0,25 a 1,5), no segundo experimento utilizou-se o melhor resultado do experimento anterior, que por sua vez teve como variável o tempo de banho hidrotérmico (1 a 3 dias). O terceiro experimento foi relativo aos HDLs do sistema Zn-Al (CO₃), no qual a variável pré-estabelecida foi, assim como o primeiro, a razão molar (0,5 a 3), afim de determinar a melhor razão (M²⁺/M³⁺) para a síntese do HDL. Os difratogramas dos HDLs formados indicaram boa cristalização, com picos agudos e intensos. Os parâmetros de rede a=b=3,072Å, c=22,62Å, V=184,87Å³, foram semelhantes aos valores de referência do mineral Hidróxido Carbonato Hidratado de Cu, Zn e Al. Houve formação de duas fases paralelas em ambos sistemas: hidróxido de alumínio e óxido de zinco. Nos HDLs do sistema Zn-Al(CO₃), também houve a presença de duas fases: hidróxido de alumínio e o óxido de zinco. As micrografias mostraram cristais bem formados (≤2 μm) nos melhores resultados, observou-se hábito hexagonal característico dos HDLs. Nos espectros IR foi possível verificar a presença de 7 bandas semelhantes: 3420,3046,1632,1359,959,792,609,551 e 427cm⁻¹ atribuídas às ligações de estiramento OH, simetria do CO₃²⁻, água interlamelar, ligações metal-O e OH lamelares, respectivamente. Os resultados de DTA-TGA apresentaram de 3 a 4 picos endotérmicos no segundo experimento, com perda de massa total entre 8,3 a 12,24%. Nos dois melhores resultados do terceiro experimento, as amostras apresentaram 4 picos endotérmicos e perdas de massa semelhantes (9,04 e 8,1%).

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares; Zn; Al.

ABSTRACT

Layered double hydroxides can be widely applied as catalysts, catalyst precursors, ion exchangers, adsorbents materials, among others. Those minerals can be found in nature, but can be synthesized in the laboratory as well. Therefore, many researches has been done to improve the conditions of synthesis of these compounds. This work proposes to synthesize two types of LDH, Zn,Cu-Al-CO₃ System and Zn-Al (CO₃) In order to evaluate the effects of various reaction parameters: hydrothermal bath time and molar ratio (M²⁺/M³⁺), in the optimization of the synthesis process. The samples were synthesized by the coprecipitation method, 11≤pH≤13, and thermal treatment with 80°C. The characterization of the samples was carried out through XRD, SEM, IR and DTA-TGA. The first experiment was related to Zn,Cu-Al (CO₃) LDH system, wherein the predetermined variable was the molar ratio (0,25 to 1,5), In the second experiment we used the best result of the previous experiment, which in turn had as variable the hydrothermal bath time (1 to 3 days). The third experiment was related to the HDLs in the Zn-Al (CO₃) system wherein the predetermined variable is, like the first one, the molar ratio (0,5 a 3), in order to determine the best reason (M²⁺/M³⁺) for the synthesis of LDH. The XRD patterns of the formed LDH indicated good crystallization, with sharp and intense peaks. The network parameters a=b=3,072Å, c=22,62Å, V=184,87Å³, were similar to mineral reference values of the Carbonate Hydroxide, Cu, Zn and Al hydrated. There was a formation of two parallel stages in both systems; aluminum hydroxide and zinc oxide. In the LDHs of the Zn-Al(CO₃) system, There was also the presence of two phases: aluminum hydroxide and zinc oxide. The micrographs showed well-formed crystals (≤2 μm) in the best results, was observed hexagonal habit that is typical of LDH. In the IR spectra was possible to verify the presence of 7 bands like: 3420,3046,1632,1359,959,792,609,551 and 427cm⁻¹ attributed to stretch links of OH, symmetry of CO₃²⁻, interlayer water, metal-O links and lamellar OH, respectively. The results of DTA-TGA exhibited 3-4 endothermic peaks in the second experiment, com perda de massa total entre 8,3 a 12,24%. In the two best results of the third experiment, the samples showed 4 endotherms and similar mass losses (9,04 e 8,1%)

Key-Words: Layered double hydroxides; Zn; Al.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Representação esquemática da estrutura dos HDLs. – Fonte: Cunha <i>et al.</i> (2010).	17
Figura 2	– Polítipos de HDLs. Fonte: Crepaldi & Valim (1998).	18
Figura 3	– Efeito memória dos HDLs. Fonte: Tichit & COQ 2003 <i>apud</i> Pedrotti (2010).	19
Figura 4	– Fluxograma da síntese dos HDLs	25
Figura 5	– Difratoograma da amostra PRM-0.25	27
Figura 6	– Difratoogramas dos compostos referentes ao primeiro experimento 1 (a)PRM-0,25; (b)PRM-0,5 ; (c)PRM-0,75 ; (d)PRM-1 e (e)PRM-1,5	28
Figura 7	– Difratoogramas do segundo experimento: (f) SBH-3, (g) SBH-2 e (h) SBH-1.	30
Figura 8	– Difratoogramas do terceiro experimento: amostras (i) TRM-0,5; (j) TRM-0,75; (k) TRM-1, (l) TRM-1,5, (m) TRM-2, (n) TRM-2,5 e (o) TRM-3.	32
Imagem 1	– Micrografia referente ao melhor resultado do experimento 1: PRM-0,25	34
Imagem 2	– Micrografias referentes as amostras do experimento 2: (A)SBH-3; (B)SBH-2; (C)SBH-1.	35
Imagem 3	– Micrografias referentes as quatro primeiras amostras do terceiro experimento: (A)TRM-0,5; (B)TRM-0,75; (C)TRM-1; (D)TRM-1,5.	37
Imagem 4	– Micrografias referentes as três últimas amostras do experimento 3: (E) TRM-2; (F)TRM-2,5; (G)TRM-3.	38
Figura 9	– Curvas das análises DTA-TGA da amostra SBH-1	39
Figura 10	– Curvas das análises DTA-TGA da amostra SBH-2	40
Figura 11	– Curvas das análises DTA-TGA da amostra SBH-3	41
Figura 12	– Curvas das análises DTA-TGA da amostra TRM-2,5	42

Figura 13	_	Curvas das análises DTA-TGA da amostra TRM-3	42
Figura 14	_	Espectro de infravermelho das amostras SBH-1 e SBH-3.	44
Figura 15	_	Espectro de infravermelho das amostras TRM-2,5 e TRM-3.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	_	Resumo das condições de síntese utilizadas	25
Tabela 2	_	Índices de Miller e ângulos 2θ da amostra PRM-0,25 e do mineral de referência.	29
Tabela 3	_	Parâmetros a e c e volume da amostra PRM-0,25 e do mineral de referência.	30
Tabela 4	_	Parâmetros a e c e volume das amostras PRM-0,25; PRM-0,5; PRM-0,75; PRM-1; PRM-1,5 e mineral de referência.	31
Tabela 5	_	Índices de Miller e ângulos 2θ das amostras do segundo experimento..	31
Tabela 6	_	Parâmetros a e c .e volume da amostra PRM-0,25; SBH-1; SBH-2; SBH-3 e mineral de referência.	32
Tabela 7	_	Índices de Miller e ângulos 2θ das amostras TRM-2,5 e TRM-3 do segundo experimento.	33
Tabela 8	_	Parâmetros a e c e volume das amostras TRM-2; TRM-2,5; TRM-3 e mineral de referência.	34
Tabela 9	_	Bandas de absorção cm^{-1} das amostras SBH-1 e SBH-3 do segundo experimento comparadas com a literatura.	44
Tabela 10	_	Bandas de absorção cm^{-1} das amostras TRM-2,5 e TRM-3 do terceiro experimento comparadas com a literatura.	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raios – X
DTA	Análise Térmica Diferencial
IR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
BH	Banho Hidrotérmico
HT	Hidrotalcita

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL).....	16
3.1.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DIRETA	20
3.1.3 MÉTODOS DE SÍNTESE INDIRETA	21
3.2 USOS E APLICAÇÕES	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. MATERIAIS.....	24
4.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE.....	26
4.3 Análise por Difração de Raios-X (DRX)	26
4.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
4.5 Análise Térmica (TGA-DTA)	26
4.6 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)	267
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1 DRX.....	27
5.1.1 Experimento 1	2730
5.1.2 Experimento 2	32
5.2 Experimento 3.....	324
5.3 Análise morfológica (MEV).....	34
5.4 Análise térmica (DTA-TGA)	39
5.5 Análise de espectroscopia no infravermelho (IR)	433
6 CONCLUSÕES	455
REFERÊNCIAS	477

Anexo A Ficha cristalográfica PDF 00-038-0487.....	51
Anexo B Ficha cristalográfica PDF 00-0481-024.....	53

1 INTRODUÇÃO

A expansão industrial e a demanda por tecnologias que otimizem seus processos de produção tem feito com que se intensifique a busca por materiais com aplicações mais versáteis e com bom custo vs benefício.

As argilas aniônicas, também denominadas como hidróxidos duplos lamelares, ou como minerais do tipo hidrotalcita, podem ser encontradas em meio natural ou sintetizadas em laboratório. São minerais relativamente raros na natureza e tem sua formação associada a rochas metamórficas, e também podem ocorrer em depósitos salinos, demonstrando que altas temperaturas e pressões não são realmente necessárias para sua síntese. (CREPALDI & VALIM, 1998).

Existem vários métodos pelos quais os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados (síntese direta e indireta). Porém, até mesmo os compostos que são sintetizados a partir de reagentes puros apresentam dificuldades para serem formados, pois exigem grande atenção no preparo, já que existem inúmeras variáveis e condições que devem ser levadas em consideração para favorecer a formação do material.

Não é necessário que o composto apresente apenas dois cátions metálicos para ser classificado como HDL. É possível encontrar na literatura a síntese de HDLs contendo mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes, e alumínio como cátion trivalente (INDIRA et al., 1994). Em 2003, Corrêa sintetizou HDLs contendo Zn e Cu como metais divalente e Al como metal trivalente.

Os HDLs são minerais importantes e possuem inúmeras aplicações, principalmente no campo industrial. Eles podem ser empregados como adsorventes no tratamento de efluentes, como catalisadores heterogêneos, em fármacos, na indústria química, na área médica, entre outras (KAMEDA; KONDO; YOSHIOKA, 2014; KLEMKAITĚ-RAMANAUSKĚ et al., 2014; MITSIONIS et al., 2011; TANAKA et al., 2012).

O presente trabalho propõe sintetizar dois tipos diferentes de HDL e caracterizá-los a fim de compreender suas propriedades e quais as melhores condições para obtenção do composto final.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é sintetizar e caracterizar os HDLs dos sistemas Zn,Cu-Al (CO₃) e Zn-Al (CO₃).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os HDLs dos sistemas Zn,Cu-Al (CO₃) e Zn-Al (CO₃).
- Avaliar os efeitos dos diferentes parâmetros de reações: tempo de banho hidrotérmico e razão molar (M²⁺/M³⁺) com a finalidade de serem determinadas as condições ótimas de síntese.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

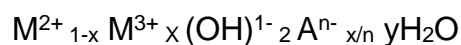
3.1 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL)

Para entender melhor a estrutura dos HDLs, é necessário primeiramente entender a forma estrutural do mineral brucita, que possui cátions magnésio localizados no centro dos octaedros. Estes octaedros compartilham arestas entre si, formando camadas neutras e planas, as quais são empilhadas através de ligações de hidrogênio entre camadas adjacentes (CREPALDI & VALIM, 1998). Como mostra a Figura 1.

Os HDLs, também denominados argilas aniônicas, podem ser sintetizados em laboratório ou podem ser encontrados na natureza. Em seu domínio interlamelar encontram-se espécies aniônicas. O termo Hidróxidos Duplos Lamelares se refere à características estruturais e denota a presença de dois cátions na lamela desses materiais. São também designadas na literatura por “compostos tipo hidrotalcita” (grupo maior), essas argilas naturais contêm Mg^{2+} e Al^{3+} como cátions di e trivalentes, respectivamente, e CO_3^{2-} como ânion interlamelar. (CREPALDI & VALIM, 1998).

A troca de cátions que ocorre nos octaedros dos metais divalentes pelos trivalentes, gera um excesso de carga positiva na superfície das lamelas. O excesso de carga positiva gerado por essa substituição precisa ser compensado pela presença dos ânions (geralmente, por CO_3^{2-}), e das moléculas de água que entram no espaço interlamelar (CREPALDI & VALIM, 1998).

