UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

**Contribuição ao estudo das interações entre corante catiônico e
partículas de argilas em suspensão aquosa.**

ELIANA C. F. SPAZIANI

São Carlos

Data de depósito na SPG:

Dezembro de 2013

ELIANA C. F. SPAZIANI

**Contribuição ao estudo das interações entre corante catiônico e
partículas de argilas em suspensão aquosa.**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Química.*

Orientador: Prof. Dr. Fergus Gessner

São Carlos 2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data: 06/05/14

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Spaziani, Eliana

Contribuição ao estudo das interações entre corante catiônico e partículas de argilas em suspensão aquosa. / Eliana Spaziani. - São Carlos, 2014.
93 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Carlos, 2014.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Fergus Gessner

1. Argila. 2. Corante. 3. Processos. 4. Migração. 5. Metodologia. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Ao Agnaldo, aos nossos filhos
Rafael e Gabriel, à minha
família.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Fergus Gessner, pelas idéias, discussões e apoio na realização desta Tese.

À Prof.^aDr.^a Carla C. S. Cavaleiro, pela amizade, pelas sugestões, pelas discussões.

À Dr.^a Alessandra L. P. Leves, pelas sugestões, discussões e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Cavaleiro pelo apoio.

Aos funcionários da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Físico Química da USP, em especial à Silvia Peplis.

Aos funcionários da biblioteca do IQSC.

À Giovana C. Ferreira, que mesmo distante continua ao meu lado.

Aos meus colegas de Laboratório de Fotoquímica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Carlos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração desta Tese.

Resumo

As interações entre as moléculas de corante e as partículas de argila em suspensão podem envolver diferentes processos dependendo da argila e da maneira pela qual as suspensões corante/argila são preparadas. Os processos que ocorrem são: a adsorção de moléculas de nas superfícies externas das partículas de argila seguidas de migração para as regiões interlamelares, outro processo é devido a interações partícula-partícula, onde as moléculas de corante ficam envoltas em aglomerados de partículas de argila e um terceiro processo é devido a migração das moléculas de corante entre partículas de argila. No presente trabalho foi estudada a influência de diferentes metodologias nos processos de migração de moléculas do corante azul de metileno (AM) entre partículas de argilas em suspensão aquosa. Experimentos adicionando-se partículas de argila nas suspensões corante/argila foram realizados com acompanhamento das variações espectrais em função do tempo. Foi possível detectar variações espectrais nas suspensões corante/argila atribuídas a processos de migração de moléculas de corante adsorvidas em partículas de argila para outras partículas na suspensão. Os resultados indicaram que o processo de migração entre diferentes partículas de argila depende da razão corante/argila. Em outro tipo de experimento, utilizando diferentes formas de adição do corante à suspensão de argila (lenta, rápida e diálise) constatou-se que o modo de adição do corante pode afetar os processos de adsorção, para alguns sistemas corante/argila é muito importante considerar a forma de adição do corante à suspensão de argila, para que se tenham suspensões corante/argila com propriedades desejáveis.

Abstract

Interactions between dye molecules and suspended clay particles may follow different processes depending on how the dye/clay suspensions are prepared. The processes that occur are: adsorption of molecules on the external surfaces of clay followed by migration to the interlamellar areas, another process is due to particle-particle interactions, in which the dye molecules are wrapped in clay particle agglomerates and a third process due to the migration of the dye molecules between clay particles. In the present work the influence of different methodologies on the migration processes for the methylene blue dye between clay particles in aqueous suspension was studied. Experiments adding clay particles to the system dye/clay were done monitoring following the spectral changes in function of time. It was possible to detect spectral variations in the dye/clay suspensions attributed to the migration of adsorbed dye molecules to other particles in the suspension dye molecules adsorbed in clay particles migration process. The results indicated that the migration process between different clay particles depend on the nature of the clay and on the dye/clay ratio. In another type of experiment, using different forms for adding dye to the clay suspension (slow, fast and dialysis) it was seen that the adding way for the dye can affect the adsorption processes, for some dye/clay systems it is very important to consider the adding way of the dye to the clay suspension, so that dye/clay suspensions with desirable properties are obtained.

Lista de Figura

Figura 1: Ilustração da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1	14
Figura 2: Esquema ilustrativo da dupla camada elétrica.	18
Figura 3: Fórmula estrutural do corante azul de metileno correspondente a uma de suas formas de ressonância.....	21
Figura 4: Espectros do corante azul de metileno em solução aquosa nas concentrações: $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	21
Figura 5: Esquema ilustrativo mostrando os processos que ocorrem nas suspensões contendo azul de metileno e partículas de argila.	26
Figura 6: Representação esquemática de uma partícula de argila (tactoide) ⁵⁵	27
Figura 7: Partículas de argila associadas, com moléculas de corante adsorvidas nas superfícies	27
Figura 8: (a) Evolução espectral de azul de metileno ($4,33 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em suspensão de SWy-1 ($0,22 \text{ g.L}^{-1}$). O tempo está expresso em minutos entre t_0 e t_{340} e em dias entre d_1 e d_7 . (b) Espectros de azul de metileno em SWy-1 nas mesmas concentrações de (a) contendo NaCl $0,66 \text{ mol.L}^{-1}$. ³¹	28
Figura 9: Esquema de preparação da amostra do experimento com adição extra de argila.	34
Figura 10: Esquema ilustrativo da adição rápida de corante.	34
Figura 11: Esquema ilustrativo da adição lenta de corante.	35
Figura 12: Esquema ilustrativo para a diálise.....	35
Figura 13: Espectro de absorbância em função do tempo para suspensão AM/SWy-1.	38
Figura 14: Esquema ilustrativo mostrando os processos que ocorrem nas suspensões contendo azul de metileno e partículas de argila.	39
Figura 15: Espectro de absorção para o sistema AM/Laponita RD.....	40
Figura 16: Esquema do mecanismo de adsorção do AM sobre Laponita RD.	42
Figura 17: Espectros das suspensões AM/SCa-3 em diferentes tempos após a adição do corante à suspensão.	43
Figura 18: Esquema ilustrativo para o mecanismo de adsorção do corante AM sobre partículas de argila SCa-3.	44
Figura 19: Espectros das suspensões (a) AM/SCa-3, (b) AM/SWy-1 e (c) AM/SCa-3//SWy-1, em diferentes tempos.....	47
Figura 20: Diferença dos espectros das suspensões AM/SCa-3 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) e AM/SCa-3//SWy-1($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.....	48
Figura 21: Espectros da suspensão AM/ SWy-1//SCa-3 , em diferentes tempos.	49
Figura 22: Diferença dos espectros das suspensões AM/SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) e AM/SWy-1//SCa-3 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.	50
Figura 23: Espectros da suspensão AM/SCa-3//SCa-3 em diferentes tempos.	51
Figura 24: Gráfico da diferença entre os espectros das suspensões AM/SCa-3 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e AM/SWy-1//SCa-3//SCa-3 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.....	51
Figura 25: Espectros da suspensão AM/SWy-1//SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) em diferentes tempos.....	53

Figura 26: Gráfico da diferença entre os espectros das suspensões AM/SWy-1($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) e AM/SWy-1//SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹), em diferentes tempos.	53
Figura 27: Espectro da suspensão AM/SWy-1//SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) em diferentes tempos.	54
Figura 28: Gráfico da diferença entre os espectros das suspensões AM/SWy-1//SWy-1($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) e AM/SWy-1($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹), em diferentes tempos.	55
Figura 29: Espectros das suspensões (a)AM/SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹), (b) AM/LapRd ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) e (c) AM/SWy-1//LapRD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹).	57
Figura 30: Gráfico da diferença entre os espectros das suspensões AM/SWy-1($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) e AM/SWy-1//Lap RD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹), em diferentes tempos.	58
Figura 31: Espectro da suspensão AM/SWy-1//LapRD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) em diferentes tempos.	59
Figura 32: Gráfico da diferenças entre os espectros das suspensões AM/Lap RD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) e AM/Lap RD//SWy-1($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹), em diferentes tempos.	59
Figura 33: (a) branco; (b), (c), (d) e (e) espectros de suspensões contendo AM $5,6 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ , LapRD 0,014 g.L ⁻¹ e SWy-1 adicionada em várias concentrações (0,01-0,12 g.L ⁻¹). Os tempos t estão expressos em minutos e d em dias.	61
Figura 34: Gáfico da diferença entre os espectros da suspensão AM/LapRD//SWy-1 ($5,6 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ /0,014 g.L ⁻¹ /0,12 g.L ⁻¹) menos o branco ($5,6 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ /0,014 g.L ⁻¹) com razão corante/argila 0,14.	62
Figura 35: Espectros da suspensão AM/LapRD//LapRD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) em diferentes tempos.	64
Figura 36: Diferença dos espectros das suspensões AM/LapRD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹) menos AM/LapRD//LapRD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹ /0,14 g.L ⁻¹), em diferentes tempos. ...	64
Figura 37: Espectro de suspensão contendo AM $5,6 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ e LapRD 0,028 g.L ⁻¹ ; (a) branco; (b), (c), (d) e (e) espectros de suspensões contendo AM $5,6 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ e LapRD em várias concentrações. Os tempos t estão expressos em minutos e d em dias.	66
Figura 38: Gráfico da diferença entre os espectros da suspensão AM/LapRD//LapRD($5,6 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ /0,028 g.L ⁻¹ /0,12 g.L ⁻¹) razão corante/argila 0,075 menos o branco ($5,6 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ /0,028 g.L ⁻¹).	67
Figura 39: Espectros das suspensões (a) AM/SWy-1adição rápida, (b) AM/LapRD adição rápida e (c). AM/SWy-1adição lenta e (d) AM/SWy-1 diálise.	69
Figura 40: Gráfico da diferença entre os espectros de absorção do corante AM $1,2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ adsorvido em suspensão aquosa de SWy-1 0,011 g.L ⁻¹ adição rápida menos a adição lenta, quinze dias após a adição do corante.	70
Figura 41: Espectro de absorção para o sistema AM/SWy-1, nos três métodos de adição de corante 15 dias após o corante ser adicionado.	71
Figura 42: Diferença entre os espectros de absorção de AM adsorvido em SWy-1 pela adição rápida e pela diálise.	72

Figura 43: Espectros de absorção para as suspensões AM/LapRD (a) adição rápida (b).diálise e (c) estão mostrados os espectros para o tempo de 15 dias.....	74
Figura 44: Espectros de absorção para as suspensões AM/SAz-1 preparadas pela adição rápida (a) e diálise (b).....	75
Figura 45: Esquema ilustrativo, idealizado para representar o efeito da adição da argila SWy-1 à suspensão AM/SCa-1.	78
Figura 46: Esquema ilustrativo, idealizado para representar o efeito da adição da argila SWy-1 à suspensão AM/SWy-1.	79
Figura 47: Esquema ilustrativo, idealizado para representar o efeito da adição de partículas da argila Laponita RD à suspensão AM/SWy-1.	80
Figura 48: Espectros dos sistemas AM/SWy-1, AM/LapRD e AM/SAz-1com o corante adicionado pela adição rápida e por diálise.	83
Figura 49: Processos associados às mudanças espectrais nas suspensões AM/SAz-1.....	85
Figura 50: Processos associados às mudanças espectrais nas suspensões AM/LapRD.	85
Figura 51: Processos associados às mudanças espectrais nas suspensões AM/SWy-1. De acordo com o modo de adição do corante (a) direta e lenta, (b) Diálise.	86

Lista de Tabelas

Tabela 1- Propriedades e composição das argilas usadas.....	31
Tabela 2: Efeito da adição de argila às suspensões AM/Argila.....	77

Sumário

1	Introdução.....	13
1.1	Argilas.....	13
1.1.1	Características estruturais.....	13
1.1.2	Capacidade de troca de cátions das argilas.....	15
1.1.3	Inchamento da argila.....	15
1.1.4	Propriedades Coloidais do sistema argila-água.....	17
1.1.5	Dupla camada elétrica e potencial zeta.....	18
1.1.6	Acidez nas superfícies da argila.....	19
1.2	Corantes.....	19
1.2.1	Corantes catiônicos em solução homogênea.....	19
1.2.2	Azul de Metileno.....	20
1.2.3	Corantes em sistemas heterogêneos.....	22
1.3	Interações entre corantes Catiônicos e Partículas de Argilas em Suspensão Aquosa.	23
2	Objetivos.....	30
3	Parte experimental.....	31
3.1	Materiais.....	31
3.2	Equipamentos utilizados.....	32
3.3	Metodologia.....	32
3.3.1	Purificação da Argila.....	32
3.4	Preparação das suspensões de argila e soluções de corante.....	33
4	Resultados e Discussão.....	37
4.1	Experimentos com sistemas Corante Azul de Metileno (AM)/Argila.....	37
4.1.1	Azul de Metileno (AM) em Suspensão da argila SWy-1 (AM/SWy-1).....	37
4.1.2	Azul de Metileno (AM) em Suspensão da argila Laponita RD (AM/LapRD).....	40
4.2	Azul de Metileno (AM) em Suspensão da argila SCa-3 (AM/SCa-3).....	42
4.3	Experimentos com adição de argila “extra”.....	45
4.3.1	Espectros das suspensões AM/SCa-3 com adição da argila SWy-1.....	45
4.3.2	Espectros das suspensões AM/SWy-1 com adição da argila SCa-3.....	49
4.3.3	Espectros das suspensões AM/SCa-3 com adição da argila SCa-3.....	50
4.3.4	Espectros das suspensões AM/SWy-1 com adição da argila SWy-1.....	52

4.2.5	Espectros das suspensões AM/SWy-1 com adição da argila Laponita RD.....	55
4.3.6	Espectros das suspensões AM/LapRD com adição da argila SWy-1.....	58
4.3.7	Espectros das suspensões AM/LapRD com adição da argila Laponita RD	63
4.4	Experimentos com diferentes métodos de adição do corante à suspensão de argila .	67
4.4.1	Experimentos com as suspensões AM/SWy-1	68
4.4.2	Experimentos com as suspensões AM/Laponita RD.....	73
4.4.3	Experimentos com as suspensões AM/SAz-1	74
5	Considerações Finais	77
5.1	Experimentos com adição de argila.....	77
5.2	Experimentos com diferentes modos de adição do corante a suspensão de argila....	82
6	Conclusões.....	87
7	Referencias Bibliográficas.....	88

1 Introdução

1.1 Argilas

As argilas, ao lado da matéria orgânica, constituem a parte mais ativa do solo, sendo responsáveis pela fixação de diferentes espécies químicas, e exercem uma influência determinante nas propriedades químicas, físicas e mecânicas dos solos. A argila é também uma matéria prima muito importante, utilizada em grandes quantidades por muitas indústrias^{1,2}, como por exemplo de cerâmica, indústrias de papel, na indústria de petróleo, e em geral na indústria química como catalisadores ácidos. A argila é utilizada também no descoramento de óleo vegetal³. Devido a essa ampla aplicação, as argilas têm sido muito estudadas, tanto química como fisicamente.

