UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Avelardo Urano de Carvalho Ferreira

**Estudo das interações entre o corante catiônico auramina
O e partículas de argila em suspensão aquosa**

São Carlos - SP

2015

AVELARDO URANO DE CARVALHO FERREIRA

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**Estudo das interações entre o corante catiônico auramina
O e partículas de argila em suspensão aquosa**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção de título de doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof.^a Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

São Carlos – SP
2015

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.

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
CEP 13566-590 - São Carlos, SP
Cx.Postal 780

Serviço de Pós-Graduação
Fone/Fax : (16) 3373 9909
e-mail: spgr@iqsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **AVELARDO URANO DE CARVALHO FERREIRA**, APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Dedicatória

*Aos meus avós Edmar, Luíza, Lina
e João, aos meus pais João
Avelardo e Rosa de Lísieux e as
minhas irmãs Priscila e Thaís, pelo
apoio, carinho, estímulo e amor.*

À minha esposa Raquel, pelo seu amor, empatia, carinho, compaixão e compreensão, que transformam e inspiram os meus dias.

Agradecimentos

À Prof.^a Dra. Carla, pela orientação, dedicação e, sobretudo pela sua paciência e caráter;

Ao Prof. Dr. Miguel Guilherme Neumann, pela infraestrutura do laboratório disponibilizada;

Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen e ao Prof. Dr. Fergus Gessner, pelos ensinamentos e alertas indispensáveis para a conclusão deste trabalho;

À Dra. Alessandra, pelas contribuições ao trabalho e pelo esmero com que conduz o Laboratório de Fotoquímica;

Ao Grupo de Fotoquímica, pela oportunidade de realização do curso de doutorado direto;

Ao Grupo de Fluorescência Molecular, nas pessoas do prof. Dr. Marcelo Gehlen e dos amigos Robson Valentin Pereira e Ana Paula Garcia Ferreira, pela realização dos decaimentos de fluorescência e medida dos tempos de vida de fluorescência;

Ao Grupo de Bioquímica e ao Grupo de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções, pela ajuda na liofilização das argilas;

Ao Grupo de Química Orgânica de Produtos Naturais e ao Prof. Dr. Roberto Gomes de Souza Berlinck, pela ajuda na preparação das amostras para difração de Raios-X;

Ao Dr. Mauro e ao Dr. Paulo da Central de Análises Químicas (CAQUI), pela ajuda nas técnicas espectroscópicas;

Ao Augusto do laboratório de difração de Raios X do IFSC;

Ao Prof. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro pela amizade e incentivo.

À Raquel, por seu amor, paciência, compreensão, carinho e zelo.

Às amigas de bancada, Tatiana e Lisbeth, pelo conhecimento sobre argilas transmitido, pelas discussões acaloradas e pela amizade;

À Ana Paula, Adriano, Alessandra, Bruno, Bruno (Yako), Caio, Cláudio, Daniel, Daniela, Douglas, Eurico, Fábio, Fabiano, Haruo, Janete, Jorge, Joel, Josy, Lavínia White, Lis, Luís Gustavo, Linus, Mirian, Metrina, Raquel, Regis, Stela, Tati, Thelma, Thiago, Tissi, Vagner e Willy pela amizade, apoio, companheirismo e inesquecíveis momentos de alegria e descontração que me foram essenciais para tornar minha vida melhor em São Carlos;

Aos tios Maria Analba e Marcos Aurélio, pelo carinho com que prontamente me atenderam sempre que eu necessitei;

A toda a minha família, Urano, Ferreira e Peres e a todos os meus amigos de Fortaleza, que me incentivaram e torceram pelo meu sucesso;

Ao Instituto de Química de São Carlos, por colocar a minha disposição a sua biblioteca e os seus laboratórios para a realização do meu curso de doutorado direto;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

FERREIRA, A. U. C. Estudo das interações entre o corante catiônico auramina O e partículas de argila em suspensão aquosa. 2015. 153 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Este trabalho teve por objetivo estudar as interações do corante auramina O em suspensões aquosas de argilas naturais e sintéticas, correlacionando as diferenças de comportamento do corante com as propriedades das argilas estudadas. Estes sistemas podem ser futuramente empregados no desenvolvimento de materiais híbridos corante-argila fotoativos. A Auramina O foi estudada nas argilas, utilizando-se espectroscopia de absorção molecular na região do UV - visível e técnicas de fluorescência estática e dinâmica. A fluorescência da Auramina O aumenta após a adição do corante na argila, devido à adsorção das moléculas de corante na superfície externa das argilas, que restringe o movimento de torção da Auramina. Em períodos mais longos, as moléculas do corante migram para a região interlamelar das partículas de argila. A agregação das moléculas de corante pode ocorrer na região interlamelar, conduzindo à diminuição da emissão de fluorescência. Os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F) da auramina O nas argilas montmorilonitas naturais SAz-1, SWy-1, e nas argilas sintéticas Syn-1 e Laponita RDS são 0,015; 0,007; 0,016 e 0,017, respectivamente. Estes valores são maiores do que o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) da auramina em solução aquosa e são da mesma ordem de grandeza do Φ_F encontrado para solventes viscosos investigados como n-hexanol e n-heptanol (0,014 e 0,015). Estudos de espectroscopia de fluorescência resolvidos no tempo da Auramina adsorvida em argilas revelaram decaimentos multiexponenciais com componentes nas faixas de 25-36 ps, 219-362 ps e 1300-1858 ps. Os componentes de vida curtos podem ser atribuídos às espécies ligadas à superfície externa e os componentes de maior tempo de vida são atribuídos a moléculas do corante nos espaços interlamelares, que interagem fortemente com a argila. Parece claro que, a adsorção da Auramina nas argilas provoca uma redução significativa da taxa de conversão interna que envolve a difusão de rotação, de modo que o corante é bloqueado em uma geometria desfavorável para a conversão conformacional interna.

Palavras Chave: argila; corante; auramina O; fluorescência.

ABSTRACT

FERREIRA, A. U. C. Interaction of Auramine O with montmorillonite and hectorite clays. 2015. 153 f. Thesis (Ph. D.) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

This thesis aims to study the auramine dye interactions in the aqueous suspensions of natural and synthetic clays, correlating dye behavioral differences with the properties of the studied clays. The spectroscopic behavior of Auramine O in aqueous suspensions of montmorillonite clays was studied using absorption and static and dynamic fluorescence techniques. The fluorescence of Auramine O increases immediately after mixing the dye solution with the suspension of clay due to its adsorption on the external surface of the clays, which restricts the torsional molecular motion of Auramine. At longer times, the dye molecules migrate into the interlamellar region of the clay particles. Aggregation of the dye molecules can occur in the interlayer region, leading to the decrease of the fluorescence emission. The fluorescence quantum yields (Φ_F) of auramine O on the natural montmorillonites SAz-1, SWy-1, Syn-1 and Laponite clays were 0.015, 0.007, 0.016 and 0.017, respectively. These values are higher than the Φ_F of auramine O in aqueous solution and are of the same order of magnitude of the Φ_F found for viscous solvents such as n-hexanol and n-heptanol (0.014 and 0.015). Time-resolved fluorescence spectroscopy studies of adsorbed Auramine on clays revealed multi-exponential decays with components in the 25-36 ps, 219-362 ps and 1300-1858 ps ranges. The short-lived components can be attributed to species bound to external surface and the longer lifetime is assigned to dye molecules in interlayer spaces interacting strongly with the clay. It seems clear that the binding of Auramine to clays causes a significant reduction of the rate of internal conversion that does involve rotational diffusion, so that the clay will be locked in a conformational geometry unfavorable for internal conversion.