Cavani et al. (1991) propuseram a seguinte fórmula geral:



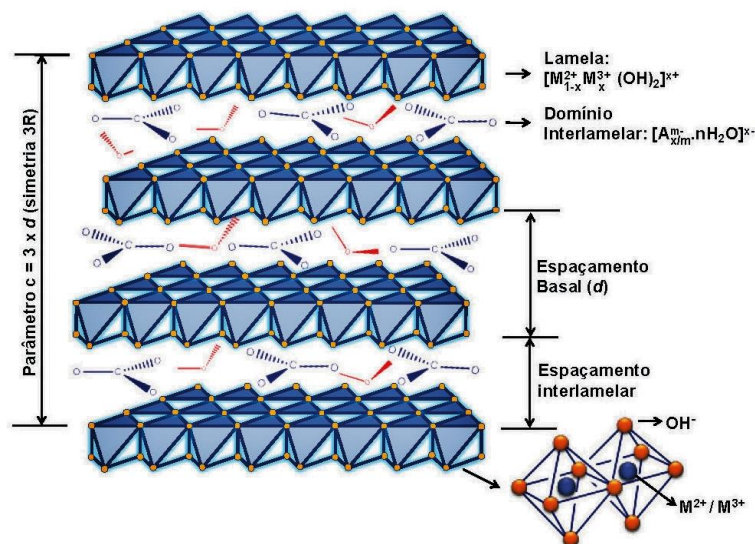
- M^{2+} representa um cátion metálico bivalente
- M^{3+} representa um cátion trivalente
- A^{n-} representa um ânion intercalado com carga n
- x representa a razão molar dos cátions, (M^{2+}/M^{3+})

Feitknechtite foi quem sintetizou os hidróxidos duplos lamelares pela primeira vez, em 1933, baseando-se em uma precipitação utilizando soluções aquosas de cátions metálicos e inserindo-as em uma solução básica. Porém foi por Hochstetter em 1842, na Suécia, identificou o mineral hidrotalcita pela primeira vez. Tratava-se de um

mineral branco, que depois de macerado apresentava aspecto de um pó realmente bem fino, cuja composição química era hidrocarbonato de magnésio e alumínio. A partir desse composto foi possível ter base para sintetizar outros hidróxidos duplos lamelares (CREPALDI & VALIM, 1998).

Os HDLs podem ser aplicados de diversas formas: catalisadores, precursores de catalisadores, trocadores iônicos, materiais adsorventes e possuem diversas aplicações no campo medicinal e ambiental. A sua grande área superficial contribui para que eles tenham forte aplicação em reações de catálise e adsorção. (CREPALDI & VALIM, 1998).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura dos HDLs.



Fonte: Cunha et al. 2010.

É preciso atender a alguns parâmetros para a possível formação dos HDLs, pois os cátions metálicos que serão incorporados na estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 a 0,74 Å, valores esses que se assemelham ao raio iônico do cátion Mg^{+2} (0,65 Å) (CREPALDI & VALIM, 1998).

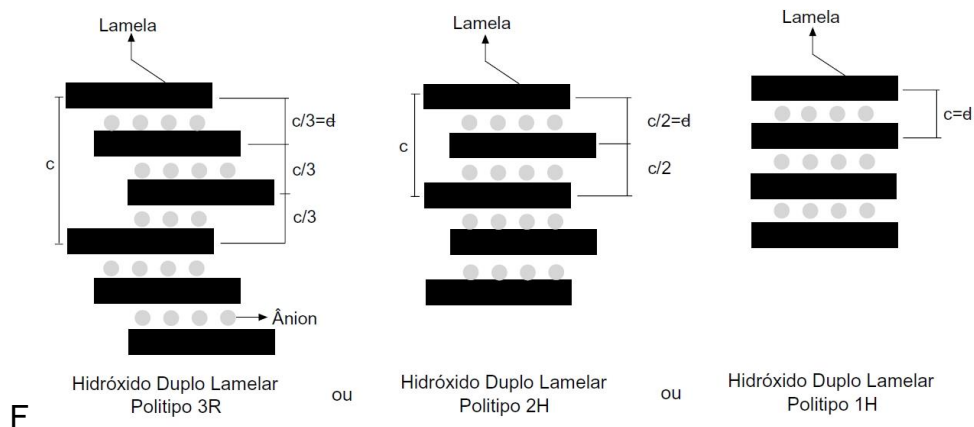
Os cátions divalentes podem ser de: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn; e os cátions trivalentes podem ser de: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga; o único cátion tetravalente que pode fazer parte da estrutura do HDL é o Ti, que se combina apenas com o Co (CREPALDI & VALIM, 1998).

Em relação aos ânions, como estão alojados nos espaços interlamelares, eles estão livres para se movimentar, o que atribui a eles a capacidade de troca iônica. Os íons passíveis de serem trocados podem ser inorgânicos, orgânicos ou até complexos com variados estados de oxidação (MARANGONI, 2005).

Por meio de cálculos da constante de equilíbrio, foi estabelecida uma ordem comparativa de seletividade dos ânions monovalente: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ e ânions divalentes: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$, onde constatou que os ânions com carga negativa maior (ânions divalentes) estabilizam mais e com maior facilidade que os monovalentes (MIYATA, 1983).

A cela unitária do HDL é hexagonal, com exceção da proporção $M^{2+}/M^{3+} = 1$, onde a configuração é ortorrômbica. Conforme ordenação do sistema hexagonal são encontrados 3 polítipos: 3R, com distância interlamelar (d) igual a $c/3$, encontrado na maioria das estruturas; 2H, com $d = c/2$ e 1H com $d = c$ (Figura 2) (SILVÉRIO, 2004).

Figura 2 - Polítipos de HDLs.



Fonte: CREPALDI & VALIM 1998.

Os parâmetros de cela unitária permitem analisar a rede cristalina do mineral, uma vez que o tamanho dos cátions influencia o parâmetro **a**, permitindo acompanhar os processos de substituição parcial de cátions nos compostos sintetizados, enquanto que o espaçamento basal interlamelar de camadas subjacentes influencia no parâmetro **c**, sendo responsável pela configuração (romboédrica) da hidrotalcita (CORAL, 2008).

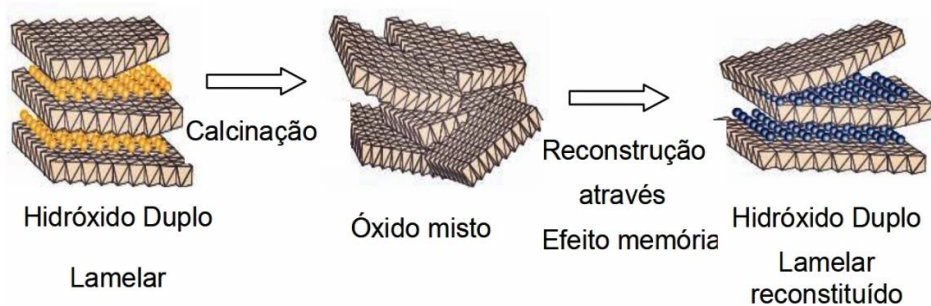
A decomposição térmica dos HDLs apresentam um perfil que pode variar de acordo com a composição química, quantidade relativa entre cátions di e trivalentes,

cristalinidade da amostra e atmosfera utilizada na decomposição. Normalmente, em atmosfera inerte, a decomposição dos HDLs ocorre em três estágios: (1) remoção de água adsorvida da superfície externa e da região interlamelar; (2) remoção de grupos hidroxila das lamelas e (3) remoção do ânion interlamelar (TEIXEIRA, 2011).

A primeira etapa inicia em temperatura ambiente até temperaturas próximas a 200°C, correspondendo à perda da água de hidratação. De 200°C a 450°C observa-se uma segunda faixa de perda de massa decorrente da decomposição de parte das hidroxilas e do CO_3^{2-} intercalado, formando um oxi-hidróxido duplo. De 450°C até próximo a 600°C, observa-se a decomposição do restante das OH^- e ânions CO_3^{2-} , formando o óxido misto de Mg e Al, com o colapso da estrutura lamelar (CREPALDI & VALIM, 1998).

Os HDLs possuem o chamado efeito memória que é a capacidade de reconstrução lamelar desses compostos a partir do precursor calcinado. Exemplificando, acontece quando uma hidrotalcita (HT) tem seu ânion interlamelar perdido devido à decomposição térmica, sendo o material calcinado obtido colocado em solução aquosa. O óxi-hidróxido misto obtido da calcinação é reidratado, recuperando a estrutura original e uma quantidade de ânions é intercalada para manter a eletroneutralidade, como representado na Figura 3 (TEIXEIRA, 2011).

Figura 3 - Efeito memória do HDL.



Fonte: TICHIT & COQ 2003 *apud* PEDROTTI 2010.

As propriedades de área superficial e porosidade são inter-relacionadas e são de grande importância para a aplicação da HT como adsorvente e catalisador (RODRIGUES et al., 2012). Normalmente os valores de área superficial específica encontrados para HDLs variam em uma faixa de 50 a 80 m^2/g . Contudo, Reichle, Kang & Everhardt (1986) sintetizaram HDLs de Mg e Al contendo CO_3^{2-} , utilizando

tratamento hidrotérmico em temperaturas de 65°C a 300°C, obtendo um valor de 200 m²/g para a amostra tratada na menor temperatura.

A área superficial específica de um sólido está diretamente relacionada ao método seguido para sintetizá-lo. Novos métodos de síntese tem sido propostos a fim de modificar as propriedades texturais de tal forma a aumentar a cristalinidades desses materiais (CARRIAZO et al., 2007 apud CORAL, 2012).

3.1.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DIRETA

- Método do sal-base ou co-precipitação

Método desenvolvido primeiramente por Feitknecht, utilizando soluções diluídas para formar hidróxido duplo lamelar do sistema Mg,Cr-CO₃. Posteriormente, foram propostas mudanças nesse método, dando destaque por sua vez, a Reichle (1985), que usou soluções ainda mais diluídas e com isso obteve melhores resultados (CARDOSO, 2002).

Este método exige controle das condições de síntese. Existem diversas variáveis que devem ser levadas em consideração, pois estão diretamente relacionadas ao resultado final do produto. Dentre essas variáveis, temos: tempo de gotejamento, pH final da solução formada, grau de agitação, temperatura da mistura (geralmente em temperatura ambiente, inferior a 35°C), temperatura do banho hidrotérmico e tempo de banho hidrotérmico, bem como a razão molar.

O método de coprecipitação pode ser utilizado a pH constante ou variável, sendo este último o mais utilizado na preparação, visto que a adição da solução do metal bivalente e trivalente sobre a solução alcalina (hidróxido) ocasiona a variação do pH. (CARDOSO, 2002).

Em pH constante, a coprecipitação é realizada adicionando-se uma solução contendo os sais dos cátions sobre a solução do ânion que se deseja estar intercalado. Sendo assim, o pH é controlado durante todo procedimento de síntese com a adição de uma solução alcalina. A temperatura da síntese geralmente é feita em temperatura ambiente e sob forte agitação (CREPALDI,1998).

A síntese realizada em pH constante tem maior vantagem que a primeira, ao passo que existe melhor controle das condições do procedimento. É possível obter maior homogeneidade, cristalinidade dos materiais e maior pureza da fase desejada (REIS, 2004).

- Método do sal-óxido

O método do sal-óxido foi primeiramente usado por Boehn et al. (1977) para preparar o HDL do sistema Zn,Cr-Cl. Este método consiste de uma reação de uma solução de óxido de um metal divalente em suspensão com uma solução de sal formado pelo ânion a ser intercalado e o cátion trivalente (JING, 2005). Neste método, a adição da solução do metal trivalente sobre o óxido do metal divalente em suspensão é realizada em momentos determinados e aos poucos até manter o pH constante (CREPALDI, 1998).

- Síntese hidrotérmica

Essa rota de síntese utiliza os cátions divalente e trivalente como óxidos, que por sua vez, são suspensos em água e então adiciona-se uma solução de ácido cuja base se pretende intercalar. Algumas vezes a solução de ácido é trocada pelo seu anidrido. Esse procedimento é sempre realizado sob alta pressão e temperatura, e apresenta grande vantagem em relação a outros métodos pois consegue evitar a presença de sais no material final (CARDOSO, 2006).

3.1.3 MÉTODOS DE SÍNTESE INDIRETA

- Troca iônica direta em solução

Este método consiste em utilizar um HDL precursor, geralmente contendo cloretos ou nitratos como ânions interlamelares, e posteriormente é colocado em contato com uma solução do ânion que se deseja intercalar. Espera-se que esse ânion substituinte apresente maior capacidade de estabilização na estrutura da lamela ou precisa estar em maior proporção que o ânion do material precursor (RIBEIRO, 2008).