1.1.1 Características estruturais

As argilas são compostos minerais conhecidos como filossilicatos, cuja característica principal consiste no fato de serem constituídos por um arranjo bidimensional de camadas, ou lamelas. Essas lamelas são formadas por subcamadas, designadas por folhas, que por sua vez são constituídas por tetraedros de silício e oxigênio (folha tetraédrica), e por octaedros de alumínio (ou magnésio), oxigênio e hidroxilas (folha octaédrica). Essas folhas podem se combinar umas com as outras de diferentes formas, dando origem a diferentes estruturas. Por exemplo, quando uma folha octaédrica se combina com duas folhas tetraédricas tem-se um mineral do tipo 2:1, sendo a montmorilonita um exemplo bastante conhecido deste tipo de mineral.⁴ A representação da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1 hidratado com cátions trocáveis nos espaços interlamelares é apresentada na Figura 1. Outro mineral muito conhecido é a caulinita, que resulta da combinação de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica, sendo portanto, um argilomineral do tipo 1:1.

Figura 1: Ilustração da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1⁵

Fonte: Adaptada de GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 1988.

Quando as folhas octaédricas são formadas por átomos de Al(III), somente dois terços das posições do octaedro podem estar preenchidas para manter a neutralidade elétrica da camada. Por esta razão, esses minerais são chamados dioctaédricos, que é o caso da montmorilonita. Minerais que contém Mg(II) na folha octaédrica apresentam todas as posições octaédricas preenchidas para manter a neutralidade elétrica da camada. Estes são os argilominerais que fazem parte do grupo dos trioctaédricos como é o caso das hectoritas.

Esses materiais se caracterizam por possuir estrutura cristalina perfeita, ou quase perfeita. Como regra geral o tamanho do grão é muito pequeno,⁶ sendo que suas partículas possuem tamanhos menores ou iguais a 2μm (esd, “equivalent spherical diameter”), conferindo uma grande área superficial disponível para as partículas desses minerais interagirem com substâncias orgânicas. Devido a este pequeno tamanho, e devido às

cargas presentes em sua estrutura, as partículas de argilas formam excelentes coloides quando dispersas em água.

1.1.2 Capacidade de troca de cátions das argilas

Muitas das propriedades das argilas são devidas à sua estrutura muito peculiar e também a outros fatores, como as cargas presentes nas lamelas, que são de fundamental importância em muitos processos envolvendo interação de partículas de argila com diversas espécies químicas.

As cargas nas superfícies das partículas de argila existem porque alguns íons de alumínio (Al^{3+}) da folha octaédrica podem ser substituídos por outros, geralmente Mg^{2+} e/ou Fe^{2+} , com tamanhos semelhantes ao do Al^{3+} , mas com carga menor. Da mesma forma átomos de silício da folha tetraédrica podem ser substituídos por outros, usualmente por Al^{3+} e como resultado dessas substituições, chamadas isomórficas, as camadas exibem cargas negativas. Para compensar essas cargas negativas existem cátions presentes nas superfícies das lamelas, cujo número está diretamente relacionado com a densidade de carga na argila. Uma característica importante desses cátions é que eles são trocáveis, podendo ser substituídos por outros eventualmente presentes no meio. O número desses cátions determina o valor da CTC, capacidade de troca catiônica da argila. A CTC é geralmente expressa em meq/g (miliequivalentes do cátion por grama de argila).

1.1.3 Inchamento da argila

As moléculas de água têm grande afinidade pelo espaço interlamelar das partículas de argila. Quando a argila é colocada em uma atmosfera úmida, as moléculas de água tendem a penetrar nos espaços interlamelares, fazendo com que as lamelas se afastem umas das outras, criando espaço para essas moléculas se acomodarem. Na preparação de uma dispersão, as moléculas de água penetram no espaço interlamelar solvatando os cátions trocáveis localizados nas superfícies internas das partículas de argila, causando o inchamento

do material e fazendo com que a distância que separa as lamelas aumente continuamente à medida que as moléculas de água vão entrando na região interlamelar. Após a solvatação os cátions deixam de balancear as cargas negativas presentes nas lamelas da argila gerando repulsão entre estas. Esta repulsão pode se tornar tão grande que as lamelas não estarão mais unidas, causando a dispersão do material. O grau de inchamento também depende da densidade de carga da argila. A capacidade de inchamento diminui conforme a CTC da argila aumenta, dentro de certos limites (65-150 meq/100g de argila). A energia de coesão, que é a interação eletrostática entre as lamelas carregadas negativamente e os cátions trocáveis existentes na região interlamelar, é dada pela equação (1):

$$E_i = \frac{\sigma_i e v}{16\pi\epsilon} \left(-\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) \quad \text{Equação (1)}$$

onde: E_i é a energia de coesão por m^2 de área interlamelar, σ_i é a densidade de carga, e é a carga do cátion, D_1 e D_2 são as distâncias que separam os centros das cargas positivas e das cargas negativas das lamelas, respectivamente, v é a valência do cátion e ϵ é a permissividade do meio entre as cargas⁷.

De acordo com a equação (1), quanto maior a densidade de carga superficial da argila, maior a energia de coesão entre as lamelas. Isso faz com que a dispersão da argila seja menor e a intercalação de espécies químicas no espaço interlamelar, que é de fundamental importância em muitos processos químicos envolvendo argilas, fica mais difícil devido à maior resistência para as lamelas se separarem para criar espaço suficiente para acomodar as espécies que estão sendo intercaladas. Em argilas como vermiculitas e micas, que possuem densidades de carga superficial superiores a das montmorilonitas, a intercalação é significativamente mais difícil quando comparadas a estas últimas⁸.

A distância entre duas camadas numa pilha do argilomineral é chamada de espaçamento interlamelar. Em alguns argilominerais esta distância é variável. Quando colocados em uma atmosfera úmida podem inchar, intercalando de uma a quatro camadas de moléculas de água entre as camadas, dependendo do cátion trocável. Esses argilominerais são classificados como expansíveis.

Na maioria das vezes, a dispersão não é completa permanecendo em suspensão partículas formadas por um número de lamelas associadas face a face, denominadas tactóides, formando uma suspensão coloidal em água. O tamanho dos tactóides depende de vários fatores, tais como a natureza da argila, o cátion presente entre as lamelas, a concentração da suspensão e a concentração de eletrólitos dissolvidos.^{9,10,11,12,13}

1.1.4 Propriedades Coloidais do sistema argila-água

Uma suspensão coloidal pode ser definida como sendo uma dispersão de uma fase sólida, constituída de partículas com dimensões no intervalo de 1nm a 1µm, em um meio líquido contínuo^{5,10}.

As dispersões de argila são classificadas como sistemas coloidais hidrofóbicos, ou seja, são sistemas bifásicos onde a fase sólida dispersa (argilomineral) é insolúvel no líquido dispersante (água)^{5,10,14}, formando uma interface sólido-líquido bem definida. Devido ao grau de subdivisão de suas partículas, a fase dispersa se caracteriza por apresentar uma elevada superfície específica. Assim, pode-se dizer que as propriedades de um sistema coloidal são governadas pelos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido¹⁵.

Do ponto de vista termodinâmico, um sistema coloidal hidrofóbico não possui estabilidade, e com o passar do tempo tendem a minimizar a energia livre através do processo de envelhecimento da suspensão. Em certo momento desse envelhecimento, as interações entre as partículas e o solvente a energia livre do sistema é minimizada pela agregação das partículas, resultando em um processo de floculação ou agregação. Em uma suspensão com alta concentração de sólidos, a separação de fases é quase instantânea, onde a fase sólida forma uma estrutura tridimensional de partículas retendo a fase líquida no seu interior^{14, 16}.

Quando as partículas de argila estão muito próximas umas das outras, como em suspensões concentradas, existem forças atrativas atuando sobre o sistema. Quando a distância entre as partículas diminui, as forças atrativas deixam de atuar e passam a atuar as forças de van der Waals, ligações hidrogênio e outras forças eletrostáticas.

Quando as forças repulsivas atuam com grande intensidade entre as partículas de argila ocorre a defloculação, como em argilas onde o contra-íon é o Na⁺. Se o contra íon for o Ca²⁺, por exemplo, a argila tem maior tendência de flocular porque as forças repulsivas estão reduzidas, não sobrepondo o efeito das forças atrativas.

1.1.5 Dupla camada elétrica e potencial zeta

Em uma suspensão contendo partículas de argila, os íons e as moléculas polares presentes no líquido que envolvem as partículas dos argilominerais tenderão a ter algum tipo de interação com a partícula, devido a sua carga negativa ^{5,10,14}. Esse potencial elétrico na superfície das partículas atrai uma grande quantidade de contra-íons presentes na solução ao seu redor. Um número limitado de contra-íons consegue se adsorver na superfície da partícula. No processo de adsorção, os contra-íons se mantêm rigidamente fixos à partícula, formando Camada de Stern ao seu redor (Figura 2).

Figura 2: Esquema ilustrativo da dupla camada elétrica.

Fonte: Adaptada de Delavi, G. G. D. Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície, 2011. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

Esses contra-íons não neutralizam totalmente a carga superficial da partícula, apenas reduzem linearmente o potencial elétrico na superfície da partícula para o denominado potencial de Stern. A concentração de contra-íons que em volta da camada de Stern se reduz em função da distância, originando a Camada Difusa. A diferença de potencial entre a camada

difusa e a dispersão eletricamente neutra é chamada de potencial zeta (ζ) e pode ser determinada experimentalmente¹⁷. Quanto maior o potencial zeta maior a probabilidade de a suspensão ser estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

Quando os cátions trocáveis são substituídos por outros, ocorrem variações no potencial zeta, alterando a estabilidade das suspensões.

1.1.6 Acidez nas superfícies da argila

As moléculas de água presentes no espaço interlamelar das partículas de argila, ficam fortemente polarizadas devido à presença de cargas. Esta polarização torna as moléculas de água cerca de 10^7 vezes mais ácida que a água da suspensão, dando origem aos chamados sítios ácidos da região interlamelar¹⁸.

Quanto maior a polarização do cátion, mais numerosos e mais fortes são os sítios ácidos. A grande habilidade de polarização dos cátions causa forte polarização e dissociação da água. Assim a acidez da esmectita diminui na seguinte ordem: $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+19,20}$.

1.2 Corantes

1.2.1 Corantes catiônicos em solução homogênea

Os corantes catiônicos, em solução aquosa homogênea, apresentam características espectroscópicas fortemente dependentes da concentração.²¹ Os espectros de absorção apresentam desvios na lei de Beer, atribuídos à formação de agregados termodinamicamente estáveis,²² segundo o equilíbrio:

Na equação acima, C^+ representa a molécula de um corante, $(C^+)_2$ representa um dímero, $(C^+)_3$ um trímero e $(C^+)_n$ representa agregados maiores. As constantes de equilíbrio que governam a agregação dos corantes são da ordem de até 10^4 , com ΔG^0 entre 3-5 kcal.mol⁻¹, por este motivo os corantes se encontram geralmente na forma agregada, mesmo para concentrações da ordem de 10^{-4} mol.L⁻¹.

Esses agregados de corante apresentam espectros de absorção diferente dos corantes na forma monomérica. A agregação de duas ou mais moléculas de corante provoca modificações nos estados fundamental e excitado das moléculas, que compõem o agregado, que são observadas nos espectros de absorção através do aparecimento de novas bandas que podem ocorrer em comprimentos de onda menores e/ou maiores, com referencia à banda correspondente ao monômero.²³ Desta forma, as técnicas espectrofotométricas são bastante úteis no estudo destes sistemas. Técnicas que envolvem o uso de emissão de fluorescência também são citadas na literatura,²⁴ a formação de agregados causa um decréscimo da fluorescência.

Em solução, as espécies agregadas estão em equilíbrio sendo que esse pode ser deslocado variando-se a concentração do corante, o solvente, a temperatura e a força iônica do meio.

A tendência que os corantes iônicos tem a se agregar em solução é devida a forças do tipo van der Waals,²⁵ ligações hidrogênio inter-moleculares,²⁶ ligações hidrogênio com o solvente,²⁷ interações hidrofóbicas de dispersão²⁸ e interações de elétrons π .²⁹ Desta maneira a agregação de corantes iônicos não pode ser atribuída a uma força específica, sendo na maioria das vezes difícil avaliar a contribuição individual de cada uma desses efeitos.

1.2.2 Azul de Metileno

O azul de metileno é um corante tiazínico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul e inodora com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar 319.85 g/mol e sua fórmula estrutural esta apresentada na Figura 3:

Figura 3: Fórmula estrutural do corante azul de metileno correspondente a uma de suas formas de ressonância.

O azul de metileno é usado como um corante bacteriológico e como indicador. Têm muitas aplicações nos mais variados campos como a biologia e da química. A Figura 4 apresenta os espectros de absorção UV- Vis do corante azul de metileno em solução aquosa homogênea em três concentrações diferentes.

Figura 4: Espectros do corante azul de metileno em solução aquosa nas concentrações: $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Fonte: Cavalheiro, C. C. S. **Estudo das Interações entre corantes catiônicos e Partículas de argila em Suspensão**. Tese de Doutorado. IQSC, USP, 1995.

Observando o espectro da Figura 4, verifica-se que para a solução com concentração de $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ há apenas uma banda com máximo de absorção em torno de 665 nm, correspondente à forma monomérica do corante. Há um pequeno ombro em torno de 610 nm, o qual representa uma banda vibrônica típica do monômero do corante azul de metileno. Para a concentração de $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, observa-se a redução da banda em 665 nm e o surgimento de uma banda em 605 nm, correspondente aos dímeros do azul de metileno. A

banda correspondente aos dímeros sobrepõe a banda vibrônica do monômero. Para concentrações mais elevadas, observa-se o surgimento de uma banda por volta de 570 nm correspondente aos trímeros e agregados maiores.

Os corantes iônicos tem tendência a se agregarem em solução devido a forças do tipo Van de Waals^{25,30}, ligações de hidrogênio intermoleculares³¹, ligações hidrogênio com o solvente³², interações hidrofóbicas^{30,33} e interações de elétrons π ^{25,34}. Portanto, a agregação dos corantes iônicos não pode ser atribuída a uma força específica, sendo difícil avaliar a contribuição individual dessas forças.

Em solução ácida (acima de 3 mol.L⁻¹) ocorre a protonação do azul de metileno, formando espécies AMH⁺. Essas espécies protonadas possuem uma banda em 750 nm, outra com menor intensidade em 680nm e um ombro em 615 nm.

Em solução, as espécies agregadas estão em equilíbrio sendo que este pode ser modificado, variando-se a concentração do corante, do solvente, a temperatura e a força iônica do meio.

1.2.3 Corantes em sistemas heterogêneos

A interação entre moléculas de corantes com outras espécies químicas (substratos) é de grande interesse em áreas bastante diversas, tais como, industriais (tingimentos de fibras têxteis, artefatos de couro, coloração de papéis), biológicas e médicas (estudos histológicos e carcinogênicos)³⁰.

As forças de atração responsáveis pelas interações entre corantes e substratos são também capazes de provocar interações entre as moléculas do próprio corante, resultando espécies que podem ser desde simples dímeros até agregados contendo centenas de moléculas³¹.

Os corantes são utilizados como sondas no estudo de argilas, porque são rapidamente adsorvidos pelas argilas e as espécies formadas após a adsorção são detectadas facilmente por técnicas espectroscópicas como UV-vis e fluorescência. Na literatura são encontrados diversos trabalhos^{32,33,34,35} que relatam estudos das variações espectrais dos

corantes nas argilas.