Key words: clay; dye; auramine O; fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Tetraedro de silício com átomos de oxigênios basais (O_b) e apicais (O_a). b) Camada tetraédrica. Os parâmetros a e b são parâmetros da célula unitária	26
Figura 2 - a) Oxigênios combinados com hidrogênio formando hidroxilas (O_{oct}) ou oxigênios do plano hexagonal da folha octaédrica (O_a). Octaedros Cis e Trans conforme orientação das hidroxilas no octaedro. b) Camada Octaédrica. Os parâmetros a e b são parâmetros da célula unitária	27
Figura 3 - Estrutura cristalina dos minerais argilosos. a – Minerais do tipo 2:1. b – Minerais do tipo 1:1	28
Figura 4 - Estrutura dos sítios na camada octaédrica das: a) argilas trioctaédricas. b) argilas dioctaédricas	29
Figura 5 - Diagrama mostrando: a) uma camada, b) partícula (tactóide), c) agregados, d) conjuntos de agregados após a floculação da argila	35
Figura 6 - Superfície de hidroxilas e superfície de siloxanos na argila caulinita	36
Figura 7 - sítios nas extremidades da caulinita. a) hidroxilas basais, b) ligações quebradas nas arestas, c) hidroxilas terminais	38
Figura 8 - Diagrama de Jablonski e ilustração da posição relativa dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência	40
Figura 9 - Estruturas moleculares de compostos não fluorescentes e moléculas similares em que uma ponte é adicionada ligando os dois anéis tornando a estrutura rígida e fluorescente	45
Figura 10 - Representação esquemática da relação entre o arranjo do corante e o deslocamento espectral de acordo com a teoria do éxciton molecular	48
Figura 11 - Fórmula estrutural do corante auramina O (AuO) na forma de base livre	57
Figura 12 - Procedimento de purificação das argilas utilizadas	65
Figura 13 - Diagrama esquemático de um equipamento convencional de TCF. PD = fotodiodo, PM = fotomultiplicadora, D1 = discriminador do sinal de partida, D2 = discriminador do sinal de parada, TAC = conversor amplitude-tempo, MCA = analisador de canais múltiplos	67
Figura 14 - Espectros de absorção da auramina O em água em diferentes concentrações. ($[AuO] = 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$ a $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$)	72
Figura 15 - Espectros de absorção da auramina O em diferentes alcoóis. $[AuO] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$	73
Figura 16 - Espectros de emissão do corante auramina O em diferentes alcoóis. $[AuO] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$)	75
Figura 17 - Diagrama esquemático do processo de relaxação do estado excitado das moléculas de auramina O	75
Figura 18 - Espectros de absorção do corante auramina O na faixa de pH entre 12 e 5,59 básicos. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$	77
Figura 19 - Reação de descoloração alcalina da auramina O	77

Figura 20 - Espectros de absorção do corante auramina O em pHs ácidos. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$	78
Figura 21 - Reação de hidrólise catalisada por ácido da auramina O. Formação da cetona de Michler	78
Figura 22 - Espectros de emissão da auramina O em diferentes pHs. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$)	79
Figura 23 - Espectros de absorção da auramina O em água e nas diferentes argilas estudadas, no instante inicial após a adição do corante. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[Argila] = 0,11 \text{ g. L}^{-1}$	80
Figura 24 - Espectros de emissão da auramina O em água e nas diferentes argilas estudadas, no instante inicial após a adição do corante. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[Argila] = 0,11 \text{ g. L}^{-1}$. ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$)	81
Figura 25 – A - Os espectros de absorção da auramina O ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) (15,15% CTC), na presença de SAz-1 (0,11 g. L^{-1}). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 418 nm com o tempo após a adição do corante	83
Figura 26 – A - Espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) (15,15 % CTC) em SAz-1 (0,11 g. L^{-1}); ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante	84
Figura 27 - Auramina em suspensão de SAz-1	86
Figura 28 - A - Espectros de absorção da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 (0,11 g. L^{-1}) (3,79% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 418 nm com o tempo após a adição do corante	87
Figura 29 - A - Espectros de absorção da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 (0,11 g. L^{-1}) (7,58 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 418 nm com o tempo após a adição do corante	87
Figura 30 - A - Espectros de absorção da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 (0,11 g. L^{-1}) (22,73 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 455 nm com o tempo após a adição do corante	88
Figura 31 - A - Espectros de absorção da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 (0,11 g. L^{-1}) (30,3 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 455 nm com o tempo após a adição do corante	88
Figura 32 - A- Espectros de absorção da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 (0,11 g. L^{-1}) (60,61 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 420 nm com o tempo após a adição do corante	89
Figura 33 - Variação da razão entre as absorbâncias das bandas em 375 e 418 nm com o tempo em minutos, em diferentes concentrações de corante $[AuO] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[AuO] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[AuO] = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $[AuO] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ em SAz-1 (0,11g. L^{-1})	90
Figura 34 - A- Espectros de emissão da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 (0,11 g. L^{-1}) (3,79 % CTC) ; ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 530 nm com o tempo após a adição do corante	90

- Figura 35** - A- Espectros de emissão da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SAz-1 (0,11 g. L⁻¹) (7,58 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 530 nm com o tempo após a adição do corante **91**
- Figura 36** - A- Espectros de emissão da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SAz-1 (0,11 g. L⁻¹) (22,73 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante **91**
- Figura 37** - A- Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SAz-1 (0,11 g. L⁻¹) (30,3 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 550 nm com o tempo após a adição do corante **92**
- Figura 38** - A- Espectros de emissão da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SAz-1 (0,11 g. L⁻¹) (60,61 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 550 nm com o tempo após a adição do corante **92**
- Figura 39** - Espectros de absorção mantendo-se a concentração de corante fixa ($[AuO] = 1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em diferentes concentrações de SAz -1: (a) 0,05g. L⁻¹ (b) 0,1g. L⁻¹. (c) 0,2g. L⁻¹. (d) 0,4g. L⁻¹ **94**
- Figura 40** - Espectros de emissão mantendo-se a concentração de corante fixa ($[AuO] = 1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm) em diferentes concentrações de SAz - 1: (a) 0,05g. L⁻¹ (b) 0,1g. L⁻¹. (c) 0,2g. L⁻¹. (d) 0,4g. L⁻¹ **95**
- Figura 41** - A - Espectros de absorção da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (23,8% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante **97**
- Figura 42** - A - Espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (23,8% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 532 nm com o tempo após a adição do corante **98**
- Figura 43** - Auramina em suspensão de SWy-1 **99**
- Figura 44** - A - Espectros de absorção da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (5,95% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante **100**
- Figura 45** - A - Espectros de absorção da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (11,9% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante **101**
- Figura 46** - A - Espectros de absorção da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (35,7% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante **101**
- Figura 47** - A - Espectros de absorção da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (47,6% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante **102**
- Figura 48** - A - Espectros de absorção da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (95,19% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição **102**