- Troca iônica do ânion interlamelar em meio ácido

Como na maioria das rotas de síntese indireta, esse método também utiliza um HDL precursor contendo ânions carbonato ou ânions orgânicos susceptíveis à ação do ácido, pois estes ânions são protonáveis mesmo quando o valor do pH não é suficiente para destruir a lamela de hidróxidos. Uma solução do ácido cuja base se deseja intercalar é adicionado a suspensão do HDL precursor que

contém o ânion interlamelar mais vulnerável ao ataque do ácido. (CARDOSO, 2006).

- Substituição aniônica por regeneração do precursor calcinado
O HDL precursor que contém o ânion carbonato é calcinado para eliminar seu ânion. Posteriormente obtém-se um óxi-hidróxido duplo que dá origem a um novo HDL ao entrar em contato com uma solução do ânion que se deseja intercalar. No entanto, este método apresenta maior eficiência apenas em HDLs que apresentam propriedade de regeneração, ou seja, o efeito memória (REIS, 2004).
- Substituição em fase dupla
Neste método também se utiliza um HDL precursor contendo ânion doceilsulfato intercalado. A adição de um tensoativo catiônico (CTAB, brometo de N-cetil- N, N, N-trimetil-amônio) numa suspensão que contém o precursor promove a troca iônica dos ânions. (CARDOSO, 2002).

3.2 USOS E APLICAÇÕES

A aplicabilidade dos HDLs varia dependendo de suas propriedades físico-químicas, cristalinidade, estabilidade térmica, sua composição entre outros parâmetros, a sua finalidade e eficiência vai ser diferente. Podemos citar algumas aplicações:

- ❖ Catalisadores heterogêneos, pois através de tratamento térmico são capazes de produzir óxidos mistos básicos com alta área superficial. São capazes de catalisar reações de desidrogenação, condensação aldólica, polimerização, desidratação, isomerização, hidrogenação, entre outras (CAVANI et al., 1991).
- ❖ Como adsorventes e trocadores aniônicos, em virtude de sua alta área superficial específica. A troca aniônica acontece quando os ânions intercalados do material precursor possuem interação eletrostática menos intensa com a lamela. Quando maior for a concentração de carga do ânion que se deseja intercalar, maior será a interação eletrostática com as lamelas (CONCEIÇÃO & PERGHER, 2007).

- ❖ Especificamente, o HDL de Mg-Al-CO₃, é muito utilizado pela indústria farmacêutica como agente para o tratamento de úlceras gástricas (CARDOSO, 2002).
- ❖ Os HDLs tem a capacidade de aumentar a estabilidade térmica, resistência a chama de aditivos para polímeros de PVC, polipropileno e ABS, além de lhes atribuir maior estabilidade quando submetidos a radiação ultravioleta (CREPALDI & VALIM, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os HDLs do sistema Zn, Cu -Al (CO₃) e do sistema Zn-Al(CO₃) foram sintetizados utilizando soluções de sulfato de zinco hepta-hidratado (ZnSO₄.7H₂O) e sulfato de cobre penta-hidratado (CuSO₄.5H₂O), alumínio (Al⁰_(s)) e hidróxido de sódio (NaOH). As sínteses foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando água deionizada e reagentes com grau analítico de pureza (Sigma Aldrich).

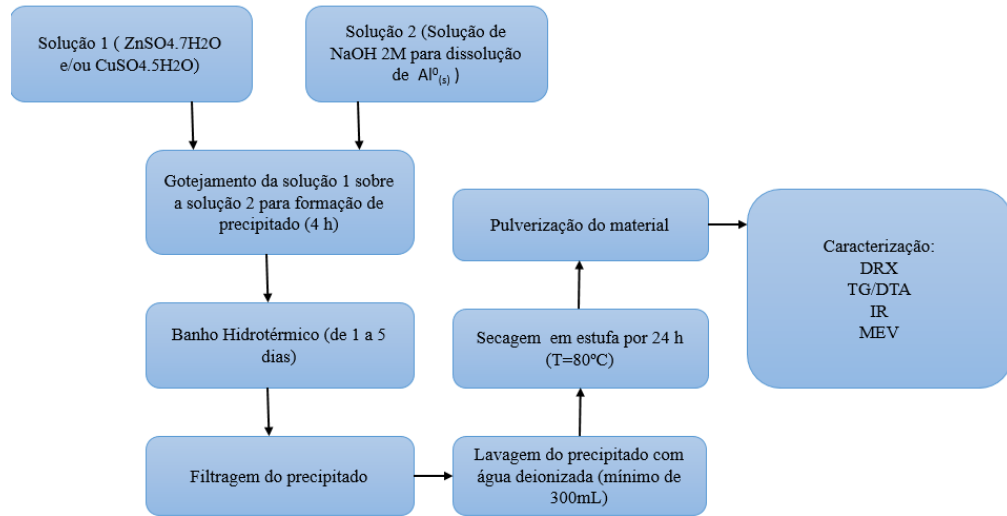
4.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE

Na realização do primeiro experimento, no qual a variável pré-estabelecida foi a razão molar, foram preparadas 5 soluções de ZnSO₄.7H₂O e CuSO₄.5H₂O, com as seguintes concentrações para ambas: 0,17; 0,33; 0,49, 0,65 e 0,97 mol/L. A solução contendo os sais de Zn e Cu foi denominada Solução 1. A Solução 2 foi preparada utilizando 2 mol/L de NaOH para a dissolução de 1 mol de Al⁰_(s).

No segundo experimento foi utilizado o melhor resultado do experimento anterior, a fim de avaliar a influência do tempo de banho hidrotérmico. As amostras SBH-1, SBH-2 e SBH-3 foram submetidas a tempo de BH = 1, 2 e 3 dias, respectivamente.

No terceiro e último experimento, a variável pré-estabelecida foi a razão molar. Foram preparadas 7 soluções de ZnSO₄.7H₂O com as seguintes concentrações: 0,25; 0,37; 0,5; 0,75; 1 e 1,5 mol/L. Posteriormente foi preparada uma solução utilizando 2 mol/L de NaOH para a dissolução de 1 mol de Al⁰_(s), essa solução foi denominada Solução 2.

Adicionou-se a Solução 1 sobre a Solução 2, com fluxo de gotejamento estipulado em 0,1mL/minuto. Posteriormente, a solução com o precipitado foi submetida a banho hidrotérmico T=80°C t = 1 a 5 dias. E então o material foi filtrado, lavado, até pH neutro e seco a 100°C por 24 em estufa. Após a secagem as amostras foram caracterizadas. O Figura 4 a seguir detalha o processo de síntese e a Tabela 1 esta apresenta as condições de síntese dos experimentos 1, 2 e 3.

Figura 4 – Fluxograma de síntese dos HDLs.**Tabela 1** : Resumo das condições de síntese utilizadas.

	Amostras	Tempo de BH (dias)	Razão molar (M ²⁺ :M ³⁺)	pH
Experimento 1	PRM-0,25	5	0,25	13
	PRM-0,5	5	0,5	13
	PRM-0,75	5	0,75	12
	PRM-1	5	1	12
	PRM-1,5	5	1,5	12
Experimento 2	SBH-1	1	0,25	12
	SBH-2	2	0,25	12
	SBH-3	3	0,25	12
Experimento 3	TRM-0,5	2	0,5	13
	TRM-0,75	2	0,75	13
	TRM-0,1	2	1	12
	TRM-1,5	2	1,5	12
	TRM-2	2	2	12
	TRM-2,5	2	2,5	11
	TRM-3	2	3	12

Todas as amostras foram submetidas ao BH com T=80°C, o tempo de gotejamento foi estipulado em 4 horas e velocidade de agitação moderada.

4.3 Análise por Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de DRX para o material foram obtidos no difratômetro PANalytical X PERT-PRO PW 3050, usando radiação Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tempo de contagem 20s, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. O software utilizado para indexação dos picos foi: X' PERT HighScore, versão (2.1b), utilizando o banco de dados International Center for Diffraction Data (ICDD). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral, no Instituto de Geociências da UFPA.

Os parâmetros cristalográficos a , c e V da cela unitária de todas as amostras foram calculados através dos dados de XRPD.

4.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento utilizado foi o microscópio Zeiss – LEO 1430, as amostras foram metalizada em ouro, tempo de recobrimento de 2 min, corrente do feixe de elétrons = 90 μA , voltagem de aceleração constante = 10 kV, distância do trabalho = 15 mm. As imagens de MEV foram obtidas no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV, no Instituto de Geociências da UFPA.

4.5 Análise Térmica (TGA-DTA)

As medidas foram efetuadas em um equipamento modelo DTG-60AH, da SHIMADZU, utilizando uma faixa de temperatura de 25 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em fluxo de ar e cadinho de alumina. A aquisição de dados dos registros e o tratamento dos dados foram obtidos com o software TA60, versão 2.21, também da SHIMADZU.

4.6 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)

As análises de IR foram realizadas no Laboratório P&D Farmacêutico e Cosmético, pertencente ao Instituto de Farmácia – UFPA, em um espectrômetro SHIMADZU, modelo IRPrestige21. Foram utilizados 1 mg da amostra para 99 mg de KBr a pressão de 1,8 kbar sob vácuo. A faixa espectral de análise foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DRX

5.1.1 Experimento 1

No primeiro experimento a variável alterada foi a razão molar (M^{2+}/M^{3+}) = 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5. As quatro primeiras amostras, como podemos ver na Figura 6, apresentaram picos característicos do mineral Hidróxido Carbonato Hidratado de Cu, Zn e Al. No entanto, pelos resultados apresentados nos difratogramas, observa-se que o aumento da razão molar de 0,5 até 1,5, promove maior enriquecimento das fases paralelas de ZnO e $Al(OH)_3$ e, conseqüentemente, os picos característicos do HDL diminuem de intensidade. Os picos basais (003) e (006) da amostra PRM-0,25 aparecem bem agudos e intensos, enquanto que nas demais amostras os mesmos picos vão perdendo intensidade até desaparecer, como observado na amostra PRM-1,5 (Figura 6). Com o aumento da razão, os picos referentes ao ZnO ficam mais agudos e aumentam sua intensidade. É possível afirmar que quanto menor a razão molar para os HDLs do Sistema Zn, Cu – $Al(CO_3)$, nas condições de síntese estudadas neste trabalho, melhor é o grau de ordenamento estrutural e menor o enriquecimento de fases paralelas.

Figura 5: Difratograma da amostra PRM-0,25.

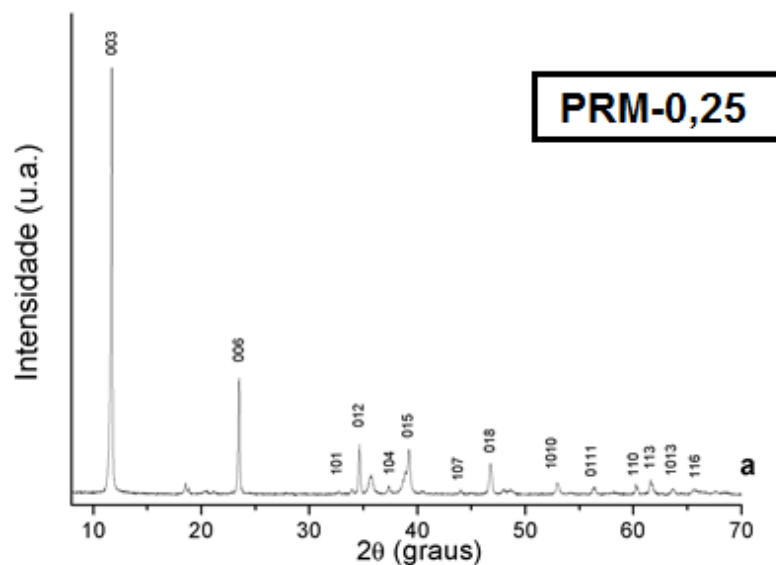
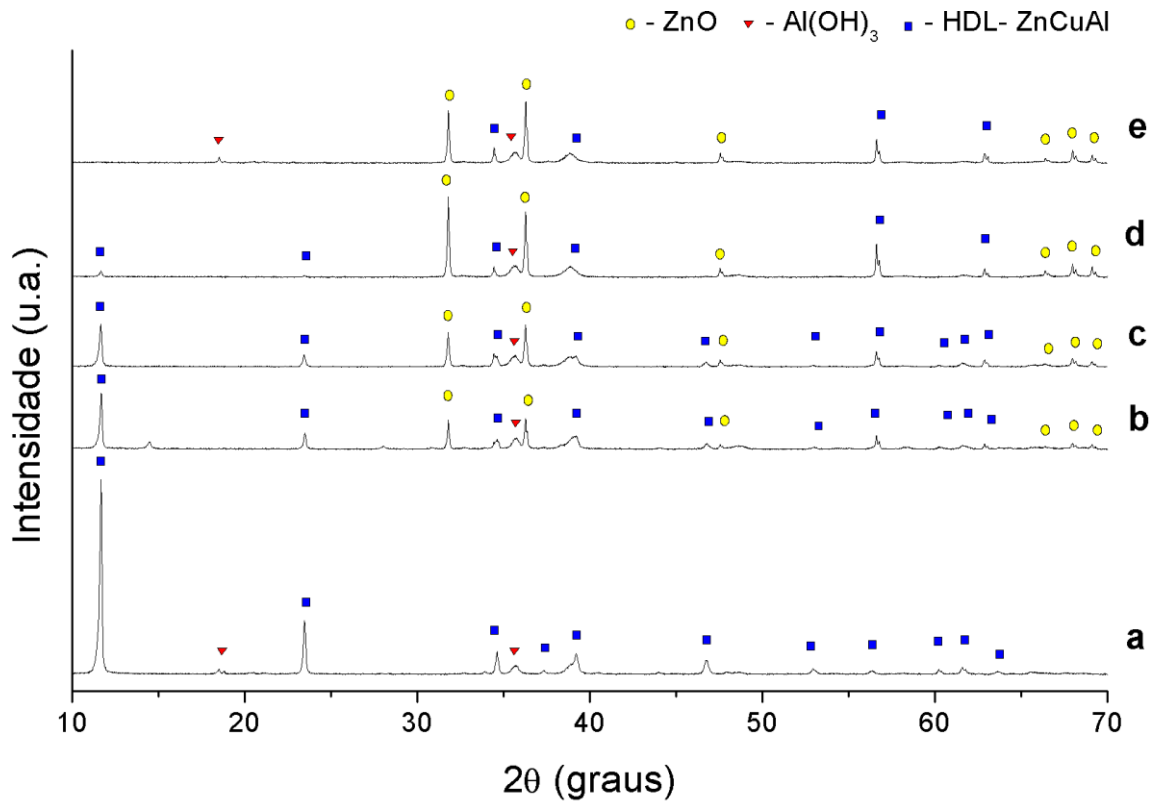