1.3 Interações entre corantes Catiônicos e Partículas de Argilas em Suspensão Aquosa.

Corantes catiônicos têm sido usados para obtenção de argilas funcionalizadas, as quais fornecem propriedades específicas para avaliar esfoliação, dispersão e distribuição^{36,37}.

As aplicações técnicas de argilas estão relacionadas com a sua capacidade de adsorção, a capacidade para adsorver compostos orgânicos e inorgânicos, fornecendo novos materiais híbridos orgânicos/inorgânicos funcionais. Os cromóforos podem ser utilizados para investigar o comportamento de adsorção de argilas e avaliar as propriedades de vários sistemas micro heterogêneos^{38,39,40,41,42}.

Para o desenvolvimento de novos materiais híbridos corante/argila é necessário controlar as propriedades do corante (estado de agregação das moléculas de corante) e da argila, por exemplo, a carga da camada, área de superfície, cristalinidade e tamanho de partícula⁴³.

Interações entre argilas e corantes causam significativas mudanças nas propriedades óticas, espectrais e químicas dos cromóforos. Essas mudanças ocorrem devido à formação de associações supramoleculares do corante, chamados agregados moleculares.

Bujdák reporta que a agregação molecular do corante é sensivelmente controlada pela carga da lamela da argila^{43,48}.

No Laboratório de Fotoquímica do IQSC/USP tem sido realizados, de forma sistemática, estudos de interações de corantes catiônicos com partículas de argilas em suspensão aquosa, utilizando diferentes corantes catiônicos e diferentes argilas.

Em estudo anterior do grupo os estados de agregação do corante azul de metileno foram importantes para monitorar o tamanho das partículas de argila⁴⁴ neste caso o corante é utilizado como sonda para acompanhar as mudanças nas suspensões de argila ocorridas com o processo de sonicação⁴⁵.

Recentemente também foi avaliado o comportamento espectroscópico de absorção e emissão do corante Auramina O em suspensões de argila⁴⁶.

Como já mencionado, os corantes podem formar monômeros, monômeros protonados, e agregados, dependendo das propriedades do meio no qual se encontram. As

moléculas de corantes catiônicos possuem alta afinidade pelas partículas de argilas em suspensão aquosa, sendo rápida e efetivamente adsorvidas pelas partículas de argila. Os espectros de absorção dessas “espécies” são diferentes, e a conversão de uma espécie em outra pode ser acompanhada de mudanças nos espectros de absorção do sistema⁴⁷.

A introdução ou a consideração do tempo como uma variável nos experimentos, visando o estudo das interações corante-argila, permitiu e levou à detecção de diferentes “processos” de interconversão de uma espécie em outras espécies, ao longo do tempo, após a adição do corante à suspensão da argila. A existência de diferentes “ambientes” no sistema, formado pelas partículas de argila em suspensão, enseja a formação de diferentes espécies de corante, com as consequentes variações espectrais⁴⁸.

A evolução espectral ao longo do tempo depende da natureza do sistema corante-argila considerado. Após o estudo sistemático de diferentes sistemas corante-argila, foi possível sistematizar as variações espectrais observadas e inferir quais os processos responsáveis pelas mudanças observadas. De forma geral, quando o corante é adicionado à suspensão de argila, as moléculas do corante rapidamente adsorvem nas superfícies externas das partículas de argila, fazendo com que a concentração local aumente sensivelmente, induzindo as moléculas do corante a se agregarem, sendo possível a detecção de dímeros, de trímeros, e mesmo de agregados maiores adsorvidos nas partículas de argila. À medida que o tempo passa, são continuamente observadas mudanças espectrais significativas, interpretadas como sendo devidas à reorganização do corante na partícula da argila, com os monômeros migrando para os espaços interlamelares, onde pode ocorrer também a protonação dessas moléculas devido à presença de sítios ácidos nessa região. Com isto, conforme o tempo passa, a concentração na superfície externa diminui e os agregados maiores tendem a se transformar em agregados menores, em monômeros e em monômeros protonados. Estes processos acontecem tipicamente na escala de tempo de minutos e de horas. Para tempos maiores outros processos se tornam importantes, como, por exemplo, interações partícula-partícula, que podem levar a argila a flocular, num processo resultante da associação das partículas em suspensão. Nesse processo de associação de partículas resultam regiões entre as partículas associadas, que chamamos de regiões interpartículas^{48,49}.

Tomando como um exemplo característico a adição de azul de metileno (AM) a uma suspensão de partículas de argila SWy-1, foi elaborado um esquema para descrever as

interações corante-argila e os processos que levaram às variações espectrais observadas com o decorrer do tempo. De acordo com o esquema mostrado na Figura 5 as moléculas de azul de metileno ($AM^+_{(sol)}$) quando adicionadas à suspensão, adsorvem rapidamente nas superfícies externas das partículas de argila. As moléculas adsorvem principalmente como dímeros, trímeros, e mesmo agregados maiores, estabelecendo-se um “equilíbrio” entre todas essas formas. As moléculas de azul de metileno adsorvidas na superfície ($AM^+_{(sol)}$) absorvem em torno 670 nm enquanto que os agregados ($AM^+_{n(ext)}$) absorvem na região entre 570 e 615 nm. Observa-se que mesmo em concentrações baixas de corante, da ordem de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, ocorre a agregação do corante induzida pela argila^{48,50,51}. (Vale observar que em concentrações baixas como $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ não se observa a agregação do corante em solução aquosa).

Pode então ocorrer dois processos, em um deles ocorre a migração de moléculas de corante para a região interlamelar, onde ocorre a protonação do corante devido à existência de sítios ácidos nessa região. O corante azul de metileno na forma protonada ($AMH2^+_{(int)}$) absorve ao redor de 765 nm. Esses processos acontecem tipicamente no intervalo de tempo de minutos a horas⁵².

O outro processo é aquele devido a interações partícula-partícula. Nesse processo moléculas de corante ficam ‘aprisionadas’ em regiões internas formadas pela associação das partículas de argila. Elas podem ficar aprisionadas como agregados ($AM^+_{n(intp)}$) ou como monômeros ($AM^+_{(intp)}$). Este processo acontece tipicamente no intervalo de horas a dias.

Figura 5: Esquema ilustrativo mostrando os processos que ocorrem nas suspensões contendo azul de metileno e partículas de argila⁵³.

Fonte: Adaptado de Cavalheiro, C. C. S. **Estudo das Interações entre corantes catiônicos e Partículas de argila em Suspensão.** Tese de Doutorado. IQSC, USP, 1995.

Na Figura 6 está representada uma partícula de argila (tactóide) com as moléculas de corante adsorvidas. Certamente a figura do tactóide é uma simplificação, útil para fins ilustrativos, mas que necessariamente não reflete fielmente a realidade. Devemos ter em conta que na verdade, as dimensões ao longo dos eixos a e b são muito maiores que a dimensão c, “altura” do tactóide. As moléculas de corante adsorvem inicialmente nas superfícies externas do tactóide, e depois podem migrar para as regiões interlamelares, se estas estiverem disponíveis para a intercalação das moléculas do corante⁵⁴.

Figura 6: Representação esquemática de uma partícula de argila (tactoide)⁵⁵.

Fonte: Adaptado de Cavaleiro, C. C. S.. “**Estudo das Interações entre corantes catiônicos e Partículas de argila em Suspensão**”. Tese de Doutorado. IQSC, USP, 1995.

Na Figura 7 está ilustrada (uma “livre ilustração”) a associação de partículas com o corante na região interpartícula.

Figura 7: Partículas de argila associadas, com moléculas de corante adsorvidas nas superfícies.

Adicionando o azul de metileno a uma suspensão de argila SWy-1, e aumentando a força iônica do meio pela adição de eletrólito (NaCl), a evolução espectral do sistema corante argila fica modificada, pois o aumento da força iônica do meio favorece as interações das partículas, podendo até provocar a imediata floculação das partículas. O aumento da força iônica do meio provoca a compressão da dupla camada elétrica que cerca as

partículas de argila, e a repulsão entre elas fica diminuída^{48,55}. Com isto elas podem se aproximar até distâncias em que as forças de atração se manifestem, favorecendo a associação das partículas de argila⁵⁶.

Na Figura 8 está mostrada a evolução espectral de uma suspensão de azul de metileno em uma suspensão da argila SWy-1 à qual foi adicionado NaCl³¹.

Figura 8: (a) Evolução espectral de azul de metileno ($4,33 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em suspensão de SWy-1 ($0,22 \text{ g.L}^{-1}$). O tempo está expresso em minutos entre t0 e t340 e em dias entre d1 e d7. (b) Espectros de azul de metileno em SWy-1 nas mesmas concentrações de (a) contendo NaCl $0,66 \text{ mol.L}^{-1}$.³¹

Fonte: Cavalheiro, C. C. S. **Estudo das Interações entre corantes catiônicos e Partículas de argila em Suspensão**. Tese de Doutorado. IQSC, USP, 1995.

Embora o esquema, ou o mecanismo apresentado possa explicar as variações espectrais observadas, poderia ou mesmo deveria ser considerada a possibilidade da ocorrência de outros processos, cuja observação, ou cuja detecção não é tão direta como os apresentados até o momento. Uma das possibilidades é a ocorrência de processos de migração, ou seja, a migração de uma molécula de corante adsorvido em uma partícula de argila, para outra partícula na suspensão. Apesar de as moléculas do corante se adsorverem fortemente nas partículas de argila, a possibilidade de moléculas de corante migrarem de uma partícula para outra deve ser considerada, de modo a se ter um melhor entendimento das interações corante-argila.

Em trabalho anterior realizado no próprio grupo de Fotoquímica do IQSC foi estudada a possibilidade de migração do corante azul de metileno entre partículas de argila em suspensão⁵⁷. Neste estudo foi observado que o corante adsorvido em uma determinada argila pode migrar para outras partículas de argila.

Jacobs e Schhoneydt⁵⁸ realizaram em estudo espectrofotométrico da suspensão de AM com diferentes argilas (Laponita RD, Saponita, montmorillonita natural e sintética). Empregaram o modo de adição rápido e o modo de adição por diálise. Os resultados foram interpretados levando em conta principalmente as propriedades das argilas, mais especificamente a natureza das substituições isomórficas, tetraédricas e octaédricas. A influência do modo de adição do corante à suspensão não foi considerado determinante na interpretação dos resultados.

Desta forma, o presente trabalho visa contribuir com os estudos de migração através de um refinamento das metodologias empregadas para investigar os processos de migração de moléculas do corante entre as partículas de argila, além disso, também é estudada a migração entre outros tipos de argila, como Laponita RD e SCA-3. Em adição, por meio deste estudo pretende-se estabelecer um mecanismo global dos processos de migração do corante nas partículas de argila e os processos de agregação de partículas de argila.

2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é estudar a influência de diferentes metodologias nos processos de migração de moléculas do corante azul de metileno (AM) entre partículas de argila em suspensão aquosa.

3 Parte experimental

3.1 Materiais

O corante utilizado neste trabalho foi o azul de metileno cuja procedência é Carlo Erba (CI52015 – PA) e foi utilizado sem prévia purificação. A água utilizada na preparação das soluções foi destilada, deionizada e passada em sistema de purificação Easypure ® RoDi.

As argilas empregadas neste trabalho foram adquiridas do SourceClaysMinerals, University of Missouri (Columbia-USA). Na Tabela 1 estão apresentadas alguns dados e composição dessas argilas.

Tabela 1- Propriedades e composição das argilas usadas⁵⁹

<i>ARGILAS</i>				
Propriedades	SWy-1	SCa-3	SAz-1	Laponita RD
CTC meq/100g	76,4	153,0	120,0	73,3
Área (m ² /g)	31,82	825	97,42	360
Tipo	natural	natural	natural	sintética
	montmorillonita	montmorillonita	montmorillonita	hectorita
Origem	Wyoming U.S.	Califórnia U.S.		Laporte Ind.
<i>COMPOSIÇÃO (%)</i>				
SiO ₂	62,9	29,81	60,4	66,03
Al ₂ O ₃	19,6	9,17	17,6	0,30
TiO ₂	0,090	-	0,24	0,02
Fe ₂ O ₃	3,35	1,34	1,42	0,06
FeO	0,32	-	0,08	-
MnO	0,006	-	0,099	0,01
MgO	3,05	3,97	6,46	29,03
CaO	1,68	0,053	2,82	0,34
Na ₂ O	1,53	4,06	0,063	3,19
K ₂ O	0,53	0,052	0,19	0,04
Li ₂ O	-	-	0,02	0,98
P ₂ O ₅	0,049	-	-	0,02
S	0,05	-	0,287	-
F	0,111	-	-	-

Todas as argilas, com exceção da Laponita, foram utilizadas após prévia purificação, seguindo o método já utilizado em trabalhos anteriores³¹. O método de purificação é descrito na seção 3.3.1.

3.2 Equipamentos utilizados

- Espectrofotometro UV-2550 Shimadzu
- Liofilizador Thermo Electron Corporation, modelo MODULYOD-115, acoplado a bomba Thermo Electron Corporation RV8A65413906.
- pHmetro digital Denver Instruments UB-10 acoplado a um eletrodo de Ag/AgCl, previamente calibrado usando tampões de pH 4,0 e 7,0 à temperatura ambiente.
- Centrífuga HITACHI, modelo CR22GIII

3.3 Metodologia

3.3.1 Purificação da Argila

Foram dispersas 30 g de argila em 1,5 L de água destilada e deionizada, sob agitação constante e adicionado HCl 1mol.L⁻¹ até se alcançar pH 3,5, para remover carbonatos. Após 20 minutos de agitação a suspensão resultante foi centrifugada por 30 minutos com velocidade de 12.000 rpm. O mesmo procedimento foi repetido por mais duas vezes para eliminar sais solúveis. O sedimento foi novamente centrifugado e ressuspendido em 1,5 L de água destilada, adicionando-se NaOH 1,00 mol.L⁻¹ até se obter pH 8,0. A suspensão foi mantida em repouso por 12 horas para separar as partículas por gravitação, e após este período o sobrenadante foi sifonado e armazenado em um béquer. O sedimento depositado foi novamente suspendido em pH 8,0 e após 12 horas, o sobrenadante foi sifonado. Esta operação foi repetida até que o sobrenadante ficasse claro, sem material em

suspensão. Ao sobrenadante acidificado com HCl até pH 3,5 foi sendo adicionada uma solução saturada de NaCl, para se conseguir a argila na forma homoiônica (argila-Na). A suspensão ficou em repouso por um período de 12 horas para flocular. Após a argila flocular totalmente, o sobrenadante foi rejeitado e a argila colocada para dialisar em água purificada Millipore, até resultar teste negativo para íons cloreto com AgNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A argila purificada foi seca por liofilização, obtendo-se no final um produto de cor clara, quase branca, com uma consistência de algodão⁶⁰.

3.4 Preparação das suspensões de argila e soluções de corante

As amostras foram preparadas a partir de suspensões estoque de argilas e soluções estoque de corante em temperatura ambiente.

As suspensões estoque de argila na concentração de $0,328 \text{ g.L}^{-1}$ foram preparadas dispersando-se 0,0164 g de argila em 50 mL de água sob agitação por 12 horas. A segunda suspensão foi preparada a partir da suspensão estoque de $0,328 \text{ g.L}^{-1}$.