do corante

- Figura 49** – Variação da razão entre as absorvâncias das bandas em 375 e 440 nm com o tempo em minutos, em diferentes concentrações de corante $[AuO] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[AuO] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[AuO] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $[AuO] = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ em SWy-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) **103**
- Figura 50** - A - Espectros de emissão da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em SWy-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (5,95% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 525 nm com o tempo após a adição do corante **104**
- Figura 51** - A - Espectros de emissão da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SWy-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (11,9% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 525 nm com o tempo após a adição do corante **104**
- Figura 52** - A - Espectros de emissão da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SWy-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (35,7% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 535 nm com o tempo após a adição do corante **105**
- Figura 53** - A - Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SWy-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (47,6% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 535 nm com o tempo após a adição do corante **105**
- Figura 54** - A - Espectros de emissão da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SWy-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (95,19% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 535 nm com o tempo após a adição do corante **106**
- Figura 55** - Espectros de absorção mantendo-se a concentração de corante fixa ($[AuO] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em diferentes concentrações de SWy - 1: (a) $0,05 \text{ g. L}^{-1}$ (b) $0,1 \text{ g. L}^{-1}$. (c) $0,2 \text{ g. L}^{-1}$. (d) $0,4 \text{ g. L}^{-1}$. O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n **108**
- Figura 56** - Espectros de emissão mantendo-se a concentração de corante fixa ($[AuO] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em diferentes concentrações de SWy - 1: (a) $0,05 \text{ g. L}^{-1}$ (b) $0,1 \text{ g. L}^{-1}$. (c) $0,2 \text{ g. L}^{-1}$. (d) $0,4 \text{ g. L}^{-1}$. ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n **109**
- Figura 57** - A - Espectros de absorção da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (25 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorvância em 440 nm com o tempo após a adição do corante **110**
- Figura 58** - A - Espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (25 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante **111**
- Figura 59** - Auramina em suspensão de Laponita RDS **112**
- Figura 60** - A - Espectros de absorção da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (6,5% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorvância em 440 nm com o tempo após a adição do corante **113**
- Figura 61** - A - Espectros de absorção da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (13 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorvância em 440 nm com o tempo após a adição do corante **113**

- Figura 62** - A - Espectros de absorção da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS (0,11 g. L^{-1}) (18,75 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante 114
- Figura 63** - A - Espectros de absorção da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS (0,11 g. L^{-1}) (50 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante 114
- Figura 64** - A - Espectros de absorção da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS (0,11 g. L^{-1}) (99 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante 115
- Figura 65** – Variação da razão entre as absorbâncias das bandas em 370 e 440 nm com o tempo em minutos, em diferentes concentrações de corante $[AuO] = 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1} ; $[AuO] = 3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1} ; $[AuO] = 4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1} e $[AuO] = 8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1} em Laponita RDS (0,11g. L^{-1}) 116
- Figura 66** - A - Espectros de emissão da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS (0,11 g. L^{-1}) (6,5% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante 116
- Figura 67** - A - Espectros de emissão da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS (0,11 g. L^{-1}) (13 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante 117
- Figura 68** - A - Espectros de emissão da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS (0,11 g. L^{-1}) (18,75 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante 117
- Figura 69** - A - Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS (0,11 g. L^{-1}) (50 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante 118
- Figura 70** - A - Espectros de emissão da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS (0,11 g. L^{-1}) (99 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante 118
- Figura 71** - A - Espectros de absorção da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L^{-1}) (13 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante 120
- Figura 72** - A - Espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L^{-1}) (13 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante 121
- Figura 73** - A - Espectros de absorção da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L^{-1}) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L^{-1}) (3,2 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante 122
- Figura 74** - A - Espectros de absorção da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L^{-1}) (6,5 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante 123

- Figura 75** - A - Espectros de absorção da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (19,5 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante **123**
- Figura 76** - A - Espectros de absorção da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (26 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante **124**
- Figura 77** - A - Espectros de absorção da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (52 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante **124**
- Figura 78** – Variação da razão entre as absorbâncias das bandas em 375 e 430 nm com o tempo em minutos, em diferentes concentrações de corante [AuO] = $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L⁻¹; [AuO] = $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹; [AuO] = $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹; [AuO] = $3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹; [AuO] = $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹ e [AuO] = $8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹ em Syn-1 (0,11g.L⁻¹) **125**
- Figura 79** - A - Espectros de emissão da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (3,2 % CTC); ($\lambda_{exc.}$ = 370 nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante **126**
- Figura 80** - A - Espectros de emissão da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (6,5 % CTC); ($\lambda_{exc.}$ = 370 nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante **127**
- Figura 81** - A - Espectros de emissão da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (19,5 % CTC); ($\lambda_{exc.}$ = 370 nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante **127**
- Figura 82** - A - Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (26 % CTC); ($\lambda_{exc.}$ = 370 nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante **128**
- Figura 83** - A - Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (26 % CTC); ($\lambda_{exc.}$ = 370 nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante **128**
- Figura 84** - Auramina em suspensão de Syn-1 **129**
- Figura 85** - Decaimentos de fluorescência da Auramina O em diferentes argilas (λ_{exc} = 400 nm), (λ_{emi} = 530 nm) **131**
- Figura 86** - Decaimentos de fluorescência da Auramina O em SWy-1 (λ_{exc} = 400 nm), (λ_{emi} = 530 nm) **132**
- Figura 87** - Amostras de argila liofilizadas variando a concentração do corante auramina O para emprego na técnica de difração de raios X. (a) [AuO] = 0% CTC (b) [AuO] = 25% CTC. (c) [AuO] = 50% CTC. (d) [AuO] = 100% CTC **134**
- Figura 88** - Difrátogramas de raios X para a argila SWy – 1 com diferentes concentrações do corante auramina O. (a) [AuO] = 0% CTC (b) [AuO] = 25% CTC. (c) [AuO] = 50% CTC. (d) [AuO] = 100% CTC **134**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Capacidade de troca catiônica e área superficial de algumas argilas	30
Tabela 2 - Processos fotofísicos unimoleculares	40
Tabela 3 - Processos fotofísicos bimoleculares	42
Tabela 4 - Propriedades das argilas montmorilonitas e hectorita estudadas neste trabalho	62
Tabela 5 - Variação da concentração do corante auramina O (AuO) e o grau de cobertura do corante em relação a porcentagem da capacidade de troca catiônica (%CTC) das diferentes argilas	66
Tabela 6 - Viscosidade dos solventes empregados neste trabalho	74
Tabela 7 - Máximos de absorção da banda α , largura da banda de máximos de emissão ($\lambda_{exc.} = 370$ nm) do corante Auramina O em água e nas diferentes argilas estudadas	80
Tabela 8 - Rendimentos quânticos de fluorescência da Auramina O, em solução aquosa e em suspensões de argila. ($[AuO] = 1,0 \times 10^{-5}$ M, $[argila] = 0,11$ gL ⁻¹ , $\lambda_{exc.} = 370$ nm)	130
Tabela 9 - Tempos de vida de Fluorescência da Auramina O em diferentes suspensões de argila	133
Tabela 10 - Variação da distância interbasal (d_{001}) da argila SWy – 1 com o aumento da concentração do corante auramina O	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AuO	Auramina O
CMC	Concentração Micelar Crítica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
D ₁	Detector de fotodiodo de avalanche ou fotomultiplicadora
D ₂	Detector fotomultiplicador de alta sensibilidade
HDL	hidróxidos duplos lamelares
k _{ci}	Constante de conversão interna
k _d	Constante de dissociação
k _f	Constante de fluorescência
k _{fo}	Constante de fosforescência
k _i	Constante de transferência intersistemas
k _{nr}	Constante de velocidade não radiativa
k _{pd}	Constante de pré-dissociação
k _{rv}	Constante de relaxamento vibracional
MB	Azul de Metileno
MCA	Analisador de múltiplos Canais
O _a	Oxigênios apicais
O _b	Oxigênios basais
OL	Ótica Linear
ONL	Ótica não Linear
φ _f	Rendimento quântico de fluorescência
Syn-1	Barasym SSM–100