Figura 6: Difratogramas dos compostos referentes ao primeiro experimento 1
(a)PRM-0,25; (b)PRM-0,5 ; (c)PRM-0,75 ; (d)PRM-1 e (e)PRM-1,5.



No primeiro experimento, a amostra PRM-0,25 apresentou o melhor resultado, com reflexões características do mineral Hidróxido Carbonato Hidratado de Cu, Zn e Al: (003), (006) e (012); indexados de acordo com a base de dados ICDD: ficha PDF 00-038-0487 (Tabela 2). A presença de picos intensos e agudos atesta elevado grau de ordem estrutural do material, como observado na Figura 5.

Tabela 2: Índices de Miller e espaçamentos basais (Å) da amostra PRM-0,25 e do mineral de referência.

Amostra – PRM-0,25			
Hkl	2θ (ICDD 00-038-0487)	2θ (PRM-0,25)	DESVIO (%)
003	11,751	11,7013	-0,4
006	23,580	23,4911	-0,4
012	34,618	34,6257	0,02
015	39,259	39,2136	-0,1
018	46,892	46,7335	-0,3
113	61,571	61,5825	0,02
110	60,242	60,2178	-0,04
1010	53,112	52,9384	-0,3
104	37,377	37,3423	-0,1
101	33,929	33,9080	-0,1
116	65,547	65,5331	-0,02
107	44,074	44,0008	-0,2
0111	56,555	56,3861	-0,3
1013	63,834	63,6350	-0,3

Os parâmetros cristalográficos **a**, **c** e **V** da cela unitária da amostra PRM-0,25 do primeiro experimento foram calculados através dos dados de XRPD. Os valores encontrados são semelhantes aos valores de referência, como mostra a Tabela 3, atestando elevado grau de ordenamento estrutural dessa amostra. Em virtude disso, a mesma razão molar será utilizada no segundo experimento, no qual será testado o tempo de banho hidrotérmico.

Tabela 3 - Parâmetros **a** e **c** e volume da amostra PRM-0,25 e mineral de referência.

	ICDD 00-038-0487	PRM-0,25
a=b (Å)	3,0720	3,0727 ± 0,001
c (Å)	22,6200	22,7370 ± 0,010
V (Å³)	184,87	185,90 ± 0,136

A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros da cela unitária encontrados de todas as amostras do primeiro experimento. Em comparação, pode-se afirmar, principalmente pelo valor da incerteza ou erro do volume encontrado das amostras, que o aumento da razão molar promove diminuição do grau de ordenamento estrutural das mesmas.

Tabela 4 - Parâmetros de **a** e **c** e volume das amostras PRM-0,25; PRM-0,5; PRM-0,75; PRM-1; PRM-1,5 e mineral de referência.

	ICDD 00-038-0487	PRM-0,25	PRM-0,5	PRM-0,75	PRM-1	PRM-1,5
a=b (Å)	3,0720	3,0727 ± 0,001	3,0642 ± 0,0055	3,0696 ± 0,0105	3,0603 ± 0,0071	3,0642 ± 0,0949
c (Å)	22,6200	22,7370 ± 0,010	22,5620 ± 0,0666	22,7445 ± 0,1215	22,4943 ± 0,0915	22,7976 ± 0,5939
V (Å³)	184,87	185,9 ± 0,136	183,5 ± 0,856	185,6 ± 1,606	182,4 ± 1,127	185,4 ± 12,461

5.1.2 Experimento 2

No segundo experimento foi utilizado o melhor resultado do experimento anterior, e teve o BH como variável analisada. Os difratogramas a seguir (Figura7) são referentes as amostras: SBH-1, SBH-2, SBH-3, e apresentam reflexões características do mineral Hidróxido Carbonato Hidratado de Cu, Zn e Al, indexados de acordo com a base de dados ICDD: ficha PDF 00-038-0487 (Tabela 5).

Observou-se que os HDLs sintetizados nesse experimento possuem elevado grau de ordenamento estrutural, pois apresentam picos simétricos, estreitos e com alta intensidade. No entanto, o melhor resultado é referente a amostra SBH-3, onde os picos apresentam-se mais intensos que os das demais amostras. Isso está relacionado ao tempo de BH ao qual essa amostra foi submetida, pois esta condição beneficia o ordenamento estrutural.

Figura 7: Difratogramas do segundo experimento: (f) SBH-3, (g) SBH-2 e (h) SBH-1.

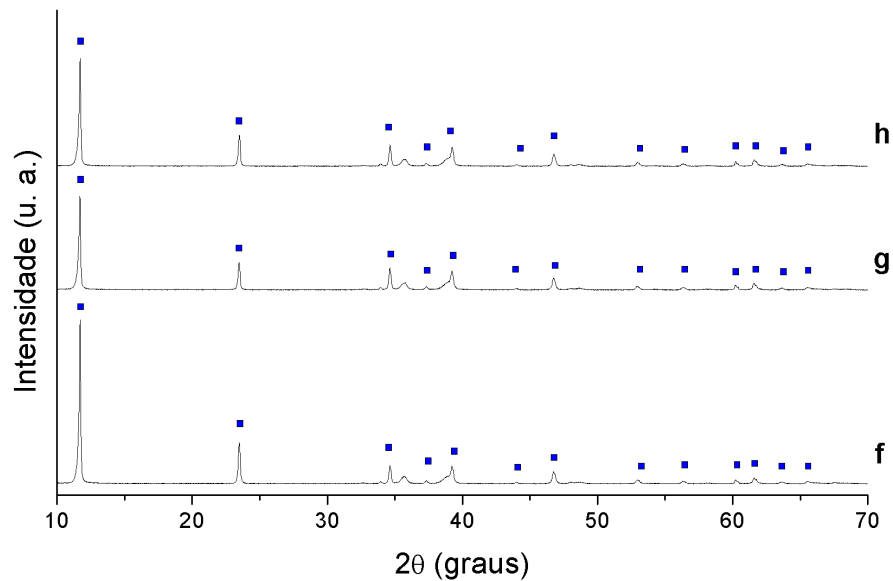


Tabela 5: Índices de Miller e ângulos 2θ das amostras do segundo experimento.

<i>hkl</i>	2θ (ICDD 00-038-0487)	2θ (PRM-0,25)	2θ (SBH-1)	2θ (SBH-2)	2θ (SBH-3)
003	11,751	11,7013	11,7076	11,6989	11,7132
006	23,580	23,4911	23,4803	23,7080	23,4989
012	34,618	34,6257	34,6246	34,6209	34,6357
015	39,259	39,2136	39,2220	39,2304	39,2397
018	46,892	46,7335	46,7550	46,7206	46,7683
113	61,571	61,5825	61,5686	61,5760	61,5963
110	60,242	60,2178	60,2308	60,2286	60,2311
1010	53,112	52,9384	52,9218	52,9417	52,9606
104	37,377	37,3423	37,3299	37,3056	37,3046
101	33,929	33,9080	33,9337	33,9211	33,9374
116	65,547	65,5331	65,5234	65,5321	65,5562
107	44,074	44,0008	43,9761	43,9925	43,9843
0111	56,555	56,3861	56,3106	56,3389	56,3100
1013	63,834	63,6350	63,5785	63,6775	63,6088

Tabela 6 - Parâmetros de **a** e **c** e volume das amostras PRM-0,25; SBH-1; SBH-2; SBH-3 e mineral de referência.

	ICDD 00-038- 0487	PRM-0,25	SBH-1	SBH-2	SBH-3
a=b (Å)	3,0720	3,0727	3,0728	3,0765	3,0737
c (Å)	22,6200	22,7370	22,7596	22,7422	22,7729
V (Å³)	184,87	185,9	186,1	186,3	186,3

Neste experimento, foi possível concluir através dos resultados que o tempo de BH é uma variável determinante para a formação do HDL. A amostra SBH-3 que foi submetida a um tempo maior de BH (3 dias) apresentou os picos (003) e (006) com intensidade superior as demais amostras.

5.2 Experimento 3

Os difratogramas a seguir (Figura 8) são referentes ao terceiro experimento, no qual a variável pré-estabelecida foi a razão molar (M^{2+}/M^{3+}), a fim de identificar qual a razão molar ideal para a síntese do material de interesse. As amostras TRM-2; TRM-2,5 e TRM-3 apresentaram reflexões características do mineral Hidróxido Carbonato Hidratado de Zn e Al, como mostra a Tabela 7, indexados de acordo com a base de dados ICDD: ficha PDF 00-048-1024.

Observou-se nessas três amostras a perda de intensidade dos picos característicos do HDL conforme a diminuição da razão molar, e conseqüentemente o enriquecimento das fases paralelas de ZnO e $Al(OH)_3$.

As amostras TRM-1,5; TRM-1; TRM-0,75 e TRM-0,5 apresentaram ZnO e $Al(OH)_3$ como fases principais evidenciando que a partir de $M^{2+}/M^{3+}=1,5$ a diminuição da razão molar promove apenas a formação de óxido e hidróxido.

A amostra TRM-2,5 apresentou os picos principais (003),(006),(012) referentes ao HDL bem intensos e agudos, no entanto, na amostra TRM-2 observou-se baixa intensidade nos picos basais (003) e (006), e em sua composição é predominante a presença de duas fases paralelas : ZnO e $Al(OH)_3$. A amostra TRM-3 também apresentou picos intensos e agudos, porém com a presença de duas fases paralelas, já citadas.

É possível afirmar que para a formação do Hidróxido Carbonato Hidratado de Zn e Al, nas condições de síntese utilizadas no trabalho, a razão molar ideal se encontra no intervalo entre 2 e 3. Acima de 3 favorece a diminuição do grau de ordenamento estrutural do HDL e abaixo de 2 beneficia a formação apenas de óxido e hidróxido.

Figura 8: Difratogramas do terceiro experimento: amostras (i) TRM-0,5; (j) TRM-0,75; (k) TRM-1, (l) TRM-1,5, (m) TRM-2, (n) TRM-2,5 e (o) TRM-3.