Os experimentos foram realizados utilizando-se o corante na concentração de $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Foram realizados dois tipos de experimentos: 1) Adição de argila “extra” - para analisar a migração das moléculas de corante AM entre as partículas de argila em suspensão; 2) Modo de adição do corante - para analisar a influência do modo de adição de corante à suspensão. Neste caso, utilizaram-se três metodologias para adsorção do corante na argila.

1) Adição de argila “extra”

Em uma cubeta contendo suspensões corante/argila, com AM $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e argila $0,14 \text{ g.L}^{-1}$ foram adicionadas quantidades “extra” de argila $0,12 \text{ g.L}^{-1}$ (1,097 mL da suspensão estoque de concentração $0,328 \text{ g.L}^{-1}$). Foram obtidos espectros de absorção no UV-Vis destas suspensões e comparados com suspensões em que foi adicionado o mesmo volume “extra” de água (Figura 9). A notação corante/argila será usada para as suspensões sem adição de argila “extra” e as suspensões com adição extra de argila serão referenciadas como corante/argila//argila adicionada.

A razão corante/argila nestes experimentos foi igual a 0,032. Também foram analisados os sistemas AM/LapRD//SWy-1 com a razão corante/argila igual a 0,14 e os sistemas AM/LapRD//LapRD com a razão 0,075.

Figura 9: Esquema de preparação da amostra do experimento com adição extra de argila.

2) Modo de adição do corante

- No modo de adição rápida, em uma cubeta foi adicionada a suspensão de argila e a solução de corante de uma só vez, obtendo-se a concentração de argila de $0,11 \text{ g.L}^{-1}$ e de corante $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Após a adição do corante à suspensão de argila, foram obtidos os espectros de UV-Vis em função do tempo até trinta dias. A notação “adição rápida” será usada para referir-se a essas suspensões (Figura 10).

Figura 10: Esquema ilustrativo da adição rápida de corante.

- Para o método lento, foram utilizadas as mesmas concentrações de argila e corante da adição rápida, porém o corante foi adicionado lentamente durante um minuto. Será usada a notação “adição lenta” para referir-se a essas suspensões (Figura 11).

Figura 11: Esquema ilustrativo da adição lenta de corante.

- No método de diálise, uma membrana de diálise contendo 0,6 mL de uma solução de azul de metileno $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ foi colocada em um béquer contendo 30 mL de uma suspensão de argila $0,11 \text{ g.L}^{-1}$, conforme Figura 12.

Figura 12: Esquema ilustrativo para a diálise.

As medidas de absorção no UV-Visível foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, UV2550) e as cubetas utilizadas foram de acrílico da marca Sigma-Aldrich, com caminho ótico de 10 mm. A região de análise foi de 400 a 800 nm.

Os espectros de absorção foram registrados utilizando como referência uma suspensão de argila preparada em condições idênticas a da amostra a ser analisada, mas sem a presença do corante.

4 Resultados e Discussão

4.1 Experimentos com sistemas Corante Azul de Metileno (AM)/Argila

O estudo do sistema azul de metileno/argilas foi estudado anteriormente no laboratório de Fotoquímica do IQSC^{39,45,49,50,61,62}. O presente trabalho visa contribuir com os estudos de migração através de um refinamento das metodologias empregadas para investigar os processos de migração de moléculas do corante entre as partículas de argila, além disso, também é estudada a migração entre outros tipos de argila. Portanto, é necessária a realização de experimentos e apresentação dos resultados de sistemas, tais como AM/SWy-1, AM/Laponita RD, AM/SCa-3 e AM/SAz-1.

4.1.1 Azul de Metileno (AM) em Suspensão da argila SWy-1 (AM/SWy-1)

A argila SWy-1, é uma montmorillonita natural com CTC de 76,4 meq/100g. Como característica apresenta boa expansibilidade, e em suspensão forma tactóides, cujas regiões interlamelares estão disponíveis para a adsorção do corante.

Na Figura 13 são mostrados os espectros de absorbância em função do tempo, para uma suspensão de argila SWy-1 0,11 g.L⁻¹, à qual foi adicionado o corante AM, sendo a concentração final de AM 1,2x10⁻⁵ mol.L⁻¹.

Pode ser visto que a variação espectral que acontece ao longo do tempo é significativa. Considerando o espectro obtido logo após a preparação da amostra, correspondente ao tempo t_0 , pode ser verificada a presença da banda de absorção no comprimento de onda (λ) igual a 577 nm, referente aos agregados de AM (trímeros e agregados maiores). A intensidade desta banda é bem maior que a da banda correspondente aos monômeros de AM adsorvidos nas superfícies externas das partículas da argila, que aparece em λ igual a 670 nm. A banda de absorção correspondente aos monômeros protonados com máximo ao redor de 768 nm também aparece, mas com intensidade bem menor comparada às das outras bandas.

Figura 13: Espectro de absorbância em função do tempo para suspensão AM/SWy-1.

Conforme o tempo passa, o espectro da suspensão vai se modificando, aumentam as absorções devidas aos monômeros ($\lambda=670\text{nm}$) e de monômeros protonados ($\lambda \sim 768\text{ nm}$) enquanto que as absorções devido aos agregados ($\lambda \sim 577\text{ nm}$) diminuem progressivamente, e praticamente desaparecem.

Em solução aquosa diluída, as espécies monoméricas de AM tem máximo de absorção ao redor de 660 nm , sendo que quando adsorvido na argila o máximo se desloca para 670nm , indicando que estes monômeros estão adsorvidos em uma região na qual interagem com sítios carregados, ou polarizados, sobre a superfície da argila, resultando em um deslocamento para o vermelho³¹.

Com o passar do tempo, é observado o aumento da intensidade de uma banda em torno de 768 nm , devido aos monômeros protonados de AM. Essa protonação ocorre em sítios nas regiões interlamelares das partículas de argila²⁹.

Essas variações espectrais podem ser entendidas com o auxílio do esquema mostrado na Figura 14. As áreas das superfícies externas das partículas da argila SWy-1 em suspensão, são significativamente maiores que a área das arestas, e em razão disto, as moléculas de AM ao serem adicionadas à suspensão de argila se adsorvem primeiro nas

superfícies externas das partículas da argila. A concentração local fica sensivelmente aumentada, induzindo uma intensa agregação das moléculas do corante nesta região, como observado no espectro de absorção nos instantes iniciais.

Com o passar do tempo as moléculas do corante migram para a região interlamelar sofrendo protonação, aumentando a formação de espécies monoméricas com máximo em 670 nm e de espécies protonadas que absorvem em 768 nm.

A maior parte das moléculas de corante, inicialmente adsorvidas nas superfícies externas das partículas de argila migrou para as regiões interlamelares onde sofreram protonação. Deve ser notada a presença de um ponto isosbético ao redor de 615nm, indicando que agregados do corante estão sendo convertidos em monômeros.

Os processos que acontecem neste sistema, responsáveis pelas mudanças espectrais observadas estão ressaltados em vermelho no esquema geral mostrado na Figura 14.

Figura 14: Esquema ilustrativo mostrando os processos que ocorrem nas suspensões contendo azul de metileno e partículas de argila.

Fonte: Adaptado de Cavaleiro, C. C. S. **Estudo das Interações entre corantes catiônicos e Partículas de argila em Suspensão**. Tese de Doutorado. IQSC, USP, 1995.

No qual: $\text{AM}^+(\text{sol}) \rightarrow$ corante em solução;

$\text{AM}^+_{(\text{ext})} \rightarrow$ monômero adsorvido na superfície externa da argila;

$\text{AM}^+_{(\text{intl})} \rightarrow$ monômero na região inter-lamelar;

$\text{AMH}^{2+}_{(\text{intl})} \rightarrow$ corante protonado na região inter-lamelar;

$(\text{AM}^+)_{\text{n}(\text{ext})} \rightarrow$ agregados sobre a superfície externa do tactóide de argila.

$\text{AM}^+_{(\text{intp})} \rightarrow$ monômero nas regiões interpartículas.

$(\text{AM}^+)_{\text{n}(\text{intp})} \rightarrow$ agregados nas regiões interpartículas.

4.1.2 Azul de Metileno (AM) em Suspensão da argila Laponita RD (AM/LapRD).

A Laponita RD é uma hectorita sintética do tipo 2:1, que possui estrutura derivada do talco, com CTC igual a 73,3 meq/100g. Quando dispersa em água, ocorre a delaminação praticamente total das camadas, não havendo interação apreciável entre as camadas delaminadas para formação de tactóides.

Na Figura 15 estão mostrados os espectros de uma suspensão de Laponita RD $0,11\text{gL}^{-1}$ com o corante AM de concentração de $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 15: Espectro de absorção para o sistema AM/Laponita RD.

Quando o AM é adicionado à suspensão de Laponita RD aparece uma banda em 664 nm correspondente aos monômeros adsorvidos, e a banda correspondente aos agregados em torno de 600 nm aparece com menor intensidade. A evolução do espectro em função do tempo é bem diferente da observada para a suspensão de SWy-1; nos primeiros 20 minutos a banda correspondente aos monômeros aumenta de intensidade e o máximo se desloca de 667nm para 664nm. Após um dia ocorre deslocamento do máximo para 659 nm e o aparecimento de um ombro em 645nm, e não é observada nenhuma absorção significativa em torno de 760nm, correspondente a banda ácida (monômeros protonados na região interlamelar).

Essas variações espectrais podem ser entendidas, considerando que as partículas de Laponita RD em suspensão aquosa possuem dimensões significativamente menores, as lamelas estão menos associadas do que as da argila SWy-1, e praticamente não formam tactóides em suspensão aquosa. Com isso, a área superficial externa disponível para a adsorção do corante é grande, fazendo com que a adsorção de corante ocorra na forma de monômeros.

A variação espectral da suspensão de AM/LapRD, é significativamente diferente da observada para as suspensões com AM/SWy-1, pois os processos que causam as variações espectrais são diferentes. Estas variações espectrais são devidas principalmente a agregação, ou a associação das partículas de Laponita RD, com o tempo³⁹, e seguem as etapas marcadas em vermelho no esquema mostrado na Figura 16. Quando as moléculas de corante são adicionadas a suspensão de argila elas adsorvem rapidamente como monômeros em 667 nm e como agregados na região de 570 a 615nm, com o passar do tempo ocorre o “aprisionamento” das moléculas do corante nos espaços interpartículas ($AM^+_{(intp)}$), formando diferentes “espécies agregados” ($AM^+_{n(intp)}$), que passam a absorver predominantemente na região de 600 a 650nm.

Figura 16: Esquema do mecanismo de adsorção do AM sobre Laponita RD.

Fonte: Adaptado de Cavalheiro, C. C. S. **Estudo das Interações entre corantes catiônicos e Partículas de argila em Suspensão**. Tese de Doutorado. IQSC, USP, 1995.

Na qual: $AM^+_{(sol)} \rightarrow$ corante em solução;

$AM^+_{(ext)} \rightarrow$ monômero adsorvido na superfície externa da argila;

$AM^+_{(intl)} \rightarrow$ monômero na região interlamelar;

$AMH^{2+}_{(int)} \rightarrow$ corante protonado na região interlamelar;

$(AM^+)_{n(ext)} \rightarrow$ agregados sobre a superfície externa do tactoide de argila;

$(AM^+)_{n(intp)} \rightarrow$ corante adsorvido na região interpartícula.

4.2 Azul de Metileno (AM) em Suspensão da argila SCa-3 (AM/SCa-3).

A argila SCa-3 é uma montmorillonita natural com CTC igual a 153 meq/100g, que é o dobro da CTC da argila SWy-1 (76 meq/100g). A alta densidade de carga na argila SCa-3 faz com que a energia de coesão entre as lamelas que formam suas partículas seja relativamente alta e assim a dispersão desta argila em água resulta em partículas relativamente grandes. Com isso a área superficial (externa) disponível para imediata adsorção de moléculas orgânicas é pequena. A alta energia de coesão entre as lamelas que compõem as partículas da argila também faz com que os espaços interlamelares fiquem menos disponíveis para a intercalação do corante.

Figura 17: Espectros das suspensões AM/SCa-3 em diferentes tempos após a adição do corante à suspensão.

Analisando os espectros da suspensão de AM/SCa-3 na Figura 17, observa-se a presença de uma banda em torno de 573 nm, desde o tempo zero (t_0) até 45 dias após o preparo da suspensão (t_{45d}). Com um dia (t_{1d}) o espectro apresenta uma pequena banda correspondente aos monômeros protonados em torno de 770 nm, esta banda tem intensidade semelhante a da banda correspondente a medida feita 45 dias após a preparação da suspensão (t_{45d}), que comparada com a banda correspondente as moléculas protonadas presentes no sistema AM/SWy-1, é muito pouco significativa. Este comportamento indica que o corante adsorve na argila SCa-3 preferencialmente na forma de agregados. Indica também que ocorre pouca migração de monômeros de corante para os espaços interlamelares. Após a adsorção do corante, a concentração nas superfícies externas das partículas de argila é muito mais elevada que para a argila SWy-1 e laponita RD, causando intensa agregação das moléculas de corante. No tempo t_{45d} , também ocorre um pequeno deslocamento da banda correspondente aos agregados em 573 nm para 568 nm, este deslocamento indica que há formação de agregados maiores do que os originalmente formados. Quanto menor o comprimento de onda maior os agregados.

O processo que ocorre após a mistura do corante AM com a suspensão de argila SCa-3 pode ser descrito considerando o “esquema” mostrado na Figura 18.

Figura 18: Esquema ilustrativo para o mecanismo de adsorção do corante AM sobre partículas de argila SCa-3.

Fonte: Adaptado de Cavalheiro, C. C. S. **Estudo das Interações entre corantes catiônicos e Partículas de argila em Suspensão**. Tese de Doutorado. IQSC, USP, 1995.

No esquema, os processos responsáveis pelas variações espectrais estão mostrados em vermelho. Os marcados em azul ocorrem com pequena extensão e os marcados em cinza praticamente não ocorrem.

De acordo com o esquema, as moléculas de AM em solução adsorvem rapidamente nas superfícies externas das partículas de argila em suspensão, predominando a formação de agregados $(AM^+)_{n(ext)}$ na região de 570 a 615 nm. Com o passar do tempo ocorre a migração das moléculas de corante para as regiões internas (interlamelares) das partículas de argila, com pequena intensidade. Formam-se então $AM^+_{(intl)}$ absorvendo em 670 nm e ocorre também, com pequena intensidade a protonação dos monômeros internos que absorvem em torno 760 nm. Como já enfatizado, a migração para as regiões interlamelares e a protonação é pouco significativa quando comparada com a suspensão contendo a argila SWy-1.

4.3 Experimentos com adição de argila “extra”

Como já ressaltado na introdução (seção 1.3) os corantes catiônicos constituem excelentes sondas para estudar as superfícies das partículas de argilas em suspensão aquosa. Foi possível interpretar as variações espectrais, e principalmente a evolução temporal dos espectros das suspensões corante-argila, em termos de diferentes processos ou etapas, como mostrados no esquema geral representando o mecanismo para as interações corante-argila.

No entanto, mesmo sendo muito forte a adsorção do corante na superfície das partículas da argila, em um trabalho anterior foi observado a possibilidade de processos de migração de molécula de corante de uma partícula para outras partículas⁵⁷.