S_0	Estado fundamental
S_1 a S_n	Estados excitados singleto
TAC	Conversor Amplitude-Tempo
TCF	Técnica de Contagem de Fóton
τ_f	Tempo de vida de fluorescência
T_1 a T_n	Estados excitados tripleto
TICT	"Twisted Intramolecular Charge Transfer" - Transferência de Carga IntramolecularTorsional
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

LISTA DE EQUAÇÕES

- (1) $E_i = \frac{\sigma_i e \nu_i}{16\pi\epsilon} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)$ 32
- (2) ϕ_f = número de fótons emitidos / número de fótons absorvidos 43
- (3) $\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{rv} + k_{ci} + k_{pd} + k_d + k_{fo}}$ 44
- (4) $I_t = I_0 - e^{-t/\tau_f}$ 46
- (5) $\phi_f = k_f / (k_f + k_{nr}) = \tau_f / \tau_0$ 46
- (6) $\Phi_F = \frac{\int I(\lambda) \partial \lambda}{\int I(\lambda)^0 \partial \lambda} \times \frac{O.D.^0}{O.D.} \times \frac{n^2}{n^{0^2}} \times \Phi_F^0$ 69
- (7) $\lambda = 2 d \sin \theta_B$ 70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 Argilas e argilominerais	25
1.1.1 Estrutura química dos minerais argilosos.	25
1.1.2 Propriedades das argilas.	29
1.1.2.1 Área superficial específica	29
1.1.2.2 Substituições isomórficas, densidade de carga permanente e capacidade de troca catiônica (CTC)	30
1.1.2.3 Inchamento.	31
1.1.3 Estabilidade das suspensões de argila.	33
1.1.4 Diferentes sítios presentes nas argilas.	35
1.1.4.1 A superfície neutra de siloxano.	35
1.1.4.2 Superfície de siloxano com carga permanente.	36
1.1.4.3 Grupos hidroxila basais.	37
1.1.4.4 Superfície de grupos hidroxila terminais e ligações quebradas nas arestas	37
1.2 Princípios de fotoquímica.	38
1.2.1 Processos fotofísicos de estados moleculares excitados.	38
1.2.1.1 Processos unimoleculares.	40
1.2.1.1.1 Relaxação vibracional.	41
1.2.1.1.2 Conversão interna.	41
1.2.1.1.3 Cruzamento intersistema.	41
1.2.1.1.4 Fluorescência.	41
1.2.1.1.5 Fosforescência.	42
1.2.1.2 Processos bimoleculares.	42
1.2.1.2.1 Supressão.	42
1.2.1.2.2 Transferência de energia.	43
1.2.2 Rendimento quântico de fluorescência.	43
1.2.3 Variáveis que afetam o rendimento quântico de fluorescência.	44

1.2.4 Tempo de vida de fluorescência.	45
1.3 Propriedades dos corantes.	46
1.3.1 Agregados do tipo H.	47
1.3.2 Agregados do tipo J.	48
1.3.3 Agregados oblíquos.	49
1.3.4 Teoria da excitação.	49
1.4 Estudos de corantes adsorvidos em argila.	50
1.5 O corante auramina O.	57
2 OBJETIVOS	60
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 Argilas empregadas neste trabalho.	61
3.2 Método de purificação das argilas.	63
3.3 Corante auramina O.	65
3.4 Preparo das soluções e descrição dos experimentos.	66
3.5 Espectrofotometria na região do UV - Visível.	66
3.6 Espectrofotometria de fluorescência.	67
3.7 Fluorescência resolvida no tempo.	67
3.8 Rendimento Quântico.	69
3.9 Difração de raios X.	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 Auramina O em meio homogêneo.	71
4.1.1 Estudo do corante auramina O em diferentes concentrações.	71
4.1.2 Estudo do corante auramina O em diferentes solventes.	73
4.1.3 Estudo do corante em diferentes pHs.	76
4.2 Estudo espectrofotométrico de UV-vis do corante auramina O em suspensões aquosas de argilas	79
4.3 Auramina O em SAz-1.	82
4.3.1 Variação da concentração do corante auramina O mantendo-se constante a concentração de argila SAz-1	86
4.3.2 Variação da concentração de argila SAz-1 mantendo constante a concentração do corante	93

4.4 Auramina O em SWy-1.	96
4.4.1 Variação da concentração do corante auramina O mantendo-se constante a ... concentração de argila SWy-1	99
4.4.2 Variação da concentração de argila SWy-1 mantendo constante a concentração do corante	106
4.5 Auramina O em Laponita RDS.	109
4.5.1 Variação da concentração do corante auramina O mantendo-se constante a ... concentração de argila Laponita RDS	112
4.6 Auramina O em Barasym SSM-100.	119
4.6.1 Variação da concentração do corante auramina O mantendo-se constante a ... concentração de argila Barasym SSM-100 (Syn-1)	121
4.7 Rendimento quântico de fluorescência.	129
4.8 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo.	130
4.9 Difração de Raios X.	133
5 CONCLUSÕES	136
6 REFERÊNCIAS	137
APÊNDICE	150

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em moléculas fotoativas confinadas em substratos nanoestruturados são promissores para diferentes aplicações tecnológicas. Entre algumas destas aplicações destacam-se a fotocatalise, dispositivos de armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos, entre outros (QUITES et al., 2014).

A possibilidade de combinar moléculas orgânicas de corantes com matrizes inorgânicas torna possível a criação de um sistema fotoativo no qual a sinergia entre o corante e a matriz resulta em um material que apresentará melhora nas propriedades óticas e espectroscópicas.