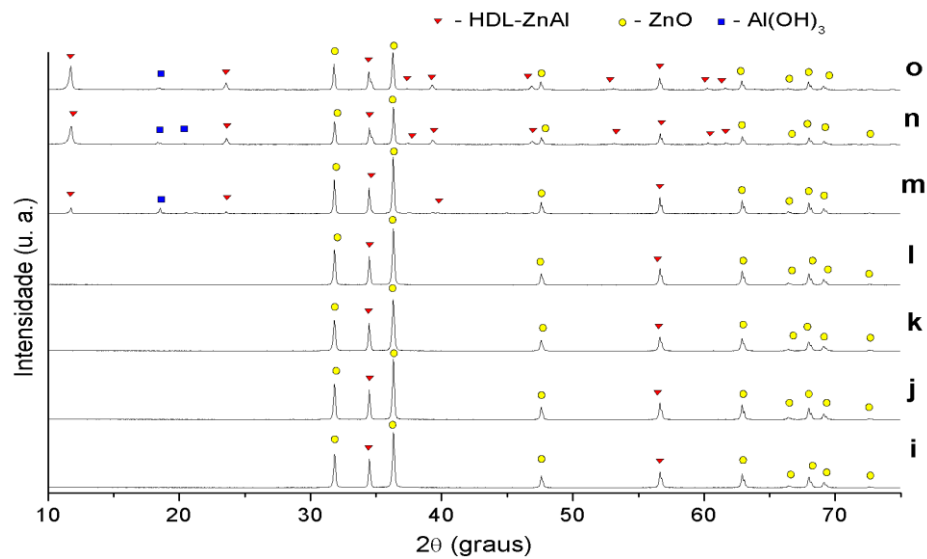


Tabela 7: Índices de Miller e ângulos 2θ das amostras TRM-2,5 e TRM-3 do terceiro experimento.

<i>Hkl</i>	2θ (ICDD 00-048-1024)	2θ (TRM-2,5)	2θ (TRM-3)
003	11,759	11,7752	11,7388
006	23,643	23,5884	23,5701
012	34,729	34,7388	34,6556
015	39,366	39,3322	39,2541
018	46,969	46,9160	46,8688
113	61,790	61,6350	61,6201
110	60,428	60,2894	60,2538
1010	53,212	53,0854	53,0583
104	37,426	37,4266	37,3616
101	33,995	33,9393	33,9669

116	65,808	65,6480	-
1013	64,030	63,8955	63,8483
0111	56,631	56,6584	56,6156
107	44,165	44,1282	44,0935

De acordo com a Tabela 8, a amostra TRM-2 apresenta valores próximos aos valores de referências porém com margem de erro maior que das outras amostras, comprovando seu baixo grau de ordenamento estrutural. Os valores encontrados dos parâmetros da cela unitária das amostras TRM-2,5 e TRM-3 são semelhantes e compatíveis com os valores de referência do mineral Hidróxido Carbonato Hidratado de Zn e Al, e confirmam que as amostras possuem elevado grau de ordenamento estrutural, e que pertencem ao sistema romboedral, como esperado.

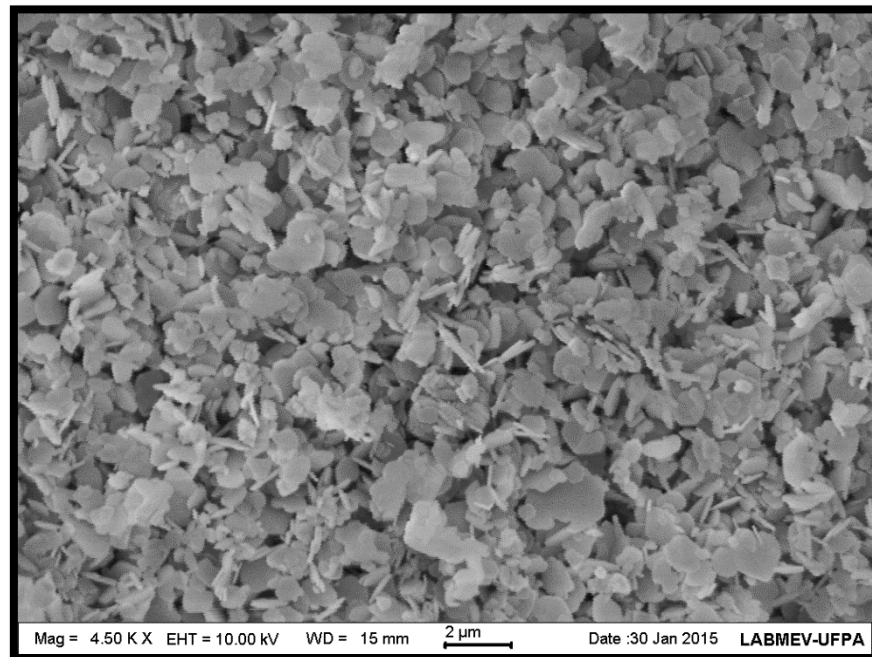
Tabela 8 - Parâmetros **a** e **c** e volume das amostras TRM-2; TRM-2,5; TRM-3 e mineral de referência.

	ICDD 00-048-1024	TRM-2	TRM-2,5	TRM-3
a=b (Å)	3,0620	3.0681 ± 0.0043	3,0705 ± 0,0021	3,0701 ± 0,0020
c (Å)	22,5900	22.6270 ± 0.0560	22,6340 ± 0,021	22,6355 ± 0,0177
V (Å³)	183,42	184.5 ± 0.694	184,8 ± 0,3	184,8 ± 0,3

5.3 Análise morfológica dos cristais (MEV)

A micrografia a seguir (Imagem 1) é referente ao melhor resultado do primeiro experimento (PRM-0,25), no qual a variável pré-estabelecida foi a razão molar . A imagem mostra a presença do hábito hexagonal típico dos HDLs, bem como o hábito acicular típico do óxido de zinco. É possível observar, pelos seus respectivos hábitos, a presença de todos os minerais (Hidróxido Carbonato Hidratado de Cu, Zn e Al, ZnO e Al(OH₃)) encontrados no difratograma dessa amostra.

Imagem 1- Micrografia referente ao melhor resultado do experimento 1: PRM-0,25

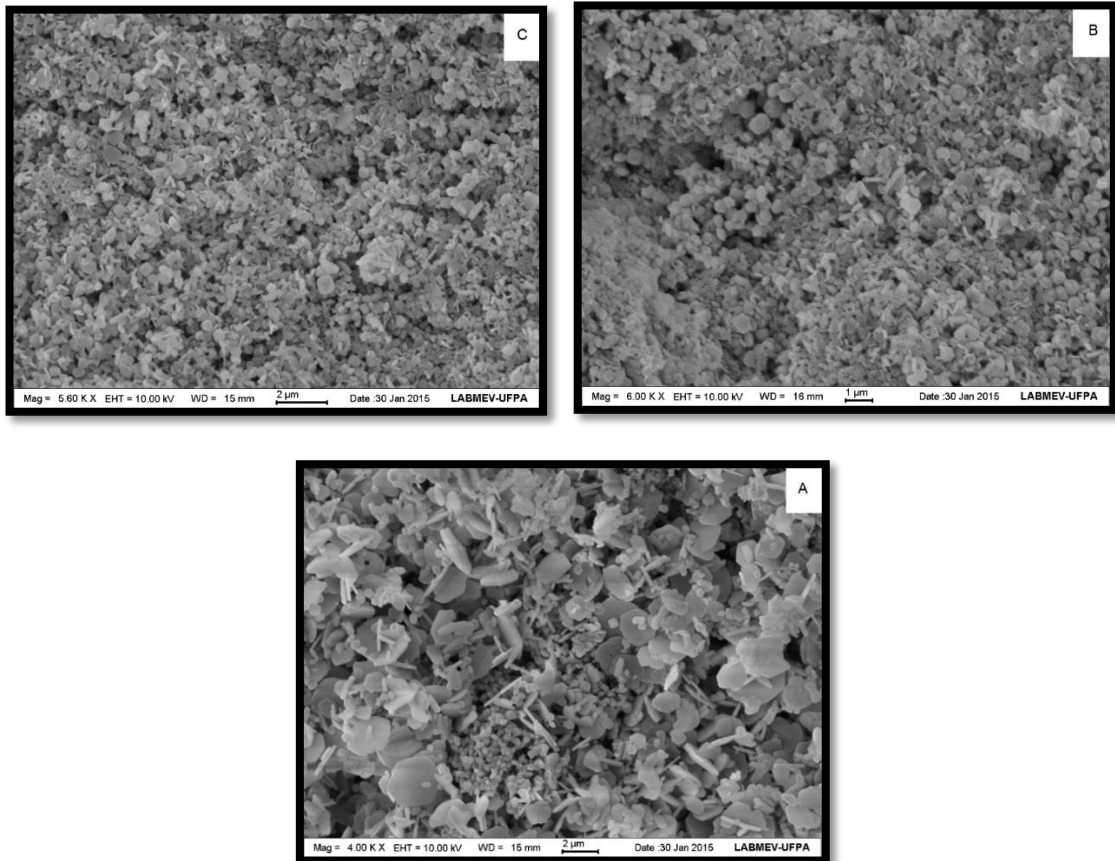


As micrografias a seguir são referentes aos compostos do segundo experimento, no qual a variável pré-estabelecida foi o tempo de BH. A amostra SBH-3 foi aquela que apresentou os cristais de maior tamanho em condições de síntese com tempo de BH = 3 dias. Nesta amostra é possível observar o hábito hexagonal, ao passo que nas demais amostras, percebeu-se diminuição dos cristais.

Este comportamento está atrelado a condição de síntese das amostras, que foi o tempo de BH. A amostra SBH-2 foi submetida ao tempo de 2 dias de BH, e a amostra SBH-1 por apenas 1 dia. Em comparação, é possível afirmar que esta variável tem influência no tamanho dos cristais pois, quanto maior o tempo de BH, mais elevado é o grau de ordem estrutural.

Foram observados também cristais com hábito acicular, característico dos óxidos de zinco. Todos os minerais encontrados no DRX (Hidróxido Carbonato Hidratado de Cu, Zn e Al, ZnO, Al(OH)₃), tanto na melhor amostra do experimento 1 quanto nas amostras do experimento 2, foram observados nas microscopias por seus respectivos hábitos.

Imagem 2: Micrografias referentes as amostras do experimento 2: (A)SBH-3; (B)SBH-2; (C)SBH-1.

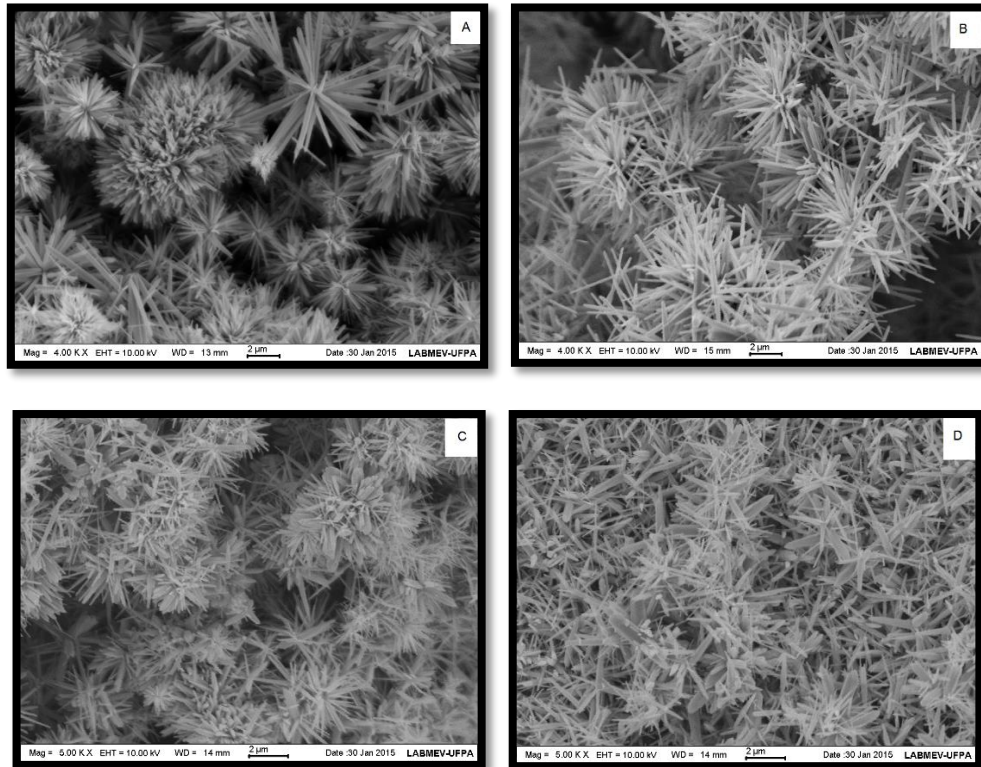


As micrografias a seguir são referentes as quatro primeiras amostras do terceiro experimento, no qual a variável pré-estabelecida foi a razão molar (M^{2+}/M^{3+}). Em todas as amostras é possível observar que os cristais estão bem definidos.

As imagens das amostras TRM-0,5; TRM-0,75; TRM-1; TRM-1,5; TRM-2, mostram cristais bem formados com hábito acicular, no entanto, sem a formação de HDL. Em concordância com os difratogramas das amostras pode-se afirmar que se trata de óxido de zinco e hidróxido de alumínio.