Desta forma, diferentes metodologias foram desenvolvidas com novos sistemas corante/argila para estudar estes processos de migração. Novos métodos para adição do corante, assim como diferentes concentrações do corante e da argila foram empregados. Como já mostrado na seção experimental, à suspensão de argila foi adicionada uma quantidade de corante, quantidade essa muito abaixo do ponto de saturação da argila. O corante é fortemente adsorvido nas partículas de argila, e não é detectado corante na fase aquosa em nenhum momento após a adição do corante à suspensão. A essa suspensão corante-argila adicionou-se então uma quantidade de partículas de argila em suspensão aquosa, e a evolução espectral foi monitorada em função do tempo.

4.3.1 Espectros das suspensões AM/SCa-3 com adição da argila SWy-1

Como já mencionado na parte experimental, será utilizada a seguinte notação para as suspensões argila-corante com adição de argila: Corante/Argila//Argila Adicionada. Assim, a suspensão de argila SCa-3 à qual se adicionou o azul de metileno será designada como: AM/SCa-3. A suspensão de AM/SCa-3 à qual se adicionou a argila SWy-1 será designada como AM/SCa-3//SWy-1.

Os espectros da suspensão AM/SCa-3//SWy-1 estão mostrados na Figura 18, juntamente com os espectros da suspensão AM/SCa-3 e AM/SWy-1.

Inicialmente os espectros das suspensões AM/SCa-3//SWy-1 e AM/SCa-3 são praticamente iguais, mas se tornam diferentes conforme o tempo passa. Após 45 dias, os

espectros das duas suspensões se tornaram significativamente diferentes, e os espectros da suspensão se tornam parecidos com os da suspensão AM/SWy-1.

Para a suspensão AM/SCa-3//SWy-1, no tempo inicial (t_0), a banda correspondente aos agregados em torno de 573 nm, tem intensidade semelhante a da banda correspondente aos agregados presentes na suspensão AM/SCa-3 (Figura 19). A variação espectral indica que com o passar do tempo, as moléculas de azul de metileno adsorvidas na forma de agregados estão se transformando em monômeros (aumento de intensidade banda em 670nm), e monômeros protonados (banda em 765 nm). Esta variação espectral é semelhante à observada para a sistema AM/SWy-1. No tempo t_{45d} (45 dias) a banda correspondente aos agregados, ao redor de 570 nm, desapareceu quase que completamente, e a banda de maior intensidade é a correspondente aos monômeros em $\lambda \sim 670$ nm, sendo que banda correspondente aos monômeros protonados em 765 nm também tem intensidade alta. O ponto isosbético em torno de 600 nm indica a ocorrência da transformação dos agregados em monômeros e monômeros protonados.

As diferenças entre os espectros de absorção das suspensões AM/SCa-3 e AM/SCa-3/SWy-1 pode ser observada através da diferença entre os espectros da solução AM/SCa-3 menos os espectros da suspensão AM/SCa-3//SWy-1, o espectro resultante está apresentado na Figura 20.

Analisando o gráfico da diferença dos espectros apresentados na Figura 20, inicialmente, em t_0 , os espectros são iguais. Com o tempo há aumento nas diferenças das absorbâncias, em torno de 570nm, em torno de 670 nm, e em torno de 760 nm.

As diferenças indicam que há mais agregados na suspensão AM/SCa-3, banda em comprimento de onda ao redor de 570 nm, enquanto que no espectro da suspensão AM/SCa-3//SWy-1 as bandas correspondentes aos monômeros ($\lambda \sim 670$ nm) e monômeros protonados ($\lambda \sim 770$ nm) aumentaram com o tempo e no final dominam o espectro.

Figura 19: Espectros das suspensões (a) AM/SCa-3, (b) AM/SWy-1 e (c) AM/SCa-3//SWy-1, em diferentes tempos.

Figura 20: Diferença dos espectros das suspensões AM/SCa-3 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) e AM/SCa-3/SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.

A adição de partículas de argila SWy-1 à suspensão AM/SCa-3 leva ao comportamento espectral da suspensão AM/SWy-1. Isto indica que moléculas do corante inicialmente adsorvidas nas partículas da argila SCa-3 podem migrar para as partículas da argila SWy-1, onde então teriam a possibilidade de migrarem para as regiões interlamelares e sofrerem protonação, observando-se então a evolução espectral característica das suspensões AM/SWy-1.

Possivelmente as partículas de SCa-3 com o corante adsorvido, e as partículas de SWy-1 com as superfícies “limpas”, sem corante adsorvido, se aproximam umas das outras até uma distância crítica, quando então moléculas de AM migrariam de uma partícula de SCa-3 para outra de SWy-1, ocorrendo na sequência os processos de passagem das superfícies externas para as internas, com a consequente protonação das moléculas do corante.

4.3.2 Espectros das suspensões AM/SWy-1 com adição da argila SCa-3

Os resultados a seguir são correspondentes aos experimentos em que suspensão de argila SCa-3 foi adicionada à suspensão AM/SWy-1. Na Figura 21 estão mostrados os espectros da suspensão AM/SWy-1//SCa-3, e na Figura 22 está mostrado o gráfico com a diferença entre os espectros da suspensão AM/SWy-1 e AM/SWy-1//SCa-3. As diferenças entre os espectros das duas suspensões são pequenas, mostrando que adição de partículas da argila SCa-3 à suspensão AM/SWy-1 não alterou significativamente a variação espectral da suspensão.

Isto indica que os processos que estavam acontecendo nas superfícies das partículas de SWy-1 não foram alterados significativamente com a adição de partículas de SCa-3 à suspensão AM/SWy-1. Neste caso os resultados indicam que a migração, das moléculas de corante adsorvidas nas partículas SWy-1 para as partículas da argila SCa-3 adicionadas à suspensão AM/SWy-1, não ocorre.

Figura 21: Espectros da suspensão AM/ SWy-1//SCa-3 , em diferentes tempos.

Figura 22: Diferença dos espectros das suspensões AM/SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) e AM/SWy-1//SCa-3 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.

Uma possibilidade é a de que moléculas de AM tenham grande afinidade pelos sítios de adsorção nas partículas de SWy-1 e mesmo que partículas da argila SCa-3 se aproximem e cheguem a uma distância crítica das partículas de SWy-1 adicionadas, a migração não acontece, e portanto não se observa diferenças nas variações espectrais como consequência da adição de partículas de SWy-1 à suspensão AM/SCa-3.

4.3.3 Espectros das suspensões AM/SCa-3 com adição da argila SCa-3

Na Figura 23 estão mostrados os espectros da suspensão AM/SCa-3//SCa-3. Observa-se que a suspensão AM/SCa-3//SCa-3 possui comportamento espectral muito parecido, praticamente idêntico, ao observado para a suspensão AM/SCa-3. A banda de maior intensidade é a correspondente aos agregados de AM ao redor de 570nm, e com o tempo acontece somente um pequeno aumento na intensidade da banda de absorção em 670 nm e da banda ao redor de 570nm. No gráfico, apresentado na Figura 24 correspondente a diferença entre os espectros das suspensões AM/SCa-3 e AM/SCa-3//SCa-3, verifica-se que as

diferenças entre os espectros são pequenas, e não são tão significativas quanto as observadas para o sistema AM/SCa-3//SWy-1.

Figura 23: Espectros da suspensão AM/SCa-3//SCa-3 em diferentes tempos.

Figura 24: Gráfico da diferença entre os espectros das suspensões AM/SCa-3 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e AM/SWy-1//SCa-3//SCa-3 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.

A adição de mais argila SCa-3 à suspensão AM/SCa-3 não interferiu significativamente ao comportamento espectral do sistema. Porém, provocou um pequeno

aumento na intensidade da banda em 770nm devido aos monômeros protonados, e pequena diminuição na intensidade banda devido aos agregados ao redor de 570nm. A adição de mais partículas de argila SCa-3 não modificou significativamente o comportamento da suspensão, como indicado na Figura 22.

Quando o AM adsorve nas partículas de SCa-3, mesmo em concentrações superficiais muito baixas, é observado a formação de agregados de corante, com a banda característica ao redor de 570nm, banda que domina todo o espectro de absorção da suspensão AM/SCa-3. Dessa forma, ficaria difícil distinguir diferenças espectrais entre as suspensões, mesmo se houvesse migração de moléculas de corante de uma partícula para outra.

4.3.4 Espectros das suspensões AM/SWy-1 com adição da argila SWy-1

Na Figura 25 estão mostrados os espectros das suspensões AM/SWy-1//SWy-1. Comparando o gráfico dos espectros da suspensão SWy-1/AM (Figura 13) com os apresentados na Figura 25, constata-se que a adição de partículas não alterou significativamente a variação espectral da suspensão AM/SWy-1 nas condições do experimento. As diferenças entre os espectros das suspensões com e sem a adição de partículas de argila, mostrados na Figura 26 permitem visualizar que as variações espectrais são pequenas entre ambas.

Figura 25: Espectros da suspensão AM/SWy-1//SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) em diferentes tempos.

Figura 26: Gráfico da diferença entre os espectros das suspensões AM/SWy-1($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) e AM/SWy-1//SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.

Em outras condições, diminuindo a concentração do corante na suspensão, ficou evidente que a adição de partículas de SWy-1 à suspensão AM/SWy-1//SWy-1 provocou mudanças significativas na variação espectral do sistema. Na Figura 27 está mostrada a variação espectral para uma suspensão AM/SWy-1//SWy-1, com a concentração

de corante igual a $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, quase a metade do valor da utilizada inicialmente. As diferenças entre as variações espectrais estão mostradas na Figura 28, e são significativas.

Figura 27: Espectro da suspensão AM/SWy-1//SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) em diferentes tempos.

Deve ser observado que neste caso, foi feita a diferença entre os espectros suspensão AM/SWy-1//SWy-1 menos os espectros da suspensão AM/SWy-1, na ordem inversa do que foi feito anteriormente. As diferenças mostradas na Figura 28 indicam que a adição de mais argila à suspensão AM/SWy-1 modificou sensivelmente a variação espectral das suspensões. Provocou uma diminuição na intensidade da banda em torno 570nm (agregados), e provocou um aumento nas intensidades das bandas em torno de 670nm (monômeros nas superfícies externas) e principalmente em torno de 770nm (monômeros protonados). Isto pode ser entendido considerando que havendo mais partículas de argila na suspensão, moléculas de corante poderiam migrar para as partículas que foram adicionadas à suspensão, adsorvendo nas superfícies externas, e então migrarem para as regiões interlamelares, acontecendo então a protonação destas moléculas na região interlamelar.

Figura 28: Gráfico da diferença entre os espectros das suspensões AM/SWy-1//SWy-1($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹) e AM/SWy-1($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹), em diferentes tempos.

Isto teria como consequência a diminuição da intensidade da banda devido aos agregados de corante, pois a concentração superficial diminui, e o aumento das bandas devido aos monômeros e monômeros protonados, como foi observado experimentalmente.

A adição de partículas de SWy-1 à suspensão AM/SWy-1 intensificou as variações espectrais observadas na suspensão AM/SWy-1, resultado que indica que moléculas de AM adsorvidas em partículas de SWy-1 estariam migrando para as partículas de SWy-1 adicionadas à suspensão.

4.2.5 Espectros das suspensões AM/SWy-1 com adição da argila Laponita RD

Na Figura 29 podem ser vistos os espectros da suspensão AM/SWy-1//LapRD. Inicialmente, no tempo t_0 , os espectros são semelhantes aos apresentados da suspensão AM/SWy-1, com uma banda intensa ao redor de 570 nm correspondente aos agregados, e uma banda de menor intensidade em torno de 670 nm correspondente aos monômeros adsorvidos nas superfícies externas das partículas da argila SWy-1. Existe também uma banda de pequena intensidade, correspondente aos monômeros protonados, em comprimento de onda igual a 760 nm. Conforme o tempo passa os espectros vão se modificando. Após cinco

minutos, as diferenças já começam a ficar significativas, e aumentam conforme o tempo vai passando. A adição de Laponita RD à suspensão de AM/SWy-1 fez com que a evolução espectral ficasse semelhante à evolução espectral da suspensão AM/Laponita RD.

Após cinco minutos da adição da suspensão de Laponita RD, é possível notar que o espectro já é diferente do obtido para a suspensão de AM/SWy-1. Na suspensão com partículas de Laponita RD adicionadas, a banda em 570nm, correspondente aos agregados, e a banda em torno de 670 nm correspondente aos monômeros, tem intensidades semelhantes. A banda em 760 nm, correspondente aos protonados, tem intensidade pequena, quase não aparecendo no espectro.

À medida que o tempo passa, os espectros das duas suspensões tornam-se bem diferentes. Trinta dias após a adição das partículas de Laponita RD, a suspensão AM/ SWy-1//LapRD tem o espectro parecido com o espectro da suspensão de AM/LapRD. A banda correspondente aos monômeros em torno de 670 nm deslocou-se para 660 nm, tendo ainda uma banda de menor intensidade em torno de 580-610 nm. A banda devido aos monômeros protonados ($\lambda \sim 760\text{nm}$) permaneceu com intensidade pequena, praticamente não aparecendo.

O gráfico mostrado na Figura 30 ilustra a diferença entre os espectros das suspensões de AM/SWy-1 e AM/SWy-1//LapRD. A adição de partículas de Laponita RD à suspensão AM/SWy-1 tem o mesmo efeito que a adição de sal (NaCl) à suspensão⁶³. A adição de eletrólito à suspensão, e o consequente aumento da força iônica do meio, provoca compressão da dupla camada elétrica em torno das partículas em suspensão, favorecendo as interações partícula-partícula seção 1.3, tornando a evolução espectral das suspensões de AM/SWy-1 praticamente idênticas as das suspensões de AM/LapRD.

A adição de partículas de Laponita RD à suspensão AM//SWy-1 provocou o mesmo efeito na evolução espectral que a adição de eletrólito. Portanto, a adição de partículas de Laponita RD à suspensão AM/SWy-1 pode ter favorecido a ocorrência de interações partícula-partícula, sendo esse o processo dominante no sistema.

Figura 29: Espectros das suspensões (a)AM/SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹), (b) AM/LapRd ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹)e (c) AM/SWy-1/LapRD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹).

Figura 30: Gráfico da diferença entre os espectros das suspensões AM/SWy-1($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹) e AM/SWy-1//Lap RD ($1,2 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹/0,14 g.L⁻¹), em diferentes tempos.

As partículas de Laponita RD tem tamanhos significativamente menores que as da argila SWy-1. Temos verificado que partículas de tamanho pequeno, independente da natureza da argila têm grande tendência a se agregarem a se associarem⁴⁵. As partículas da argila SWy-1 com as moléculas de corante adsorvidas na superfície externa exibem sítios com cargas positivas, e as partículas de Laponita RD exibem cargas negativas. A atração eletrostática entre essas partículas carregadas positivamente e as carregadas negativamente pode ter favorecido a associação destas partículas, provocando as mudanças espectrais como as observadas para essa suspensão.