Porém, antes de preparar o híbrido é necessário conhecer as possíveis interações entre o corante e a matriz. Assim, o presente estudo dedica-se a investigar a interação do corante catiônico Auramina O com diferentes argilas naturais e sintéticas (SAz-1; SWy-1; Syn-1 e Laponita RDS) que podem ser potenciais matrizes para serem utilizadas na preparação dos híbridos.

As esmectitas foram empregadas neste trabalho, pois apresentam quando comparadas com as demais argilas: grande capacidade de troca iônica, capacidade de inchamento quando umedecidas, formação de partículas de dimensões coloidais em suspensões aquosas, elevada área superficial específica, facilidade de intercalação de uma série de compostos orgânicos e em certas suspensões aquosas, podem se encontrar completamente delaminadas (NEUMANN et al., 2000).

Pelo comportamento do corante durante o processo de adsorção, podem-se caracterizar os diferentes microambientes (sítios de adsorção) presentes em cada argila. O conhecimento das características desses sítios tem grande importância quando se deseja descrever a reatividade de substâncias orgânicas adsorvidas em argilas, tais como os ácidos húmicos nos solos, polímeros em compósitos com argilas, proteínas, corantes, pesticidas e herbicidas (NEUMANN et al., 2000).

1.1 Argilas e argilominerais

Devemos observar que os termos argilas e minerais argilosos são empregados indistintamente, porém é conveniente defini-los adequadamente. Um mineral é um elemento ou composto químico, normalmente cristalino, que se formou em um processo geológico. Possuem uma composição química e propriedades cristalográficas bem definidas. Rochas são agregados de cristais de um ou mais minerais (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).

As argilas são rochas de granulometria fina (diâmetro esférico equivalente $< 2 \mu\text{m}$), quimicamente ativas e constituídas por minerais argilosos (GOMES, 1988; NEUMANN et al., 2000). Tanto as diferentes composições das argilas, como as dezenas de argilominerais conhecidos, têm nomes específicos (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).

1.1.1 Estrutura química dos minerais argilosos

Os minerais argilosos são silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Possuem estruturas cristalinas em camadas e são conhecidos como filossilicatos. São formados por um arranjo bidimensional de camadas, ou lamelas. Essas lamelas apresentam subcamadas (folhas), que por sua vez são constituídas por tetraedros de SiO_4 ou AlO_4 (folha tetraédrica), ordenados de forma hexagonal e condensados com uma subcamada de octaedros de metais mono, di e trivalentes como alumínio, magnésio e lítio, combinados com oxigênio e hidroxilas (folha octaédrica) (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; GOMES, 1988; NEUMANN et al., 2000; SANTOS, 1989; LUNA, 1999).

As folhas tetraédricas são tetraedros de silício e oxigênio ligados entre si. Seus ápices estão todos na mesma direção, e suas bases estão todas em um mesmo plano. Três oxigênios (oxigênios basais) são compartilhados pelos átomos de silício vizinhos formando uma rede hexagonal aberta (plano hexagonal) (Figura 1), enquanto o quarto átomo de oxigênio (oxigênio apical) de cada tetraedro é compartilhado pelo silício da folha tetraédrica e pelo alumínio ou magnésio da folha octaédrica, mantendo a camada de argila sustentada (folhas covalentemente ligadas) (VAN OLPEHEN, 1997; NEUMANN, SCHIMITT e GESSNER, 2004; BERGAYA e THENG, 2006).

Figura 1 - a) Tetraedro de silício com átomos de oxigênios basais (O_b) e apicais (O_a). b) Camada tetraédrica. Os parâmetros a e b são parâmetros da célula unitária

Fonte: Adaptado de BERGAYA et al., 2006, p. 20.

Na folha octaédrica, octaedros de magnésio e alumínio estão arranjados em um plano hexagonal contendo os átomos de Mg ou Al intercalados entre dois planos hexagonais de hidroxilas (Figura 2b). Na folha octaédrica alguns dos oxigênios são compartilhados por dois átomos de alumínio ou magnésio no plano hexagonal e alguns oxigênios estão fora do plano hexagonal, combinados com o hidrogênio formando os planos de hidroxilas. Os octaedros da folha octaédrica possuem duas topologias conforme a posição das hidroxilas no octaedro. Se as hidroxilas estiverem do mesmo lado, temos um octaedro cis e se as hidroxilas estiverem em lados opostos do octaedro, este é um octaedro trans (Figura 2a) (BERGAYA, THENG e LAGALY 2006).

Figura 2 - a) Oxigênios combinados com hidrogênio formando hidroxilas (O_{oct}) ou oxigênios do plano hexagonal da folha octaédrica (O_a). Octaedros Cis e Trans conforme orientação das hidroxilas no octaedro. b) Camada Octaédrica. Os parâmetros a e b são parâmetros da célula unitária

Fonte: Adaptado de BERGAYA et al., 2006, p. 20.

As folhas se combinam em diversas formas, dando origem aos diferentes minerais argilosos. É possível se classificar estes minerais de acordo com as semelhanças de composição química e estruturas cristalinas.

As estruturas cristalinas dos minerais argilosos são classificadas em dois tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Quando uma folha octaédrica se combina com duas folhas tetraédricas têm-se um mineral do tipo 2:1. Dentre os minerais do tipo 2:1 pode se citar: as hectoritas, as montmorilonitas, as demais esmectitas, as talco-pirofilitas, vermiculitas, cloritas, paligorsquitas, atapulgitas e sepiolitas (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007). A Figura 3a representa um arranjo de camadas encontrado em um mineral do tipo 2:1. Nesta figura, uma camada, se liga a outra camada através de cátions trocáveis (tactóide) (THOMAS, 1993).

Outro conjunto de minerais argilosos resulta da combinação de uma folha octaédrica, com somente uma folha tetraédrica, sendo, portanto um argilomineral do tipo 1:1. Dentre os minerais do tipo 1:1 pode se citar: caulinitas, serpentinas e argilominerais ferríferos (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007). A Figura 3b representa um arranjo de camadas encontrado em um mineral do tipo 1:1.

Figura 3 - Estrutura cristalina dos minerais argilosos. a – Minerais do tipo 2:1. b – Minerais do tipo 1:1

Fonte: Adaptado de THOMAS, 1993, p. 306.

Quanto à composição química das argilas, pode-se classificar os minerais argilosos pelos elementos majoritários e pelo grau de substituição na camada octaédrica. Se as camadas octaédricas são formadas por octaedros contendo átomos de alumínio trivalente (Al^{3+}), na posição central, somente dois terços das posições centrais do octaedro podem estar preenchidas para manter a neutralidade elétrica da folha. Por esta razão, os minerais do tipo montmorilonitas, que contêm principalmente alumínio trivalente são designados dioctaédricos (Figura 4b). Outras argilas dioctaédricas são as pirofilitas, ilitas, vermiculitas, caulinitas, haloisitas e paligorskitas (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007). Por outro lado, minerais que contêm predominantemente magnésio divalente (Mg^{2+}) na folha octaédrica apresentam todas as posições preenchidas para manter a neutralidade elétrica da camada. Estes minerais são denominados trioctaédricos (Figura 4a), como é o caso das hectorita. São também exemplos de argilas trioctaédricas: saponitas, sepiolitas, biotitas e lepidolitas (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; CAVALHEIRO, 1995; SOLIN, 1997).