Pelas micrografias é possível afirmar que a diminuição da razão molar nesse experimento ocasionou o enriquecimento das fases paralelas e a diminuição do grau de ordem estrutural do HDL.

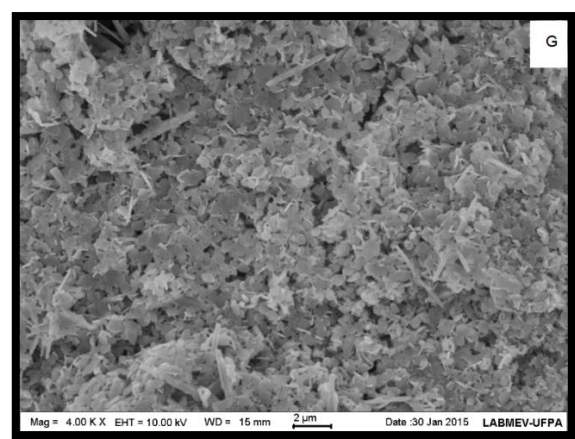
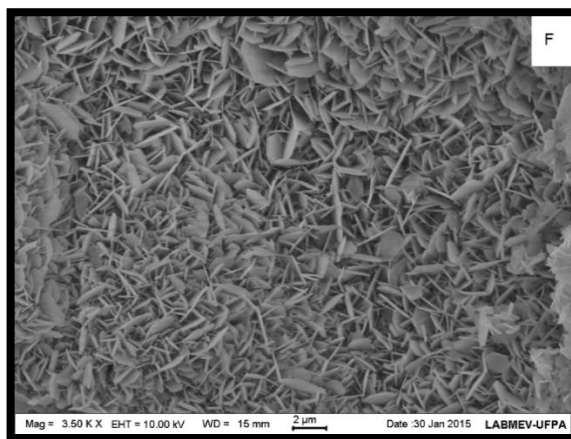
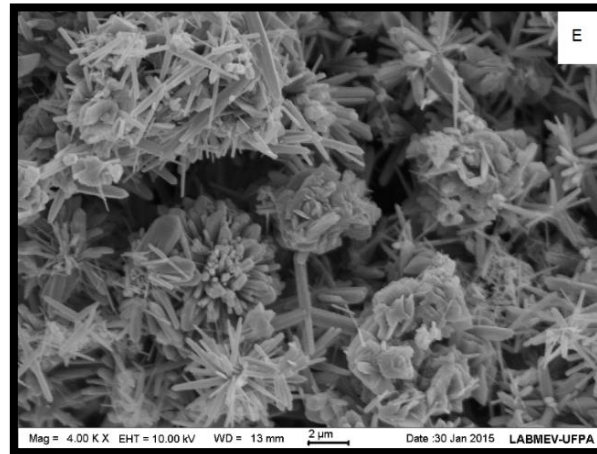
Imagem 3: Micrografias referentes as quatro primeiras amostras do terceiro experimento: (A)TRM-0,5; (B)TRM-0,75; (C)TRM-1; (D)TRM-1,5.



As micrografias a seguir são referentes as três últimas amostras do terceiro experimento. Essas três amostras apresentaram formação do HDL e pelas imagens observou-se o hábito hexagonal característico do mesmo. Porém, também foi possível notar o hábito acicular característico do óxido de zinco, que se encontra na amostra como fase paralela.

A amostra TRM-2,5 apresentou o melhor resultado, onde pode-se verificar elevado grau de ordem estrutural com o hábito hexagonal e faces bem definidas como mostra na Imagem 4 (F).

Imagem 4 : Micrografias referentes as três últimas amostras do experimento 3: (E) TRM-2; (F)TRM-2,5; (G)TRM-3.



Neste experimento, as micrografias evidenciaram que existe um intervalo entre as razões molares para melhor formação do HDL, que seria entre 2 e 3. Na imagem da amostra TRM-2 observou-se a presença de hábitos aciculares, característico do ZnO, no entanto é possível notar a presença de algumas fases hexagonais bem definidas, característico do HDL.

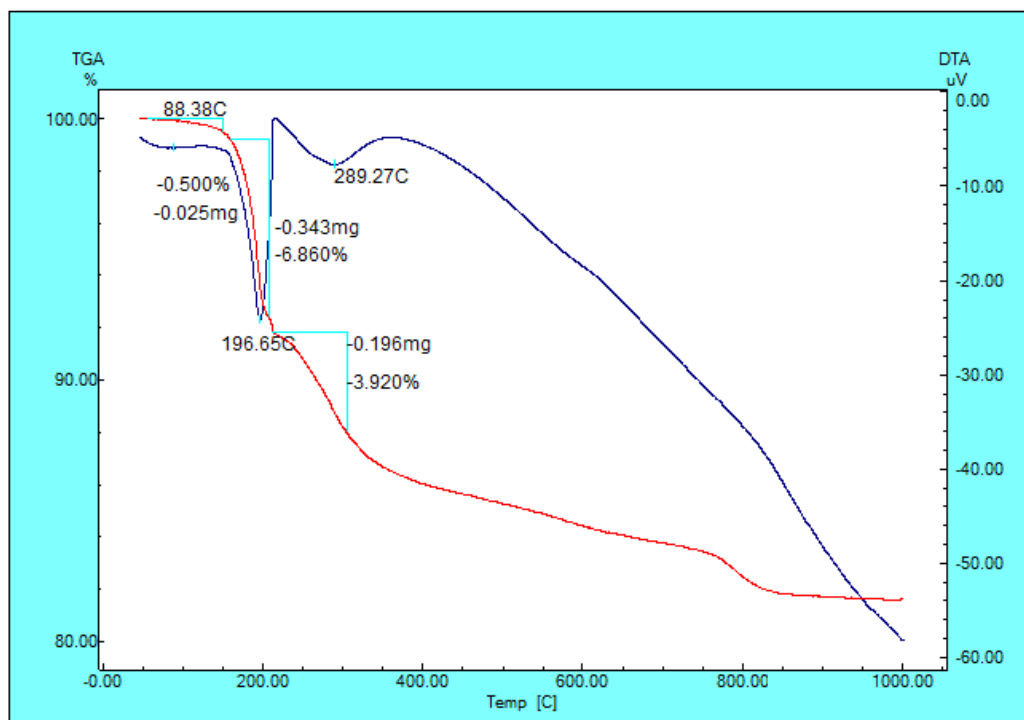
Na imagem referente à amostra TRM-3, percebe-se a perda do grau de ordenamento cristalino, apesar de ser possível, ainda assim, observar o hábito hexagonal característico do HDL.

5.4 Análise térmica DTA-TGA

As medidas de análises térmicas DTA-TGA foram realizadas apenas no Experimento 2 e nos dois melhores resultados do Experimento 3 (TRM-2,5 e TRM-3), em que houve formação dos HDLs. As curvas da análise térmica da amostra SBH-3 mostram resultados ligeiramente distintos das demais amostras do mesmo experimento, pois apresenta um pico endotérmico a mais. Nas amostras SBH-1 e SBH-2 foi possível distinguir 3 picos endotérmicos relacionados as etapas de decomposição.

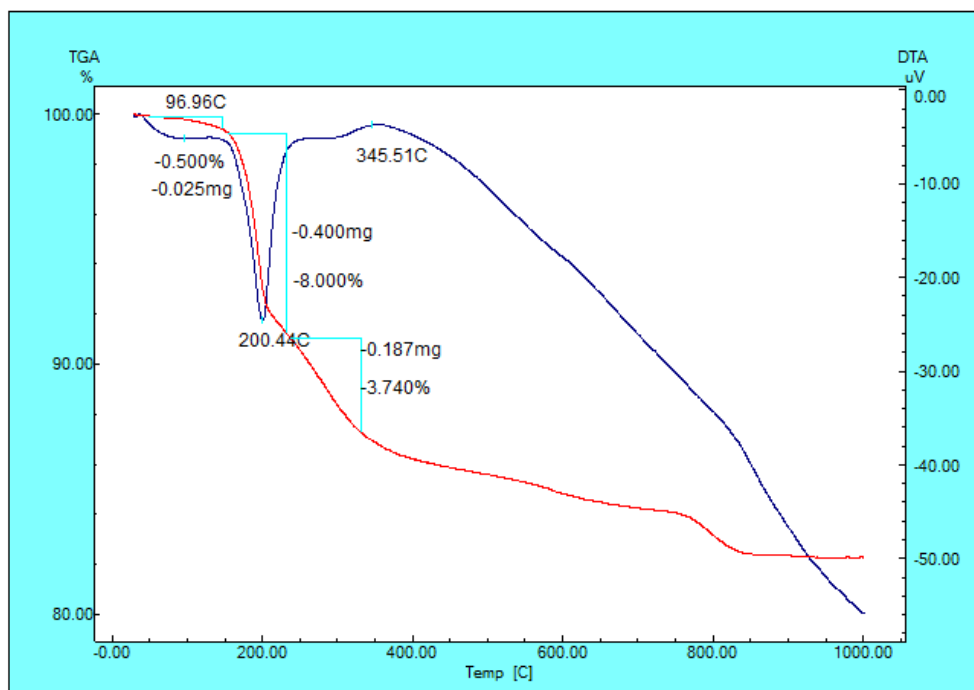
A amostra SBH-1 corresponde ao HDL do sistema Zn,Cu-Al (CO_3), e foi submetida ao BH por 1 dia. O primeiro pico endotérmico representa a perda de água das moléculas de água adsorvidas na superfície do material ($88,38^\circ\text{C}$) e a perda água interlamelar ($196,65^\circ\text{C}$). A desidroxilação e a descarbonatação dessa amostra ocorreu a $289,27^\circ\text{C}$. A somatória do percentual das massas perdidas durante o processo de decomposição desse HDL correspondeu a uma perda total de 8,3%.

Figura 9: Curvas das análises DTA-TGA da amostra SBH-1



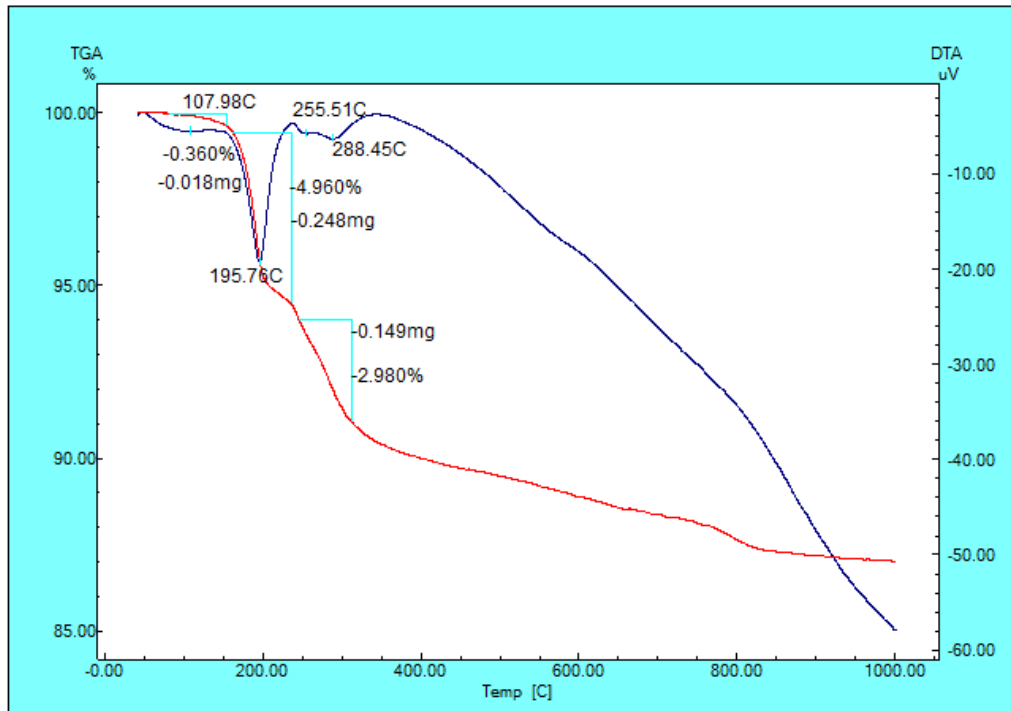
As amostras SBH-2 foi submetida ao tempo de BH estipulado em 2 dias. O primeiro pico endotérmico está associado a perda de água adsorvida na superfície do material (96,96°C), o segundo pico endotérmico corresponde a perda de água interlamelar, e ocorreu em 200,44°C. O terceiro pico endotérmico é referente à desidroxilação e à descarbonatação, ocorreu em 345,44°C. A somatória das percentagens de massa perdidas durante o processo de decomposição desse material correspondeu a uma perda de 12,24%.

Figura 10: Curvas das análises DTA-TGA da amostra SBH-2.