4.3.6 Espectros das suspensões AM/LapRD com adição da argila SWy-1.

A seguir, na Figura 31, estão apresentados os espectros da suspensão de AM/LapRD//SWy-1. Percebe-se que a adição de partículas de SWy-1 à suspensão contendo AM/LapRD, não interferiu significativamente na evolução espectral do sistema. Para visualizar melhor a semelhança ou a diferença entre as suspensões foi feita a diferença entre os espectros da suspensão AM/LapRD e AM/LapRD//SWy-1(Figura 32).

Figura 31: Espectro da suspensão AM/SWy-1/LapRD ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) em diferentes tempos.

Figura 32: Gráfico da diferenças entre os espectros das suspensões AM/Lap RD ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) e AM/Lap RD/SWy-1 ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.

Analisando o gráfico da diferença entre os espectros (Figura 32), observa-se que após um dia existe uma pequena diferença entre os espectros das suspensões, com o aparecimento de uma banda em 672 nm, e que essa diferença persiste até 30 dias. Essa banda

de absorção ao redor de 670 nm é característica dos monômeros de corante adsorvidos nas superfícies externas de argila, indicando que ocorreu a migração de moléculas adsorvidas nas partículas de laponita RD para as partículas de SWy-1. Se uma quantidade apreciável de moléculas de corante tivesse migrado para as partículas de SWy-1, poderia haver também a migração de moléculas de corante para as regiões interlamelares, com a consequente protonação das moléculas de corante nessa região. Vale notar que não apareceu a banda correspondente aos monômeros protonados em 770 nm. Portanto a migração de moléculas de corante das partículas de Laponita RD para as partículas de SWy-1, não foi tão significativa.

Mesmo que moléculas de AM adsorvidas nas partículas de Laponita RD tivessem migrado para as partículas de SWy-1, isto não traria modificação na variação espectral, visto que na presença de partículas de Laponita RD, as partículas de SWy-1 tenderiam a se associar, predominando os processos de interação partícula-partícula, da mesma forma que na suspensão AM/Lap RD. Esses processos que ocorrem são dependentes da concentração de corante e de argila. Portanto, se houver variação na razão corante/argila a migração poderá ser favorecida ou não.

4.3.6.1 Espectros das suspensões AM/LapRD/SWy-1, variando a concentração de SWy-1

Foram preparadas suspensões de LaponitaRD $0,014\text{g.L}^{-1}$ nas quais foram adicionadas soluções de AM $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentrações finais nas cubetas, já sendo consideradas as eventuais diluições). Após terem decorridos 15 minutos, quantidades diferentes da argila SWy-1 foram adicionadas nessas suspensões e a partir daí foram registrados novos espectros das suspensões em função do tempo. Os resultados estão mostrados na Figura 33.

Essa condição é obtida pelo fato de a razão [corante]/[argila](0,14) ser maior do que a condição usada anteriormente (0,03), o que favorece a agregação das moléculas nas superfícies das partículas de LapRD.

Figura 33: (a) branco; (b), (c), (d) e (e) espectros de suspensões contendo AM $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, LapRD $0,014 \text{ g.L}^{-1}$ e SWy-1 adicionada em várias concentrações ($0,01\text{-}0,12 \text{ g.L}^{-1}$). Os tempos t estão expressos em minutos e d em dias.

Em **(a)**, na suspensão do branco, não se percebe variação significativa nos espectros, com exceção daqueles obtidas em tempos maiores (d_{15} , d_{30}), que são decorrentes da floculação da argila nessas condições. De **(b)** até **(e)** foram adicionadas diferentes quantidades de SWy-1 às suspensões, em concentrações que variaram de 0,01 até 0,12 g.L⁻¹, respectivamente. Nesses espectros observam-se claramente variações em virtude da presença de SWy-1 nas suspensões. À medida que se aumenta a concentração de SWy-1 nas suspensões, a banda atribuída aos monômeros de AM aumenta consideravelmente, ao mesmo tempo em que se observa a presença da banda dos monômeros protonados em 765 nm.

De estudos anteriores sabe-se que as suspensões de AM e LapRD têm a banda dos monômeros do corante dependente da razão corante/argila³⁹ e o corante na suspensão não apresenta em seu espectro a banda atribuída a monômeros protonados. No entanto, quando se adiciona SWy-1 em suspensões de AM/LapRD, algumas moléculas do corante, inicialmente agregadas (Figura 33(a)), podem migrar para os espaços interlamelares das partículas de SWy-1, fazendo aparecer então a banda referente aos monômeros protonados em 765 nm. Com isso, o número de moléculas agregadas diminui e o número de monômeros e monômeros protonados de AM aumenta, aumentando a intensidade dessas respectivas bandas. Isso pode ser observado através do gráfico que mostra diferença dos espectros visto na Figura 34.

Figura 34: Gráfico da diferença entre os espectros da suspensão AM/LapRD//SWy-1 ($5,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹/0,014 g.L⁻¹/0,12 g.L⁻¹) menos o branco ($5,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹/0,014 g.L⁻¹) com razão corante/argila 0,14.

Esses resultados mostram que moléculas de AM migram para os espaços interlamelares de SWy-1. Conforme ocorre essa migração, as moléculas se reorganizam nas superfícies de Laponita RD, formando grande quantidade de monômeros. Isso ocorre pelo fato das partículas de LapRD em suspensão serem muito pequenas, por isso têm uma área superficial relativamente grande. Pode ainda haver migração de moléculas de AM para a superfície externa das partículas de SWy-1, aumentando ainda mais a intensidade da banda em 670 nm.

Outro ponto a ser observado é a menor estabilidade das suspensões da Laponita quando comparada as com SWy-1 adicionada.

4.3.7 Espectros das suspensões AM/LapRD com adição da argila Laponita RD

Comparando o gráfico apresentado na Figura 15 referente aos espectros da suspensão AM/LapRD com os espectros da Figura 35 da suspensão AM/LapRD//LapRD em que foram adicionadas mais partículas de Laponita RD não há diferença entre os espectros. Isto é visualizado no gráfico da diferença, mostrado na Figura 36.

Nessas condições nas quais a razão corante/argila é de 0,032, a adição de mais partículas de Laponita RD não afetou significativamente a variação espectral da suspensão, indicando que os mesmos processos estão ocorrendo nas suspensões AM/LapRD e AM/LapRD//LapRD, não sendo possível detectar, ou afirmar que processos de migração de moléculas de corante de uma partícula para outra estão ocorrendo. Não fica descartada a hipótese de migração de moléculas do corante de uma partícula para outra, pois mesmo com concentrações superficiais pequenas de corante adsorvido, as partículas tendem a se associar, resultando espécies internas com espectros semelhantes aos da suspensão AM/LapRD, e isto não provocaria mudanças espectrais significativas.

Figura 35: Espectros da suspensão AM/LapRD//LapRD ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) em diferentes tempos.

Figura 36: Diferença dos espectros das suspensões AM/LapRD ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$) menos AM/LapRD//LapRD ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}/0,14 \text{ g.L}^{-1}$), em diferentes tempos.

4.3.7.1 Adição de LapRD em AM/LapRD com diferentes concentrações de LapRD

Também foram realizados experimentos com razão corante/argila de 0,075, nos quais foram adicionadas diferentes quantidades da argila LaponitaRD. Os espectros de absorção em diferentes tempos para cada uma das suspensões podem ser visto na Figura 37.

Na Figura 37(a) são vistos os espectros do branco em função do tempo e praticamente não são vistas variações significativas no espectro. Nesse caso não se têm indícios de floculação da suspensão nos tempos maiores. À medida que se adiciona mais Laponita nota-se uma variação nos espectros das suspensões, com um significativo deslocamento da banda dos monômeros adsorvidos.

Existem diversos trabalhos na literatura que mostram que esta variação é devida ao efeito de envelhecimento da suspensão. Com o passar do tempo, as partículas de Laponita RD se agregam e as moléculas do corante ficam confinadas entre as partículas de argila. Essas moléculas internas de AM (podendo ser monômeros e/ou dímeros) absorvem em diferentes comprimentos de onda (650-655 nm) em relação aos monômeros externos (em torno de 670 nm). Estudos realizados pelo Grupo de Fotoquímica do IQSC, com a adição de NaCl em suspensões de AM/LapRD, evidenciam esses processos³⁹.

Ainda, através dos espectros-diferença, visto na Figura 38 percebe-se a variação na banda dos monômeros do corante, com seu aumento seguido de um deslocamento para comprimentos de onda menores. Nota-se também que ocorre ainda uma diminuição na intensidade da banda dos agregados à medida que se adiciona mais argila na suspensão. Esses resultados indicam que quando se adiciona mais LapRD nas suspensões, ocorre inicialmente um processo de migração das moléculas de AM para outras partículas de Laponita RD. Ou seja, as moléculas que constituem os agregados se desagregam, adsorvendo como monômeros em partículas de argila que estão próximas. A agregação das partículas da argila é favorecida, formando espécies internas de corante, à medida que se aumenta a adição de LapRD na suspensão.

Figura 37: Espectro de suspensão contendo AM $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e LapRD $0,028 \text{ g.L}^{-1}$; (a) branco; (b), (c), (d) e (e) espectros de suspensões contendo AM $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e LapRD em várias concentrações. Os tempos t estão expressos em minutos e d em dias.

Figura 38: Gráfico da diferença entre os espectros da suspensão AM/LapRD//LapRD($5,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ /0,028 g.L⁻¹/0,12 g.L⁻¹) razão corante/argila 0,075 menos o branco ($5,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ /0,028 g.L⁻¹).

4.4 Experimentos com diferentes métodos de adição do corante à suspensão de argila

Foi verificado que as variações espectrais de corantes adsorvidos em partículas de argila em suspensão aquosa podem depender da forma como as suspensões corante-argila são preparadas. Foram então realizados estudos para melhor entender as causas desta dependência e procurou-se interpretar os resultados em função dos processos que ocorrem nos sistemas corante/argila.

Para a realização destes experimentos foram selecionados três sistemas corante/argila. Foram escolhidas as argilas SWy-1, Laponita RD e SAz-1. Como já visto as suspensões AM/SWy-1 exibem uma variação espectral significativa, como consequência dos processos de adsorção, agregação-desagregação, migração para regiões interlamelares e protonação das moléculas de corante na partícula da argila.

As variações espectrais nas suspensões AM/LapRD são consequência dos processos de associação das partículas com a formação de regiões internas interpartículas, nas quais as espécies de corante (monômeros e agregados) ficam confinadas. Não acontecem os processos de migração para regiões interlamelares e não se observa moléculas do corante protonadas.

A suspensão AM/SAz-1 apresenta espectros característicos de uma argila com densidade de carga superficial alta, cuja dispersão resulta partículas com alta energia de coesão entre as lamelas. Isto faz com que a dispersão desta argila em água produza partículas relativamente grandes e, portanto, a área superficial externa do conjunto de partículas será pequena. Outra consequência é a de que as regiões interlamelares não ficam disponíveis para a intercalação das moléculas de corante, e conseqüentemente não acontecem os processos de migração para as regiões interlamelares, e a conseqüente protonação das moléculas do corante nesta região.

Quanto à forma de adição do corante à suspensão de argila, além da adição rápida, em que a suspensão de argila e a solução de corante são misturadas tão rapidamente quanto possível, utilizou-se outro método de adição lenta, em que o corante foi adicionado gota a gota e o método de diálise, em que o corante foi adicionado à suspensão de forma lenta e continua através de uma membrana de diálise para entrar em contato com as partículas de argila, como descrito na parte experimental seção 3.4.

4.4.1 Experimentos com as suspensões AM/SWy-1

Na Figura 39 estão mostrados os espectros das suspensões AM/SWy-1 preparadas empregando os diferentes métodos de adição de corante. Comparando os espectros das suspensões AM/SWy-1 preparados por adição rápida de AM com a adição lenta observa-se pequena variação espectral com o tempo. Comparando os espectros da suspensão AM/SWy-1 preparada por diálise com os da suspensão preparada pela adição rápida, é notória a diferença na evolução espectral das suspensões. Por outro lado os espectros da suspensão AM/SWy-1 preparada por diálise ficam semelhantes aos espectros da suspensão AM/LapRD, preparada da forma rápida, também mostrados na Figura 39 (b).

Figura 39: Espectros das suspensões (a) AM/SWy-1adição rápida, (b) AM/LapRD adição rápida e (c). AM/SWy-1adição lenta e (d) AM/SWy-1 diálise.

As variações espectrais para a suspensão AM/SWy-1 preparada pela adição rápida já foram descritas, discutidas e entendidas anteriormente (seção 4.1.1). No experimento utilizando a adição lenta de AM (adicionou-se o AM gota a gota à suspensão da argila SWy-1, de forma a finalizar a adição do corante em cerca de 1 minuto) observa-se que no tempo inicial (t_0), o espectro é semelhante ao da adição rápida apresentado na Figura 39(a), mas com o

passar do tempo observa-se que a banda referente aos monômeros protonados neste sistema tem menor intensidade que a do sistema anterior, restando mais agregados neste sistema. Isto indica que houve uma inibição dos processos de agregação desagregação e passagem para a região interlamelar e a consequente protonação das moléculas de corante para a suspensão preparada dessa forma.

A diferença entre os espectros pode ser observada no gráfico da diferença entre os espectros das suspensões SWy-1/AM adição rápida menos o gráfico de SWy-1/AM adição lenta, Figura 40.

Figura 40: Gráfico da diferença entre os espectros de absorção do corante AM $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ adsorvido em suspensão aquosa de SWy-1 $0,011 \text{ g.L}^{-1}$ adição rápida menos a adição lenta, quinze dias após a adição do corante.

Observa-se que no espectro em que a adição de corante foi lenta ainda restam agregados adsorvidos ($\lambda=570 \text{ nm}$), e a intensidade da banda em 766 nm correspondente aos monômeros protonados tem maior intensidade no espectro em que a adição de corante foi rápida. A banda correspondente aos monômeros (670 nm) tem mesma intensidade para os dois modos de adição do corante.

No modo de adição de AM por diálise, pode ser visto que as variações espectrais em função do tempo acontecem à medida que o corante vai atravessando a

membrana de diálise para a suspensão, e adsorvendo nas partículas externas de argila. Ao longo do tempo, a forma dos espectros permanece quase que a mesma, e só aumentam as intensidades das absorções com o tempo, conforme o corante vai sendo adsorvido nas partículas de argila.

No espectro correspondente ao tempo t_0 , obtido no início do experimento (diálise), não há nenhuma absorção, pois moléculas do corante ainda não atravessaram a membrana. Com o passar do tempo, as moléculas do corante atravessam a membrana e são prontamente adsorvidas pelas partículas de argila. Dez minutos após o início do experimento, podem ser observadas duas bandas largas com absorção uma em torno de 590nm, correspondente aos agregados (dímeros) e outra em torno de 663nm, correspondente aos monômeros. Com o passar do tempo se observa um aumento na absorbância dessas duas bandas, e um pequeno deslocamento do máximo de 590nm para 612nm. Na região onde os monômeros absorvem, há o aparecimento de um ombro em 660nm e o máximo deslocado para 672nm. A absorção em torno de 765nm correspondente aos monômeros protonados é muito pequena, não sendo significativa mesmo após 30 dias.

Na Figura 41 estão mostrados os espectros de suspensões AM/SWy-1 preparadas de diferentes maneiras, para o tempo de 15 dias.