Figura 4 - Estrutura dos sítios na camada octaédrica das: a) argilas trioctaédricas. b) argilas dioctaédricas

Fonte: Adaptação de BERGAYA et al., 2006, p. 21.

1.1.2 Propriedades das argilas

As interações entre os corantes catiônicos e as partículas de argila em suspensão são governadas por propriedades características destes minerais, como: a área superficial, a densidade de carga das partículas, as substituições isomórficas, a capacidade de troca catiônica (CTC), a capacidade de inchamento em água (*swelling*) e o grau de dispersão. Estas propriedades serão discutidas com maior detalhe a seguir.

1.1.2.1 Área superficial específica

As argilas possuem elevada área superficial específica, propriedade importante no controle dos fenômenos de superfície, como atividade catalítica e capacidade máxima de adsorção. A área superficial específica é definida como a soma da área superficial externa, formada pela superfície de siloxanos e os meso e macroporos da argila e a área superficial interna, formada pelas paredes dos sulcos, microporos e microcavidades da argila. Esta propriedade é expressa em metros quadrados de área por grama de argila (BERGAYA, THENG e LAGALY 2006). Uma argila com pequena área superficial específica é uma argila com baixa

microporosidade e não expansível, uma argila com grande área superficial específica é uma argila expansível com grande microporosidade.

A densidade de carga de uma argila está relacionada com a sua área superficial específica. Uma argila com menor área superficial e elevada capacidade de troca catiônica, apresenta uma elevada densidade de carga. Quanto maior a área superficial e menor a capacidade de troca catiônica, menor a densidade de carga. Alguns valores de área superficial e capacidade de troca catiônica de algumas das argilas mais comuns são apresentados abaixo (Tabela 1).

Tabela 1 - Capacidade de troca catiônica e área superficial de algumas argilas

Espécie adsorvente	CTC (cmol/kg)	Área superficial (m²/g)
Alófono	50–100	500–700
Caulinita	3–15	10–20
Ilita	10–40	50–100
Montmorilonita	70–120	10–800
Vermiculita	130–210	0 1–800
Hidróxidos (pH 8.0)	3–25	25–40
Material húmico	150–250	~ 800

Fonte: BERGAYA et al., 2006, p. 697.

1.1.2.2 Substituições isomórficas, densidade de carga permanente e capacidade de troca catiônica (CTC)

As substituições de átomos de Si⁺⁴ por átomos de Al⁺³ nas folhas tetraédricas, ou de átomos de Al⁺³ por Mg⁺² nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, pois o tamanho similar dos átomos substituídos não causam alteração apreciável nos comprimentos das ligações (por exemplo, de 0,162 nm para a ligação Si-O, para 0,177 nm na ligação Al-O) e conseqüentemente não causam distorção na estrutura cristalina das lamelas (NEUMANN et al., 2000; BERGAYA, THENG e LAGALY 2006). As substituições isomórficas ocorrem em maior extensão em filossilicatos do tipo 2:1, principalmente em esmectitas (por exemplo, montmorilonitas e hectoritas como as estudadas neste trabalho), vermiculitas e micas.

As substituições isomórficas geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que se tornam sítios de carga negativa permanente em suas lamelas. Esta densidade de carga negativa permanente das lamelas é compensada pela presença de cátions que podem ser trocados nas superfícies dos

argilominerais. Estes cátions são chamados de cátions intercambiáveis ou trocáveis, pois podem ser substituídos por outros cátions presentes no meio. Os cátions trocáveis são geralmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ . Cátions orgânicos podem participar das reações de troca catiônica e são preferencialmente adsorvidos em relação aos cátions inorgânicos, devido não somente às forças de atração eletrostática, mas também por forças não-coulômbicas de atração (forças de van der Waals).

A quantidade necessária de cátions para neutralizar as cargas nas camadas é denominada capacidade de troca catiônica (CTC). Expressa em miliequivalentes de cátions trocáveis por cem gramas de argila (meq/100 g) ou em centimol por quilo (cmol/kg) (NEUMANN et al., 2000; BERGAYA, THENG e LAGALY 2006). Os sítios negativos gerados pelas substituições isomórficas são separados por uma distância que varia de 1,0 a 2,0 nm na superfície basal e a densidade de carga negativa permanente na lamela depende do valor da capacidade de troca catiônica e de sua área superficial.

1.1.2.3 Inchamento

Os argilominerais no estado sólido apresentam um empilhamento de camadas, formando uma estrutura semelhante a um baralho de cartas. A distância entre duas camadas numa pilha do argilomineral é conhecida como distância interbasal ou intercamada ou ainda, distância interlamelar.

Quando a argila é dispersa em água ocorre à ionização dos cátions trocáveis adsorvidos nas superfícies das lamelas. As moléculas de água penetram nos espaços interlamelares e são adsorvidas na região interlamelar.

O inchamento (“swelling”) de uma argila é definido como o processo pelo qual o espaçamento basal da argila se expande além do seu limite original como resultado desta adsorção de moléculas de água nos espaços interlamelares. As argilas podem ser classificadas de acordo com o grau de inchamento em argilas expansíveis (como as esmectitas, por exemplo) e argilas não expansíveis (como as caulinitas) (NEUMANN et al., 2000). O processo de adsorção das moléculas de água na região interlamelar e o aumento da distância interbasal do mineral argiloso, pode ser monitorado pela técnica de difração de raios-X.

As moléculas de água podem continuar a penetrar na região interlamelar, pois uma concentração iônica elevada na região interlamelar gera forças osmóticas que levam a difusão de mais moléculas de água entre as camadas do argilomineral e os cátions trocáveis que estão adsorvidos nesta região. Os cátions que ocupavam os espaços próximos às cargas permanentes negativas na superfície da argila, não apresentavam mobilidade, pois estavam presos por forças eletrostáticas, mas após a solvatação, os cátions adquirem mobilidade e deixam de balancear as cargas negativas permanentes das superfícies basais geradas pelas substituições isomórficas. Como as camadas das argilas são carregadas negativamente, isso gera uma repulsão mútua entre as lamelas, e então a argila pode se dispersar no meio aquoso. A dispersão das camadas de argila geralmente não é completa, permanecem em suspensão partículas formadas por certo número de lamelas sobrepostas, associadas face a face (tactóides).

O grau de inchamento depende de várias condições, como a carga total das partículas de argila, a natureza dos cátions trocáveis, as energias de hidratação dos íons envolvidos, a força iônica do meio e a água total contida. O inchamento contínuo e a dispersão total da argila dependem da força de hidratação dos cátions poderem ou não expandir a argila até o ponto em que as forças repulsivas superem qualquer força atrativa presente. Se os cátions trocáveis estiverem fortemente ligados às superfícies, a atração entre as camadas será grande o suficiente para impedir o inchamento.

O tamanho do tactóide aumenta com o aumento do raio iônico do cátion trocável, pequenos valores de energia de hidratação dos cátions e elevada energia de coesão, que é a energia que mantém unidas as lamelas da argila e os cátions trocáveis.