Na amostra SBH-3, observou-se a presença de apenas 4 picos endotérmicos. A perda de água adsorvida na superfície do material foi atribuída ao primeiro pico (107,98°C), o segundo pico ocorreu em 195,76°C e corresponde a perda de água interlamelar. A desidroxilação desta amostra aconteceu em 196,65°C. A descarbonatação do material está relacionada ao quarto pico endotérmico (289,27°C). A somatória das percentagens de massa perdidas durante o processo de decomposição desse HDL correspondeu a uma perda de 11,28%.

Figura 11: Curvas das análises DTA-TGA da amostra SBH-3.



As análises térmicas a seguir, mostram o comportamento térmico das amostras TRM-2,5 e TRM-3, obtidas no terceiro experimento, no qual a variável pré-estabelecida foi $M^{2+}/M^{3+} = 2,5$ e 3. As duas amostras apresentaram 4 picos endotérmicos com valores próximos de temperatura, bem como o valor da perda de massa.

Observou-se nos dois primeiros picos endotérmicos da amostra TRM-2,5, a perda de água adsorvida na superfície do material e a perda da água interlamelar em 67,85°C e 196,59°C, respectivamente. O terceiro pico corresponde a desidroxilação (273,55°C) e o quarto pico está relacionado a descarbonatação (578,81°C). A somatória da decomposição desse HDL correspondeu a uma perda de 9,04% em massa.

Na amostra TRM-3, a perda de água adsorvida na superfície do material ocorreu em 93,74°C, a perda de água interlamelar 198,89°C. No terceiro e quarto pico endotérmico, houve a desidroxilação em 269,08°C e a descarbonatação em 558,18°C. A somatória da decomposição desse HDL correspondeu a uma perda de 8,1% em massa.

Figura 12: Curvas das análises DTA-TGA da amostra TRM-2,5

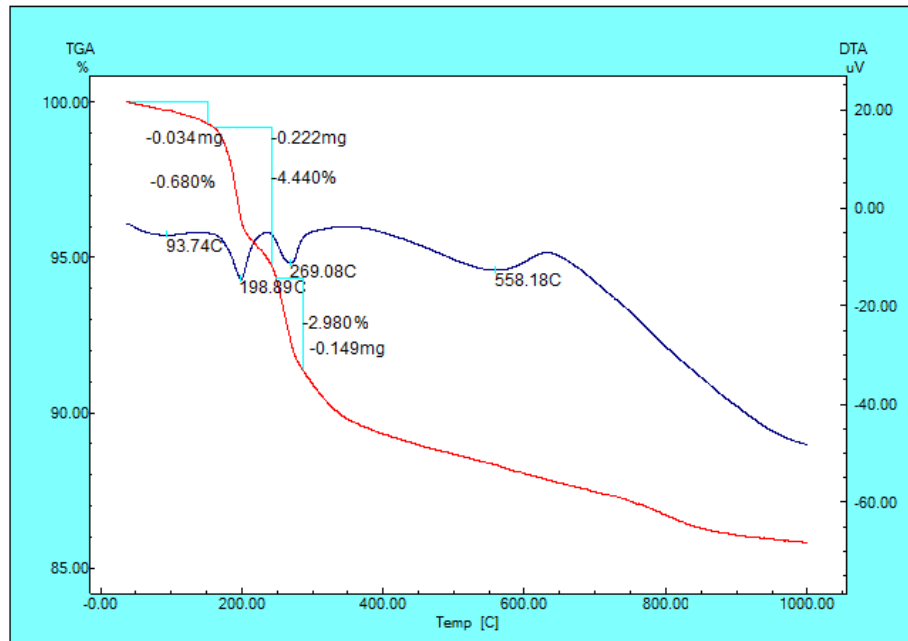
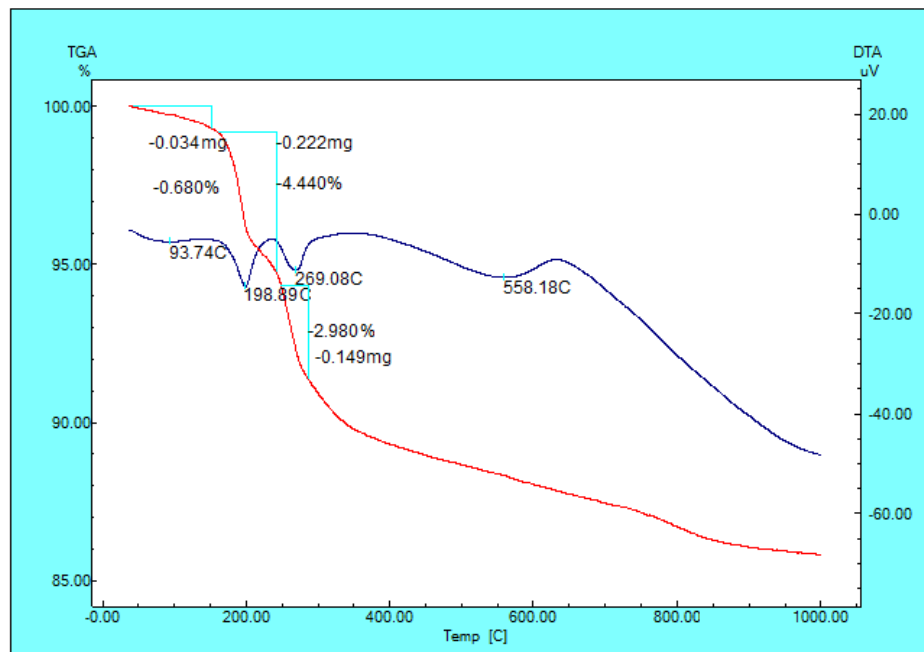


Figura 13: Curvas das análises DTA-TGA da amostra TRM-3.



No caso do carbonato intercalado, como nesse trabalho, a desidroxilação ocorre em um intervalo que pode variar entre 235 a 330°C. Enquanto a descarbonatação pode acontecer em duas etapas no processo de decomposição. Entre aproximadamente 330 a 371°C ou no intervalo 371°C a 541°C. (Vágvölgyi et al. 2007).

5.5 Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR)

As Figuras 14 e 15 apresentam os espectros de infravermelho das amostras sintetizadas (TRM-2,5; TRM-3 e SBH-1; SBH-3). É possível observar a presença de 7 bandas semelhantes em todas as amostras. A primeira banda larga em 3443 e 3420 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos OH, devido à presença de moléculas de água adsorvidas na superfície dos HDLs. A banda estreita em 1359 cm^{-1} refere-se à redução da simetria do carbonato e à desordem natural no espaço interlamelar, e indica a intercalação de carbonatos provenientes do CO_2 atmosférico durante as sínteses (J. Song et al. 2012).

Todas as amostras apresentam a banda entre 1026 e 700 cm^{-1} que corresponde a OH- nas moléculas de água interlamelar. As bandas de baixa frequência, 700 a 500 cm^{-1} , são atribuídas à presença e deformação de ligações metal-oxigênio. E a banda em 425 cm^{-1} são referentes a sobreposição de bandas relacionadas aos grupos OH lamelares também pode ser atribuída ao modo de deformação da ligação HO-Al-Zn-OH. (Kagunya et al. 1998, Klopogge e Frost 1999)

As amostras SBH-1 e SBH-3 apresentaram ainda bandas em 3046 cm^{-1} típicas de ligações entre a água e o ânion carbonato na região interlamelar, já nas amostras TRM-2,5 e TRM-3 essas bandas apresentam-se como ombros sutis em aproximadamente 3100 cm^{-1} . Nas amostras SBH-1 e SBH-3 é possível observar uma banda em torno de 1632 cm^{-1} referente à deformação angular das hidroxilas das moléculas de água interlamelar. (Kagunya et al. 1998, Klopogge e Frost 1999).

Figura 14: Espectro de infravermelho das amostras SBH-1 e SBH-3.

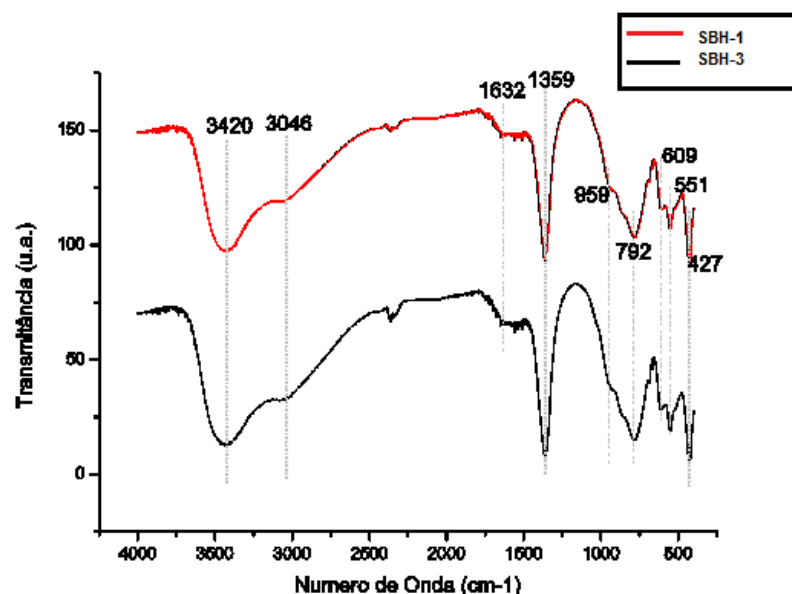


Tabela 10: Bandas de absorção em cm^{-1} das amostras SBH-1 e SBH-3 do experimento comparadas com a literatura

Bandas	SBH-1 e SBH-3	J. Song et al. 2012
$\nu_1(\text{O-H})$	3420 cm^{-1}	3465 cm^{-1}
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1632 cm^{-1}	1623 cm^{-1}
$\nu(\text{O-H})^{\text{ombro}}$	3046 cm^{-1}	3100 cm^{-1}
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	1359 cm^{-1}	1357 cm^{-1}
Al,Mg-O	546 cm^{-1}	551 cm^{-1}

Figura 15: Espectro de infravermelho das amostras TRM-2,5 e TRM-3.

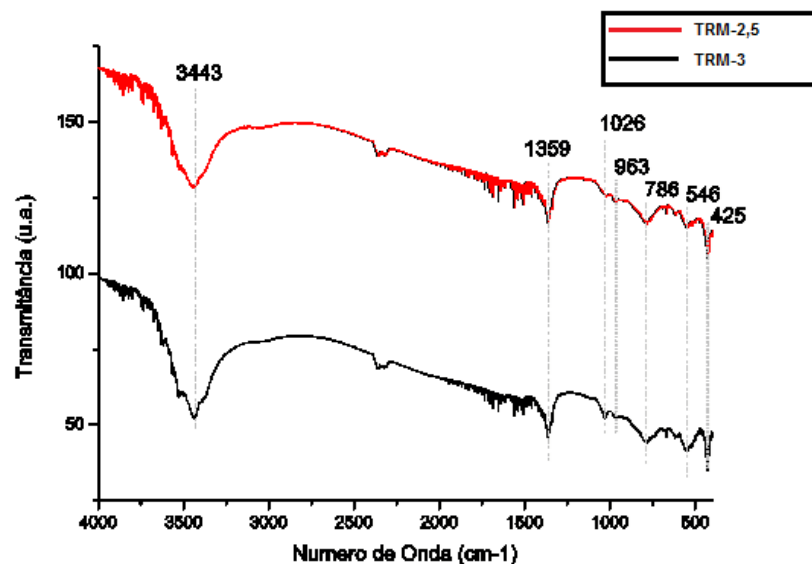


Tabela 11: Bandas de absorção em cm^{-1} das amostras TRM-2,5 e TRM-3 do terceiro experimento comparadas com a literatura.

Bandas	TRM-2,5 e TRM-3	J. Song et al. 2012
$\nu_1(\text{O-H})$	3443 cm^{-1}	3465 cm^{-1}
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1026 cm^{-1}	1623 cm^{-1}
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	1359 cm^{-1}	1357 cm^{-1}
$\delta(\text{HO-Al-Zn-OH})$	425 cm^{-1}	430 cm^{-1}
$\delta(\text{Al-OH})^*$	$546 \text{ e } 786 \text{ cm}^{-1}$	$551 \text{ e } 766 \text{ cm}^{-1}$

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se a síntese dos hidróxidos duplos lamelares dos sistemas Zn, Cu- Al (CO₃) e Zn-Al(CO₃) em três experimentos. No primeiro experimento a variável analisada foi a razão molar para os HDLs do sistema Zn, Cu- Al (CO₃), no segundo experimento utilizou-se o melhor resultado do experimento anterior para testar o tempo de banho hidrotérmico. O terceiro e último experimento foi realizado para obtenção dos HDLs do sistema Zn-Al(CO₃) variando-se a razão molar.