Figura 41: Espectro de absorção para o sistema AM/SWy-1, nos três métodos de adição de corante 15 dias após o corante ser adicionado.

Adicionando o AM por diálise na suspensão contendo SWy-1 a variação espectral ficou parecida com a variação espectral para a suspensão AM/LapRD (adição rápida), aparecendo bandas de absorção devido às espécies formadas em regiões interpartícula. Conforme as moléculas do corante se adsorvem nas superfícies externas das partículas da argila SWy-1, as cargas na superfície são neutralizadas diminuindo as forças de repulsão. As forças atrativas se tornam importantes, provocando a associação entre as partículas de argila recobertas com o corante, resultando em espécies do corante interpartículas, com a consequente variação espectral.

Na Figura 42 está mostrada a diferença entre os espectros referente ao tempo 15 dias. As diferenças nos espectros para as suspensões preparadas pelas duas metodologias são marcantes, indicando que processos diferentes estão ocorrendo em cada uma dessas suspensões.

Figura 42: Diferença entre os espectros de absorção de AM adsorvido em SWy-1 pela adição rápida e pela diálise.

Na Figura 42 observa-se que há mais agregados adsorvidos quando o corante é adicionado por diálise, enquanto que as bandas correspondentes aos monômeros (670 nm) têm intensidades semelhantes para os dois modos de adição e a banda correspondente aos monômeros protonados tem intensidade muito maior quando o corante é adicionado rápido (banda em 770 nm). Quando o AM é adicionado à SWy-1 por diálise os processos que acontecem na suspensão ficam modificados e não ocorre a migração das moléculas de AM das superfícies externas para as regiões interlamelares, e conseqüentemente não aparecem as espécies protonadas.

A evolução espectral das suspensões AM/SWy-1 é dependente da forma pela qual o corante e a argila são misturados.

Uma série de experimentos mostrou que a variação do tempo de adição do corante a suspensão de argila provocou mudança na variação espectral da suspensão AM/SWy-1, sendo uma variável importante a ser levada em conta na preparação das suspensões corante-argila, de modo a se ter resultados reprodutíveis.

4.4.2 Experimentos com as suspensões AM/Laponita RD

Na Figura 43 podemos observar os espectros para a suspensão de Laponita RD $0,11\text{g.L}^{-1}$ com o corante AM $1,2 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$, preparadas pelo método tradicional **(a)** e pelo método da diálise **(b)**. Nesta figura estão também mostrados os espectros para o tempo igual a 15 dias para as duas suspensões, para fins de comparação. A suspensão AM/LapRD preparada com adição lenta do corante AM apresentou-se igual a preparada pela adição rápida.

Para as suspensões de Laponita RD pode ser observado que não ocorrem diferenças nas variações espectrais em função do modo de adição.

Ao contrário das suspensões AM/SWy-1, o modo de preparação das suspensões AM/LapRD não interferiu significativamente na variação espectral da suspensão.

Figura 43: Espectros de absorção para as suspensões AM/LapRD (a) adição rápida (b).diálise e (c) estão mostrados os espectros para o tempo de 15 dias.

4.4.3 Experimentos com as suspensões AM/SAz-1

Foram também realizados experimentos utilizando a argila SAz-1, que tem propriedades muito parecidas com a argila SCa-3, já utilizada em experimentos descritos neste trabalho. Assim como a SCa-3, a montmorillonita SAz-1 tem uma capacidade de troca catiônica igual a 120 meq/100g, e da sua dispersão em água resulta uma suspensão com partículas relativamente grandes, pois a alta densidade de cargas faz com que a energia de

coesão entre as lamelas seja alta. Portanto após a dispersão resultam tactóides relativamente grandes, e com a região interlamelar pouco acessível às moléculas de corante.

Na Figura 44 estão mostrados os espectros da suspensão AM/SAz-1 em diferentes tempos após a adição do corante à suspensão argila. Estão mostrados os espectros para suspensões preparadas pelos dois métodos, o tradicional e o da diálise. Para o sistema AM/SAz-1 com adição lenta de AM não houve mudança na variação espectral

Figura 44: Espectros de absorção para as suspensões AM/SAz-1 preparadas pela adição rápida (a) e diálise (b).

Os espectros são semelhantes, independentemente da maneira como o corante foi adicionado à suspensão. Na condição do experimento, são formados principalmente agregados de corante nas superfícies externas das partículas da argila, e não se observa nenhuma variação espectral que leve à formação de outras espécies de corante nas suspensões. Os monômeros e monômeros protonados não observados.

Como já mencionado, as propriedades de dispersão desta argila fazem com que as partículas na suspensão sejam grandes, e portanto a área superficial externa disponível para a adsorção das moléculas de corante é relativamente pequena. Quando as moléculas de corante adsorvem nas partículas da argila, a concentração superficial de corante será alta

induzindo à agregação das moléculas do corante, como observado. A alta densidade de carga (negativa) na superfície da partícula da argila e a consequente atração eletrostática entre o corante catiônico e esses sítios na superfície, e aliada à alta hidrofobicidade característica das moléculas de corante como o azul de metileno, favorecem a adsorção e induz a intensa agregação das moléculas do corante adsorvidas na superfície das partículas da argila, independente do modo de adição do corante, como observado experimentalmente.

Nos instantes iniciais, a banda de absorção em torno de 570nm devido aos agregados de corante predomina, indicando que ao invés de se distribuir pela superfície da partícula de argila, as moléculas do corante tendem a se agregar em sítios preferenciais de adsorção na superfície da argila.

Os espectros das suspensões independem do modo como o corante foi adicionado, indicando que os mesmos processos ocorrem nesses casos.

5 Considerações Finais

5.1 Experimentos com adição de argila.

Na Tabela 2 é sumarizado a série de experimentos realizados, com a adição de argila a diferentes suspensões AM/argila, indicando aquelas em que foram observadas variações espectrais significativas, como consequência da adição de argila à suspensão argila-corante.

Tabela 2: Efeito da adição de argila às suspensões AM/Argila.

<i>Sistemas</i>	<i>Corante/Argila//Argila-adicionada</i>	<i>Efeito provocado na variação espectral</i>
1	AM/SCa-3//SWy-1	<i>Modificação: Espectro ficou semelhante ao da suspensão AM/SWy-1. Ocorreram processos de migração de AM de SCa-3 para SWy-1.</i>
2	AM/SWy-1//SWy-1	<i>Modificação: Intensificou variações observadas para AM/SWy-1. Migração de AM de SWy-1 para SWy-1.</i>
3	AM/SWy-1//LapRD	<i>Modificação: Espectro ficou semelhante ao da suspensão AM/LapRD. Provável associação partícula-partícula.</i>
4	AM/LapRD//SWy-1 razão corante/argila 0,14	<i>Modificação: Migração das moléculas de corante das partículas de LapRD para SWy-1.</i>
5	AM/LapRD//LapRD Razão corante/argila 0,075	<i>Modificação: migração das moléculas de AM entre as partículas de argila e aumento dos processos de associação partícula-partícula.</i>
6	AM/SWy-1//SCa-3	<i>Sem modificação significativa.</i>
7	AM/SCa-3//SCa-3	<i>Sem modificação significativa.</i>
8	AM/Lap//SWy-1 Razão 0,032	<i>Sem modificação significativa.</i>
9	AM/Lap//Lap Razão 0,032	<i>Sem modificação significativa.</i>

Com relação à Tabela 2, para os sistemas 1, 2, 3, 4 e 5, foram observadas mudanças significativas na variação espectral das suspensões, como consequência da adição de partículas de argila à suspensão AM/argila.

No sistema 1, a adição de partículas da argila SWy-1 à suspensão AM/SCa-3 fez com que a variação espectral da suspensão com o tempo ficasse semelhante à variação espectral da suspensão AM/SWy-1. A causa desta modificação pode ser atribuída à migração de moléculas de AM antes adsorvidas nas partículas de SCa-3 para as partículas de SWy-1. Após a migração das moléculas de AM para as partículas de SWy-1 acontecem então os processos de passagem das moléculas das superfícies externas para as regiões interlamelares, com a consequente variação espectral característica das suspensões AM/SWy-1. O esquema mostrado na Figura 45 ilustra os processos que ocorrem após a adição de SWy-1 a suspensão de AM/SCa-3.

Figura 45: Esquema ilustrativo, idealizado para representar o efeito da adição da argila SWy-1 à suspensão AM/SCa-1.

O processo de migração das moléculas de AM das partículas de SCa-3 para as partículas de SWy-1 são confirmadas pelas mudanças observadas na variação espectral da suspensão AM/SCa-3//SWy-1. Se as moléculas de corante não migrassem para as partículas de SWy-1, não seria possível observar as espécies protonadas de corante formada na região interlamelar, característica das variações espectrais das suspensões AM/SWy-1.

Este experimento evidência, a possibilidade de migração de moléculas de corante adsorvidas em partículas de argila, para outras partículas na suspensão.

No sistema 2, com adição de argila SWy-1 não apareceram novas bandas de absorção, o que houve foi a intensificação das mudanças espectrais observadas para as suspensões AM/SWy-1.

O processo de migração de moléculas de AM de uma partícula para outra é também é uma etapa fundamental no esquema idealizado para explicar as mudanças observadas, e que está mostrado na Figura 46.

Figura 46: Esquema ilustrativo, idealizado para representar o efeito da adição da argila SWy-1 à suspensão AM/SWy-1.

As moléculas de AM adsorvidas nas partículas de SWy-1 migrariam para as partículas que foram adicionadas, dando possibilidade de uma maior passagem das espécies de corante adsorvidas nas superfícies externas para as superfícies internas, com a consequente protonação e diminuição das espécies adsorvidas nas superfícies externas das partículas de argila, como foi observado experimentalmente, (principalmente diminuição das absorções devido aos agregados de corante em torno de 570 nm, e aumento nas absorções em torno de 770 nm devido aos monômeros protonados na região interlamelar). As setas em vermelho na Figura 46 indicam os processos das mudanças nas variações espectrais observadas.

No sistema 3 a alteração no comportamento espectral da suspensão AM/SWy-1 com a adição de Laponita RD também foi significativa, e diferente da observada nos sistemas 1 e 2 comentados anteriormente. A adição de partículas de Laponita RD à suspensão AM/SWy-1 fez com que o comportamento espectral da suspensão ficasse praticamente igual ao da suspensão AM/LapRD. O esquema idealizado e mostrado na Figura 47 ilustra os processos responsáveis pelas variações observadas na suspensão AM/SWy-1 com adição de Laponita RD.

Figura 47: Esquema ilustrativo, idealizado para representar o efeito da adição de partículas da argila Laponita RD à suspensão AM/SWy-1.

A adição de Laponita RD a suspensão AM/SWy-1 intensifica o processo de associação partícula-partícula, fazendo com que as partículas se associem, criando as regiões internas interpartículas nas quais as moléculas com corante passam a estar localizadas, com a variação espectral característica deste processo. A variação espectral da suspensão AM/SWy-1 fica então semelhante a da AM/LapRD. Quando se dispersa Laponita RD em água, a dispersão é praticamente completa, produzindo partículas unilamelares, ou com poucas lamelas associadas. Além disto, as dimensões das lamelas são significativamente menores quando comparadas às outras argilas utilizadas. As partículas de Laponita RD, assim como a fração de tamanhos pequenos de outras argilas tem uma natural tendência a se associarem, formando partículas maiores⁴⁰.

No Sistema 4 a adição de argila SWy-1 à suspensão AM/LapRD provocou variação no espectro. As moléculas de AM adsorvidas nas partículas da argila Laponita RD migraram para as superfícies externas das partículas de SWy-1 adsorvendo como monômeros. Por meio das mudanças espectrais de AM pode-se concluir que as moléculas de corante migram para as regiões interlamelares das partículas de SWy-1 onde ocorre a protonação do corante (bandas em 760 nm). O aumento na quantidade de argila (SWy-1) adicionada favoreceu o processo de migração de moléculas de AM adsorvidas nas partículas de Laponita RD para as partículas de SWy-1 adicionadas. A razão corante/argila é importante na ocorrência dos processos de migração.

No Sistema 5 foi verificado que com a adição de mais partículas de argila Laponita RD à suspensão ocorre variação na banda dos monômeros do corante, com seu aumento seguido de um deslocamento para comprimentos de onda menores. Ocorre também uma diminuição na intensidade da banda dos agregados à medida que se adiciona mais argila na suspensão. Esses resultados indicam que ocorre um processo de migração das moléculas de AM para outras partículas de Laponita RD, moléculas agregadas desagregam adsorvendo como monômeros em partículas de argila que estão próximas. Ocorre ainda, o favorecimento da agregação das partículas da argila, formando espécies internas de corante à medida que se aumenta a adição de LapRD na suspensão.

No sistema 6, a adição da argila SCa-3 a suspensão AM/SWy-1 não provocou mudanças significativas nas variações espectrais da suspensão AM/SWy-1. Caso houvesse migração de moléculas de AM das partículas de SWy-1 para as partículas de argila SCa-3, seria observado o aumento na intensidade das absorções devido aos agregados de corante,

pois ao se adsorverem nas partículas de SCa-3, as moléculas de AM agregam intensamente, mesmo em concentrações superficiais muito pequenas, dando origem a banda de absorção característica dos agregados em 580 nm. As moléculas de AM devem ter grande afinidade pela superfície da argila SWy-1.

No sistema 7, a adição de partículas de SCa-3 à suspensão AM/SCa-3 não provocou mudanças na evolução espectral da suspensão, indicando que os processos que estavam ocorrendo na suspensão AM/SCa-3 não foram sensivelmente modificados. Mesmo havendo migração de moléculas de AM de uma partícula para outra, isto em princípio não traria modificações nos espectros, visto que mesmo em concentrações superficiais muito baixas o AM agrega ao se adsorver na superfície da partícula dessa argila. Sendo assim, não é possível afirmar se houve ou não migração de moléculas de corante entre as partículas de argila. Pode-se afirmar, que a adição de partículas de SCa-3 à suspensão AM/SCa-3 não alterou os processos que estavam ocorrendo nessa suspensão.

No sistema 8 foram adicionadas partículas de SWy-1 à suspensão AM/LapRD na razão corante/argila de 0,032, não se observando alterações espectrais significativas causadas por esta adição, prevalecendo os processos de associação partícula-partícula. Sabemos que nas suspensões AM/LapRD, as variações espectrais são devidas aos processos de associação entre as partículas de Laponita RD, formando espécies de corante nas regiões interpartículas, com as absorções características dessas espécies. Mesmo havendo migração de moléculas de AM para as partículas de SWy-1, os processos de associação entre partículas prevalecem.

No sistema 9, não houve variação espectral significativa com a adição de partículas de Laponita RD à suspensão AM/LapRD, razão corante/argila de 0,032. Não é possível afirmar se ocorre migração de moléculas de AM de uma partícula para outra. Pois, a adição de partículas de Laponita RD à suspensão não causou alteração nos processos de associação entre as partículas de Laponita RD.

5.2 Experimentos com diferentes modos de adição do corante a suspensão de argila.

Na Figura 48 estão mostradas as variações espectrais para as suspensões representativas, preparadas pela adição rápida e por diálise. Como já visto anteriormente, as variações espectrais dependem da natureza da argila na suspensão corante-argila, e podem

depender também do modo de preparação. Para as suspensões preparadas com a adição lenta do corante não houve variações espectrais significativas.