Segundo o modelo proposto por Norrish (1954) e depois aplicado por outros pesquisadores, a energia de coesão entre as lamelas de uma partícula de argila é dada pela seguinte expressão (NORRISH,1954; STUL e UYTTERHOEVEN,1975):

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

Onde E_i é a energia de coesão por m^2 de área interlamelar com uma dada densidade de cátions σ_i (cargas.cm⁻²), e é a carga do cátion, D_1 e D_2 são as distâncias entre o centro do cátion interlamelar e o centro da carga negativa em cada uma das lamelas adjacentes, ν é a valência do cátion e ε é a permissividade do meio onde estão as cargas.

Uma argila com maior número de substituições isomórficas possui maior número de cargas negativas permanentes na superfície basal e uma elevada quantidade de cátions trocáveis em suas lamelas. Pela equação da energia de coesão, quanto maior a quantidade de cargas negativas presentes nas camadas dessa argila, maior a energia que mantém unidas as lamelas. Argilas com grande capacidade de troca de cátions (CTC) apresentam uma menor dispersão em água. Uma menor dispersão faz com que existam em suspensão, partículas (tactóides) com tamanhos médios superiores em relação à outra argila que possa dispersar melhor, ou seja, uma argila com menor quantidade de cargas.

A equação que expressa a energia de coesão também indica que o inchamento aumenta em uma argila com cátions monovalentes de pequeno raio iônico. Uma argila saturada com cátions monovalentes e pequeno raio iônico (Li^+ e Na^+ por exemplo) apresentam um inchamento conhecido como inchamento "osmótico", isto é, a argila vai inchando continuamente até o ponto em que as forças repulsivas possam ser maiores que as forças atrativas presentes e a argila se disperse. Se a argila é saturada com cátions de raios volumosos, ou cátions divalentes ou de valência superior (K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}) o inchamento ocorre até que o espaçamento basal tenha sido alcançado e o inchamento é conhecido como inchamento "cristalino".

1.1.3 Estabilidade das suspensões de argila

As suspensões de argilas comportam-se como colóides liofóbicos, mas as substituições isomórficas e os cátions presentes na região interlamelar imprimem em algumas argilas expansíveis do tipo 2:1 (montmorilonitas e hectoritas, por exemplo) um caráter de colóide liofílico.

Quanto maior a dispersão da argila na suspensão aquosa, mais efetiva será a ionização dos cátions interlamelares para o seio da solução e mais partículas de

argila estarão carregadas negativamente, portanto maior será a repulsão entre elas. A repulsão das lamelas evita a aproximação das partículas e a consequente floculação da argila. Além de forças repulsivas, as partículas de argila também apresentam forças atrativas (forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas). Quando a argila está desfloculada, as forças de repulsão são as forças predominantes, enquanto que no estado de floculação há predominância das forças atrativas.

Quando adicionamos progressivamente um eletrólito a uma suspensão de argila, inicialmente ocorre a troca de cátions presentes na região interlamelar da argila pelo eletrólito, e há uma repulsão entre as partículas. Depois de atingir o ponto de saturação da argila, ou seja, um valor elevado de concentração de corante próximo da capacidade de troca catiônica, as partículas de argila começam a flocular. Isto ocorre porque após a saturação, o excesso de cátions começa a neutralizar as cargas negativas na superfície da argila e as forças atrativas como as interações hidrofóbicas permitem uma maior aproximação das partículas e a floculação da argila. Em suspensões muito concentradas as partículas de argila estão muito próximas umas das outras e a energia de coesão tende a aproximar as lamelas das argilas induzindo a floculação (NEUMANN et al., 2000).

Em sistemas coloidais o estado de equilíbrio pode levar dias ou mesmo meses para ser atingido e com o passar do tempo tendem a minimizar a energia livre, através do processo de envelhecimento (“ageing”) da suspensão. Também, em um dado momento desse envelhecimento, as interações entre as partículas e entre as partículas e o solvente, são tais que a energia livre do sistema é minimizada pela agregação das partículas, resultando um processo de floculação ou coagulação.

Com o tempo as partículas de argila em suspensão, antes deslaminadas, começam a formar tactóides ou mesmo agregados maiores de partículas de argila (Figura 5).

Figura 5 - Diagrama mostrando: a) uma camada, b) partícula (tactóide), c) agregados, d) conjuntos de agregados após a flocculação da argila

Fonte: Adaptado de BERGAYA et al., 2006, p. 12.

1.1.4 Diferentes sítios presentes nas argilas

A reatividade das superfícies das argilas deve ser compreendida com base em seus sítios ativos. Os sítios ativos predominantes nas superfícies das argilas são: superfície siloxano neutra (Si-O), sítios de substituição isomórfica, cátions metálicos ocupando sítios de substituição, grupos hidroxilas basais, grupos hidroxilas terminais e as ligações quebradas nas arestas. Uma descrição mais detalhada sobre estes sítios ativos é dada a seguir.

1.1.4.1 A superfície neutra de siloxano

A superfície menos reativa encontrada nas argilas é a superfície neutra de siloxano (Figura 6, superfície de siloxanos) que ocorre em filossilicatos do tipo 2:1, onde não ocorrem substituições isomórficas (exemplos: talco e pirofilita), e nos siloxanos da camada tetraédrica dos minerais do tipo 1:1 do grupo da caulinita. Estas superfícies são apolares e não são capazes de formar ligações de hidrogênio com moléculas de água (BERGAYA, THENG e LAGALY 2006).

Figura 6 - Superfície de hidroxilas e superfície de siloxanos na argila caulinita

Fonte: Adaptado de BERGAYA et al., 2006, p. 91.

1.1.4.2 Superfície de siloxano com carga permanente

Muitas das propriedades superficiais químicas e físicas dos filossilicatos do tipo 2:1 são influenciadas pela extensão e localização das substituições isomórficas na estrutura do mineral argiloso. Dependendo do grau de substituição isomórfica, estes sítios carregados negativamente estão separados por distâncias de 0,7 a 2 nm sobre a superfície basal. A carga negativa que resulta da substituição isomórfica é equilibrada pela presença de cátions trocáveis como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ . A natureza química destes cátions trocáveis determina muitas das importantes propriedades das argilas. Uma característica comum a estes cátions é que todos eles têm entalpias apreciáveis de hidratação e como resultado, são capazes de adquirir camadas completas ou parciais de hidratação, isto transmite caráter hidrofílico para o mineral argiloso. Além disso, as moléculas de água em torno desses cátions têm propriedades químicas e físicas que são distintas das demais moléculas de água da suspensão por causa da sua proximidade com o cátion metálico. Sua mobilidade é mais restrita devido aos efeitos de polarização pelo cátion interlamelar. As moléculas de água coordenadas com os cátions podem ser consideravelmente mais ácidas do que as demais moléculas de água da suspensão (BERGAYA, THENG e LAGALY 2006).