As sínteses foram realizadas pelo método de co-precipitação $11 \leq \text{pH} \leq 13$, banho hidrotérmico estipulado em 80°C, velocidade de agitação moderada e tempo de gotejamento de 4 horas em todas as amostras. Posteriormente foram caracterizadas por DRX, MEV, DTA-TGA e IR.

No primeiro experimento, o melhor resultado obtido foi referente a amostra PRM-0,25, com $M^{2+}/M^{3+}=0,25$. O resultado de DRX evidenciou os principais picos (003, 006, 012) característicos do HDL de interesse (Hidróxido Carbonato Hidratado de Zn, Cu e Al) e a presença de duas fases paralelas: ZnO e Al(OH)₃.

Os parâmetros de cela unitária $a=3,0727 \text{ \AA}$, $c=22,7370 \text{ \AA}$ e $V=185,9 \text{ \AA}^3$ referentes a amostra PRM-0,25 são semelhantes aos valores do mineral de referência, e comprovam o elevado grau de ordenamento estrutural e simetria romboédrica da amostra. Em comparação com as demais amostras do primeiro experimento, pode-se afirmar que para os HDLs do sistema Zn, Cu-Al(CO₃), a diminuição da razão molar beneficia o ordenamento estrutural desse mineral.

Através dos resultados do segundo experimento, onde a variável analisada foi o tempo de banho hidrotérmico, percebeu-se que a amostra SBH-3, que foi submetida ao maior tempo (3 dias) apresentou o melhor resultado. No difratograma os picos apresentaram-se mais agudos, estreitos e intensos que das demais amostras, e a micrografia mostrou a presença do hábito hexagonal característico do HDL. Pode-se afirmar que quanto maior o tempo de banho hidrotérmico ao qual a amostra é submetida, mais elevado será o ordenamento estrutural.

No terceiro e último experimento, os três melhores resultados são referentes as amostras TRM-2, TRM-2,5, TRM-3. Segundo os difratogramas, as três amostras apresentaram os principais picos (003,006,012) característicos do HDL de interesse (Hidróxido Carbonato Hidratado de Zn e Al). No entanto, percebeu-se a presença de fases paralelas (Zn e Al(OH)₃).

Na amostra TRM-2, houve formação do HDL, no entanto os picos são menos intensos e agudos que as demais amostras. E a amostra TRM-2,5, apresentou o melhor resultado entre elas. É possível afirmar que a melhor razão molar desse HDL estaria no intervalo entre 2 e 3.

As micrografias demonstraram que a amostra TRM-2,5 apresenta hábito hexagonal, faces bem definidas e elevado ordenamento estrutural, ao passo que na amostra TRM-3 percebe-se a diminuição do ordenamento do mineral.

Em todos resultados das análises térmicas (DTA-TGA) observou-se os picos característicos das perdas de massa dos HDLs. No segundo experimento, a amostra SBH-2 sofreu a maior perda de massa (12,24%). No terceiro experimento, o valor das perdas de massa são semelhantes, o que indica que a perda de massa provavelmente não está atrelada a variação da razão molar.

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho (IR) apresentaram semelhança nos valores em todas as amostras. Todas as bandas características do HDL foram observadas. Em virtude disso, pode-se afirmar que nem a variação do tempo de banho hidrotérmico, nem a variação da razão molar tiveram influência nos resultados dessa análise.

REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. Cerâmica. v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

CARDOSO, L. P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃**. 2002. 89 f. (Dissertação de Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

CARDOSO, L.P., **Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas**. Ribeirão Preto – SP. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Brasil, Tese (Doutorado) 2006.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. **Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications**. Catal. Today, v. 11, p. 173-301, 1991.

CORAL, N. F. A. F. **Síntese e caracterização de HDLs da série sintética Mg,(Al,La)-CO₃**. 2008. 45 f. (Trabalho de Conclusão de Curso) – Faculdade de Química, Universidade Federal do Pará, Belém.

CORAL, N. F. A. F. **Síntese e caracterização de novos HDLs por irradiação microondas aplicados na transesterificação do óleo de soja**. 2012.79 f. (Dissertação de Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Pará, Belém.

CORRÊA, J.A.M., **Hidrotalcite-like Minerals CuZn₃Al₅(OH)₁₇[CO₃,SO₄]₃.nH₂O: Synthesis and Characterization**. Belém – PA. Departamento de Geoquímica e Petrologia. Universidade Federal do Pará. 2004

CREPALDI, E. L. & VALIM, J. B. **Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações**. Quim. Nova, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

INDIRA, L.; DIXIT, M.; KAMATH, P. V.; J. *Power Sources*. 1994, 52, 93

KAGUNYA, W.; HADJEAN, R. B.; KOOLI, F.; JONES, W. **Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives**. Chemical Physics, V 236, p. 225–234, 1998.

KAMEDA, T.; KONDO, E.; YOSHIOKA, T. **Preparation of Mg–Al layered double hydroxide doped with Fe²⁺ and its application to Cr(VI) removal**. Sep. Purif. Technol. v. 122, p. 12-16, 2014.

KLEMKAITĚ-RAMANAUSKĚ, K.; ŽILINSKAS, A.; TARAŠKEVIČIUS, R.; KHINSKY, A.; KAREIVA, A. **Preparation of Mg/Al layered double hydroxide (LDH) with structurally embedded molybdate ions and application as a catalyst for the synthesis of 2adamantylidene(phenyl)amine Schiff base**. Polyhedron. v. 68, p. 340-345, 2014

KLOPROGGE, J. T. & FROST, R. L. **Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites**. Journal of Solid State Chemistry, v 146, p. 506-515, 1999.

MARANGONI, R. **Imobilização de nanoartículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores**. Curitiba – PR. Universidade Federal do Paraná, 2005

MISSIONIS, A.; VAIMAKIS, T.; TRAPALIS, C.; TODOROVA, N.; BAHNEMANN, D.; DILLERT, R. **Hydroxyapatite/titanium dioxide nanocomposites for controlled photocatalytic NO oxidation**. Appl. Catal. B-Environ. v. 106, p. 398-404, 2011.

MIYATA, S. **Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds**. Clay. Clay Miner. v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.

PEDROTTI, W. **Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores de catalisadores para produção de gás síntese a partir de biogás**. 2010. 108 f. (Dissertação de Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

REICHLE, W. T. **Synthesis of anionic clay minerals** (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*. v. 22, p. 135-141, 1986.

REIS, M. J., **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares**. Ribeirão Preto (SP). Universidade de São Paulo, Tese (mestrado) 2004.

RIBEIRO, C.. **Intercalação de Ânion Enalaprilato em Hidróxido Duplo Lamelar recoberto com Xiloglucana: Estudos de Liberação In Vitro**. Curitiba – PR. Universidade Federal do Paraná, Tese (Mestrado) 2008

SILVEIRA, A. J. A. **Química Orgânica Teórica**. Belém: UFPA, 2010. P.342 .

SONG, J.; LENG, M.; FU, X.; LIU, J. **Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn-Al layered double hydroxide precursor**. *Journal of alloys and compounds*, p.142-146,2012.

SILVÉRIO, F. **Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 2004. 132 f. (Dissertação de Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

TANAKA, H.; TSUDA, E.; NISHIKAWA, H.; FUJI, M. **FTIR studies of adsorption and photocatalytic decomposition under UV irradiation of dimethyl sulfide on calcium hydroxyapatite**. *Adv. Powder Technol.* v. 23, p. 115-119, 2012.

TEIXEIRA, T. P. S. **Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil**.

2011. 93 f. (Dissertação de Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

TICHIT, D & COQ, B. Catalysis by hydrotalcites and related materials. *Cattech*. v. 7, n. 6, p. 206-217, 2003 apud PEDROTTI, W. **Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores de catalisadores para produção de gás síntese a partir de biogás**. 2010. 108 f. (Dissertação de Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

VÁGVÖLGYI, I.; PALMER, J. S.; KRISTÓF, J.; FROST, I. R.; HORVÁTH, E. **Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study**. *Journal of Colloid and Interface science*. p. 302 - 308. 2007.

ANEXO A - Ficha cristalográfica PDF 00-038-0487**Name and formula**

Reference code: 00-038-0487

PDF index name: Copper Zinc Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate

Empirical formula: $\text{Al}_2\text{CCu}_2\text{H}_{24}\text{O}_{23}\text{Zn}_4$

Chemical formula: $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral

Space group: R-3m

Space group number: 166

a (Å): 3,0720

b (Å): 3,0720

c (Å): 22,6200

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 184,87

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Quality: Corrosion
Star (S)

Comments

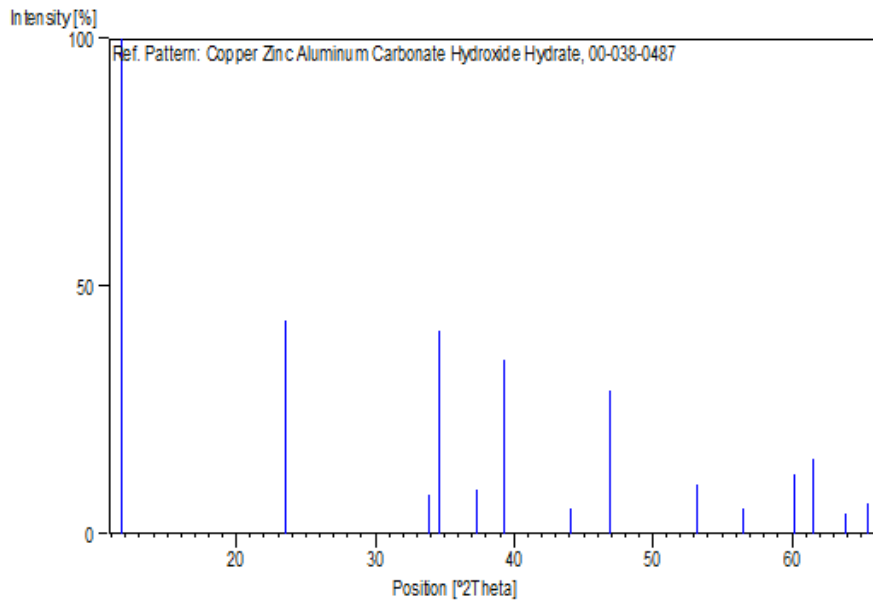
References

Primary reference: Busetto, C. et al., *J. Catal.*, **85**, 260, (1984)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	7,52500	11,751	100,0
2	0	0	6	3,77000	23,580	43,0
3	1	0	1	2,64000	33,929	8,0
4	0	1	2	2,58900	34,618	41,0
5	1	0	4	2,40400	37,377	9,0
6	0	1	5	2,29300	39,259	35,0
7	1	0	7	2,05300	44,074	5,0
8	0	1	8	1,93600	46,892	29,0
9	1	0	10	1,72300	53,112	10,0
10	0	1	11	1,62600	56,555	5,0
11	1	1	0	1,53500	60,242	12,0
12	1	1	3	1,50500	61,571	15,0
13	1	0	13	1,45700	63,834	4,0
14	1	1	6	1,42300	65,547	6

Stick Pattern



ANEXO B - Ficha cristalográfica PDF 00-048-1024

Name and formula

Reference code: 00-048-1024

PDF index name: Zinc Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate

Chemical formula: $Zn_{0.63}Al_{0.37} (OH)_2 (CO_3)_{0.185} \cdot xH_2O$

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral

Space group: R

a (Å): 3,0620

b (Å): 3,0620
 c (Å): 22,5900
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 183,42

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Corrosion
 Quality: Star (S)

Comments

Sample preparation: Prepared by coprecipitation of a solution of 0.5M Zn and Al nitrates (molar ratio 63:37) with an aqueous solution of NaOH and Na₂CO₃ at 80 C and pH=9.

References

Primary reference: Thevenot, F., Szymanski, R., Chaumette, P., *Clays Clay Miner.*, **37**, 396, (1989)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	7,52000	11,759	100,0
2	0	0	6	3,76000	23,643	38,0
3	1	0	1	2,63500	33,995	4,0

4	0	1	2	2,58100	34,729	30,0
5	1	0	4	2,40100	37,426	4,0
6	0	1	5	2,28700	39,366	21,0
7	1	0	7	2,04900	44,165	2,0
8	0	1	8	1,93300	46,969	15,0
9	0	0	12	1,88300	48,294	2,0
10	1	0	10	1,72000	53,212	5,0
11	0	1	11	1,62400	56,631	3,0
12	1	1	0	1,53070	60,428	6,0
13	1	1	3	1,50020	61,790	7,0
14	1	0	13	1,45300	64,030	3,0
15	1	1	6	1,41800	65,808	3,0

Stick Pattern