Figura 48: Espectros dos sistemas AM/SWy-1, AM/LapRD e AM/SAz-1 com o corante adicionado pela adição rápida e por diálise.

A suspensão AM/SWy-1 é a que apresenta maior variação espectral. Quando preparada com adição rápida de corante as bandas devido aos agregados de corante diminuem de intensidade, ao passo que as bandas devido aos monômeros e monômeros protonados aumentam de intensidade conforme o tempo passa. Quando a suspensão é preparada por diálise, as variações espectrais são diferentes, e são semelhante a aquelas observadas para a

suspensão AM/LapRD, que por sua vez são praticamente idênticas a aquelas para as suspensões AM/SWy-1 na presença de eletrólito. Indicando associação partícula-partícula.

O modo de preparação da adição de corante a suspensão de SWy-1, é de fundamental importância. Uma vez que, diferentes processos irão ocorrer, provocando diferentes variações espectrais.

A suspensão AM/LapRD preparada com adição rápida do corante exibe uma variação espectral característica com o tempo. Quando a suspensão é preparada por diálise, a forma dos espectros não muda apreciavelmente, e aumentam de intensidade conforme o corante vai adsorvendo nas partículas da argila. Os espectros nos tempos finais não dependem do modo de preparação.

Os espectros de absorção da suspensão AM/SAz-1 não variam com o tempo e no final não dependem do modo de preparação da suspensão. Mesmo na preparação por diálise, a banda principal de absorção do espectro continua sendo a de agregados em 570 nm, com o passar do tempo observa-se o aumento de intensidade desta banda. Mesmo quando poucas moléculas do corante atravessaram a membrana de diálise e adsorveram nas partículas da argila SAz-1, a forma do espectro é a mesma do espectro final.

Para visualizar os processos que ocorrem em cada sistema, faremos uso do esquema dos processos que ocorrem nas suspensões corante-argila, já mostrados e discutidos anteriormente, mas agora salientando as características de cada sistema.

Com referência a suspensão AM/SAz-1 os processos responsáveis pelas mudanças espectrais estão mostrados na Figura 49. Os processos apresentados em azul são os que ocorrem nesta suspensão corante argila, independente do modo de preparação, e estão restritos às superfícies externas das partículas da argila. Os outros processos, em preto não atuam neste sistema.

Figura 49: Processos associados às mudanças espectrais nas suspensões AM/SAz-1.

Considerando a suspensão AM/LapRD, os processos responsáveis pelas mudanças espectrais estão marcados na cor azul na Figura 50. Esses processos atuam na suspensão independentemente do modo de preparação da mesma. Os processos em preto não atuam neste sistema corante/argila.

Figura 50: Processos associados às mudanças espectrais nas suspensões AM/LapRD.

Para a suspensão AM/SWy-1, como já visto, as variações espectrais dependem do modo de preparação da amostra. Na Figura 51 estão indicados em azul os processos responsáveis por estas mudanças.

Figura 51: Processos associados às mudanças espectrais nas suspensões AM/SWy-1. De acordo com o modo de adição do corante **(a)** direta e lenta, **(b)** Diálise.

A adição rápida do corante à suspensão favorece os processos indicados em azul na Figura 51 (a) enquanto que os processos indicados em azul na Figura 51 (b) foram favorecidos quando a adição do corante era por meio de diálise. Quanto mais lenta a adição do corante à suspensão mais favorecidos foram os processos indicados em azul (Figura 51 (b)).

6 Conclusões

Foram idealizados e realizados experimentos que permitiram detectar variações espectrais nas suspensões corante/argila, atribuídas a processos de migração de moléculas de corante adsorvida em partículas de argila para outras partículas. Esses experimentos estão baseados nas alterações causada nas variações espectrais das suspensões corante/argila com o tempo, pela adição de partículas de argila a suspensão corante/argila.

O modo de adição do corante a suspensão de argila pode afetar os processos de migração de corante e os processos de agregação partícula-partícula. Por meio de estudos de espectroscopia UV-Vis foi possível acompanhar as mudanças espectrais do corante de azul de metileno em função das diferentes modos de adição e caracterizar quais processos prevalece (migração de corante ou agregação partícula-partícula). Os resultados destes estudos indicaram que o modo pelo qual o corante foi adicionado não afeta as variações espectrais das suspensões Saz-1 e LapRD, e portanto não interferem nos processos que ocorrem nesses sistemas. Para as suspensões contendo a argila SWy-1 as variações espectrais dependem do modo pelo qual o corante foi adicionado à suspensão, afetando os processos que ocorrem no sistema corante/argila.

Portanto, os resultados mostraram que dependendo do sistema corante-argila, é muito importante considerar a forma de adição do corante à suspensão de argila, para que setenham suspensões corante/argila com propriedades reprodutíveis.

7 Referencias Bibliográficas

- ¹ ODOM, I.E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v.311, p. 391, 1984.
- ² JONES, T.R. The properties and uses of clays which swell in organic solvents. **Clay Minerals**, v. 18, p. 399, 1983.
- ³ FOLETTO E. L.; VOLZONE C.; MORGADO F.; PORTO L. M. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleo vegetal. **Materials Research**, v. 4, p. 211, 2001.
- ⁴ GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**. 2^a Ed. New York: McGraw-Hill, 1968. 596p.
- ⁵ GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 1988. 457p.
- ⁶ PINNAVAIA, T.J. Intercalated clay catalysts. **Science**, v. 220, p. 365, 1983.
- ⁷ STUL, M.; UYTTERHOEVEN, J. B. Interlamellar sorption of ethanol on montmorillonite clays of different layer charges. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions I**, v. 71, p. 1396, 1975.
- ⁸ LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds. **Clay Minerals**, v.16, p.1-21, 1981.
- ⁹ KUYKENDALL, V.G.; THOMAS, J.K. Photophysical investigation of the degree of dispersion of aqueous colloidal clay. **Langmuir** v. 6, p. 1350, 1990.
- ¹⁰ VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1997. p. 10-20.
- ¹¹ THOMAS, J.K. Physical aspects of photochemistry and radiation-chemistry of molecules adsorbed on SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolites, and clays. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 301, 1993.
- ¹² CEBULA, D. J.; THOMAS, R. K.; MIDDLETON, S.R. Neutron diffraction from clay-water systems. **Clays and Clay Minerals**, v. 27, p. 39, 1979.
- ¹³ CEBULA, D. J.; OTTEWELL, R. H. Diffusion of water in Li-montmorillonite studied by quasielastic neutron scattering. **Clays and Clay Minerals**, v. 29, p. 241, 1981.
- ¹⁴ VAN OLPHEN, H. Rheological phenomena of Clay sols in connection with the charge distribution on the micelles. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 82, 1951.

-
- ¹⁵CORNELL, R. N.; GOODWIN, J. W.; OTTEWILL, R. H. Direct microscopic studies of particle motion in stable dispersions and in floccules. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 71, n. 2, p. 254, 1979.
- ¹⁶NORTON, F. H. Fundamental study of clay: VIII, a new theory for the plasticity of clay – water masses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 31, n. 8, p. 236, 1948.
- ¹⁷HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, n. 7, p.157, 1997.
- ¹⁸SCHOONHEYDT, R. A.; HEUGHEBAERT, L. Clay adsorbed dyes – methylene blue on laponite. **Clay Minerals**, v. 27, p. 91, 1992.
- ¹⁹MORTLAND, M. M.; RAMAN, K. V. Surface acidity of smectites in relation to hydration exchange deacidation and structure. **Clay and Clay Minerals**, v. 16, p. 393, 1968.
- ²⁰FRENKEL, M. Surface acidity of montmorillonites. **Clay and Clay Minerals**, v. 22, p. 435, 1974.
- ²¹RABINOVICH, E.; EPISTEIN, L. F. Polymerization of dyestuffs in solution thionine and methylene blue. **Journal of the American Chemical Society**, v.63, p. 69, 1941.
- ²²SCHUBERT, M.; LEVINE A.A Qualitative theory of metachromasy in solution. **Journal of the American Chemical Society**, v.77, p. 4194, 1955.
- ²³OLIVEIRA, V. A. **Estudo de agregados mistos de corantes básicos**. 1990. 87 f Dissertação (Mestrado em Físico-Química), - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
- ²⁴COATS, J. Aggregation of dyes in aqueous solutions. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 85, p. 355, 1969.
- ²⁵ROBINSON, B. H.; LÖFFLER, A.; SCHAWARZ, G. Thermodynamic behaviour of acridine orange in solution. Model system for studying stacking and charge-effects on self-aggregation. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 65, p. 56, 1953.
- ²⁶HOHATGI, K.K.; SINGHAL, G. S. Nature of bonding in dye aggregates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 70, p. 1695, 1966.
- ²⁷ARVAN, L.Kh.; ZAITSEVC, E.N. Spectral investigation of the influence of the solvent on the aggregation of organic dyes. **Optics and Spectroscopy**, v.10, p.1137, 1961.

-
- ²⁸MUKERJEE, P.; GHOSH, K. Thermodynamic aspects of the self-association and hydrophobic bonding of methylene blue. Model system for stacking interaction. **Journal American Chemical Society**, v. 92, p. 6419, 1970.
- ²⁹VITAGLIANO, V.; ORTONA, O.; PARRILI, M. Spectrophotometric behavior of a bifunctional acridine dye. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, p. 2819, 1978.
- ³⁰VITAGLIANO, V.; CONSTANTINO, L. Interaction of pyronine-G with poly(styrenesulfonic acid). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 74, p. 197, 1970.
- ³¹ GESSNER, F.; SCHMITT, C.C.; NEUMANN, M.G. time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays I: methylene blue and neutral red on montmorillonites and hectorites. **Langmuir**, v. 10, p. 3749, 1994.
- ³²BERGMANN, K.; O'KONSKI C. T. A Spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 2169, 1963.
- ³³BODENHEIMER, W.; HELLER L. Sorption of methylene blue by montmorillonite saturated with different cations. **Israel Journal of Chemistry**, v. 6, p. 307, 1968.
- ³⁴YARIV, S.; LURIE D. Turbidity of suspension of copper montmorillonite treated with methylene blue. **Israel Journal of Chemistry**, v. 9, p. 553, 1971.
- ³⁵CENENS, J.; SCHOONHEYDT R. A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite-B, and barasym in aqueous suspension. **Clay and Clay Minerals**, v. 36, p. 214, 1988.
- ³⁶ESPOSITO, A.; RACCURT, O.; CHARMEAU, J. Y.; DUCHET-RUMEAU J. Functionalization of Cloisite 30B with fluorescent dyes. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 525, 2010.
- ³⁷BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, p. 58, 2006.
- ³⁸CAVALHEIRO, C. C. S. **Estudo das Interações entre corantes catiônicos e Partículas de argila em Suspensão**. 1995. 208 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- ³⁹RAMAMURTHY V.; SCHANZE K.S. **Solid state and surface photochemistry**. New York: Marcel Dekker, 2000. p. 31- 110.
- ⁴⁰KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry in microheterogeneous systems**. New York: Academic Press, 1987. 336p..
- ⁴¹VITAGLIANO, V. **Chemical and biological applications of relaxation spectrometry**. Dordrecht: D. Riedel, 1975. p. 437-466.

-
- ⁴²SHUKLA, N.B.; MADRAS G. Adsorption of cationic dyes on poly(acrylic acid-co-sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 3892, 2012.
- ⁴³BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, p. 58, 2006.
- ⁴⁴ANDRADE, A. R. **Estudo das interações ente corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão aquosa: Influência do tamanho das partículas**. 2004. 201 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- ⁴⁵POLI, A. L.; BATISTA, T.; SCHMITT, C. C.; GESSNER, F.; NEUMANN, G. Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, p. 386, 2008.
- ⁴⁶FERREIRA, A. U. C.; POLI A. L.; GESSNER F.; NEUMANN, M. G. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**.v 136, p. 63, 2013.
- ⁴⁷NEUMANN, M.G.; SCHMITT, C.C.; GESSNER, F. Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays II: thionine on natural and synthetic montmorillonites and hectorites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 177, p. 495, 1996.
- ⁴⁸CIONE, A.P.P. **Estudo Interações de corantes Catiônicos com Partículas de Argilas em Suspensão Aquosa: Formação de Agregados Mistos**. 1995. 121 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- ⁴⁹CARDOSO, M. **Determinação do Ponto de Saturação de Argilas Através da Fluorescência de corantes Catiônicos**. 1996. 96 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- ⁵⁰CAVALHEIRO, C. C. S.; NEUMANN, M. G.; GESSNER, F. Time dependent spectrophotometric study of the interaction of cationic dyes and clay particles in aqueous suspension. In: EUROCLAY'95. CLAYSAND CLAY MATERIALS SCIENCES, 1995, Leuven, Bélgica. **Books of Abstracts...** Leuven: [s.n.], 1995. p. 173-174.
- ⁵¹SARTORI R. A.; MORAIS L. C.; CONSOLIN N. F. MARQUES D. D.; GESSNER F. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 584, 2011.

-
- ⁵² GESSNER, F.; NEUMANN, M. G. Adsorption of dyes on clay surfaces. In: HUBBARD, A. T. (Ed.). **Encyclopedia of surface and colloid science**. New York: Marcel Dekker, 2002. v. 1, p. 037-321.
- ⁵³ NEUMANN, M.G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interação entre corantes e argila em suspensão aquosa. **Química Nova**, v.23, n. 6, p. 818, 2000.
- ⁵⁴ GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; SARTORI, R. A. Influence of the layer charge and particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in aqueous suspension. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 255, n. 2, p. 254, 2002.
- ⁵⁵ FERREIRA, J.A. **Estudos das interações entre corantes catiônicos e partículas de argilas em suspensão. influência das substituições e da densidade de carga**. 1995. 118 f. Monografia (Bacharelado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1995.
- ⁵⁶ NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; GESSNER, F. Adsorption of dyes on clay surfaces. In: HUBBARD, A. T. **Encyclopedia of surface and colloid science**. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 1-22.
- ⁵⁷ BATISTA T. **Estudo das interações entre o corante catiônico azul de metileno e partículas de argila em suspensão aquosa. Processos de migração entre partículas**. 2006. 140 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2006.
- ⁵⁸ JACOBS, K. Y., SCHOONHEYDT, R. A. Time dependence of the spectra of methylene blue – clay mineral suspensions. **Langmuir**, v.17, p. 5150, 2001
- ⁵⁹ VAN OLPHEN, H.; FRIPIAT, J.J. **Data Handbook for minerals and other non-metallic minerals**. Oxford: Pergamon, 1979. p. 115.
- ⁶⁰ GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G.; Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays I: methylene blue and neutral red on montmorillonites and hectorites. **Langmuir**, v. 10, p. 3749, 1994.
- ⁶¹ SPAZIANI, E. C. F. **Estudo das interações entre o corante azul de metileno e partículas de argila com diferentes capacidades de troca catiônica**: 2002. 86 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química), - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ⁶² VENÂNCIO, T. **Estudo das interações entre corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão aquosa: aplicação na determinação de propriedades de argilas**. 2002. 90 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2002.

⁶³CIONE, A. P.P.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G.; GESSNER, F. The Effect of added salt on the aggregation of clay particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 226, p. 205, 2000.