1.1.4.3 Grupos hidroxila basais

Outro tipo de superfície que os minerais argilosos possuem é a superfície de grupos hidroxila. Um exemplo é a superfície da camada octaédrica da caulinita, (Figura 6, superfície de grupos hidroxilas). Esta superfície é encontrada em minerais do tipo 1:1 (grupo de minerais de caulinita, haloisita, serpentina) e também em minerais como a gibsita e a brucita. No caso da caulinita, as duas superfícies (hidroxila e siloxano) tem estruturas e químicas muito diferentes.

Ao contrário da superfície de siloxano, que interage muito fracamente com as moléculas de água interfaciais, a superfície de grupos hidroxila interage fortemente com água formando ligações de hidrogênio (BERGAYA, THENG e LAGALY 2006).

1.1.4.4 Superfície de grupos hidroxila terminais e ligações quebradas nas arestas

Cargas elétricas também podem ser originadas por ligações quebradas nas arestas das partículas de argila. Estes sítios surgem quando íons metálicos apresentam níveis de coordenação incompletos (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) nas arestas das partículas de argila. Estes metais podem reagir com a água formando os grupos hidroxila terminais. Os grupos hidroxila terminais são sítios mais reativos do que os grupos hidroxila de carga neutra das superfícies basais (BERGAYA, THENG e LAGALY 2006). As ligações quebradas nas arestas e as hidroxilas terminais possuem carga positiva ou negativa dependendo do tipo de íon metálico na ligação quebrada e do pH da solução aquosa ambiente (Figura 7). As cargas negativas geradas nas arestas representam uma contribuição muito menor quando comparadas às originadas pelas substituições isomórficas, principalmente devido às dimensões das partículas.

Figura 7 - sítios nas extremidades da caulinita. a) hidroxilas basais, b) ligações quebradas nas arestas, c) hidroxilas terminais

Fonte: Adaptado de BERGAYA et al., 2006, p. 93.

1.2 Princípios de fotoquímica

1.2.1 Processos fotofísicos de estados moleculares excitados

Quando a radiação eletromagnética atravessa uma região do espaço contendo moléculas, o campo elétrico oscilante da radiação perturba a distribuição de carga ao redor dos átomos das moléculas gerando um dipolo elétrico oscilante que se forma na direção de propagação da radiação. Se a energia da radiação é bem diferente dos estados quânticos das moléculas, a radiação atravessa causando uma distorção na distribuição de carga destas moléculas, que cessa logo após a passagem da radiação (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978). Quando se estabelece uma ressonância entre a frequência de oscilação da radiação e um estado quântico da molécula, o fóton da radiação é absorvido e a molécula é promovida para um estado quântico de maior energia (estado excitado). A transição do estado fundamental para os estados eletrônicos excitados é extremamente rápida, ocorrendo em intervalos de 10^{-15} segundos. Neste intervalo de tempo não há movimento apreciável

dos núcleos atômicos conservando a geometria da molécula (princípio de Franck-Condon) (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

Os processos que ocorrem entre a absorção de luz pela molécula no estado fundamental e a emissão de luz do estado excitado podem ser mais bem visualizados pelo diagrama de Jablonski (Figura 8). O nome do diagrama de Jablonski é uma homenagem ao pesquisador ucraniano Alexander Jablonski, considerado o pai da espectroscopia de fluorescência (LAKOWICZ, 1999).

Os processos envolvidos na desativação de uma molécula excitada podem ocorrer por processos unimoleculares, que envolve a desativação por reações intramoleculares, ou por processos bimoleculares, que são as reações comumente conhecidas por processos de supressão, ocorrendo por interações intermoleculares.

No diagrama de Jablonski as linhas horizontais grossas representam os níveis eletrônicos. A linha na parte inferior do diagrama representa o estado fundamental (S_0) e as demais linhas representam os estados excitados singlete (spins emparelhados) (S_1 e S_2) e triplete (spins desemparelhados) (T_1 e T_2). Cada nível eletrônico está dividido em uma série de níveis vibracionais e cada nível vibracional está dividido em uma série de níveis de energia rotacionais (RABECK, 1982). Os níveis vibracionais são representados no diagrama de Jablonski por linhas mais estreitas.

Após o processo de absorção de luz a molécula é excitada para algum nível vibracional elevado de um estado eletrônico singlete excitado (S_1 ou S_2). Os processos fotofísicos de desativação do estado excitado podem ocorrer por processos radiativos que envolvem a emissão de energia na forma de luz e por processos não radiativos, que liberam energia na forma de calor. As linhas retas (verticais) referem-se aos processos radiativos e as sinuosas aos processos não radiativos.

Figura 8 - Diagrama de Jablonski e ilustração da posição relativa dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência

Fonte: Adaptado de VALEUR e BERBERAN-SANTOS 2012, p. 35.

1.2.1.1 Processos unimoleculares

Os processos de desativação de energia unimolecular podem ser classificados conforme descrito abaixo (Tabela 2).

Tabela 2 - Processos fotofísicos unimoleculares

Processo fotofísico unimolecular	Mecanismo	Tempo característico
Absorção	$A + h\nu_{\text{abs}} \rightarrow A^*$	10^{-15} s
Relaxação Vibracional	$A^* \text{ vib } 3 \rightarrow A^* \text{ vib } 0 + \text{calor}$	10^{-12} a 10^{-10} s
Conversão Interna (IC)	$A^* \rightarrow A^* + \text{calor}$	10^{-11} a 10^{-9} s
Fluorescência	$A^* \rightarrow A + h\nu_{\text{flu}}$	10^{-10} a 10^{-7} s
Cruzamento intersistemas (ISC)	$A^* \rightarrow {}^3A + \text{calor}$	10^{-10} a 10^{-8} s
Fosforescência	${}^3A \rightarrow A + h\nu_{\text{fos}}$	10^{-6} a 10^2 s

Fonte: Adaptado de VALEUR 2012, p. 35 e ROHATGI-MUKHERJEE, 1978, p.127.

1.2.1.1.1 Relaxação vibracional

A absorção do fóton pela molécula, do estado fundamental S_0 para S_n envolve uma mudança do nível vibracional fundamental zero para qualquer nível vibracional do estado excitado (estado vibrônico). As colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente dissipam a energia excedente na forma de calor. A molécula sofre relaxação vibracional para o menor estado vibracional do estado excitado, fazendo com que a emissão de fluorescência possua uma energia menor do que a energia absorvida (deslocamento de Stokes) (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

1.2.1.1.2 Conversão interna

É um processo não radiativo que converte um estado eletrônico de maior energia para um de menor energia de mesma multiplicidade. Por exemplo, o nível vibracional zero do S_2 é convertido em um nível vibracional do estado excitado S_1 . Ocorre quando há a superposição de níveis vibracionais de energia de diferentes níveis eletrônicos. A energia do estado excitado é perdida por movimentos vibracionais e rotacionais da molécula liberando a energia na forma de calor. A desativação é bem eficiente e se dá rapidamente (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

1.2.1.1.3 Cruzamento intersistema

É um processo não radiativo que envolve a mudança de multiplicidade (de um estado singlete em um estado tripleto ou vice e versa). A probabilidade de ocorrência do cruzamento intersistema depende da diferença de energia entre o estado singlete e tripleto e da superposição dos níveis vibracionais (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

1.2.1.1.4 Fluorescência

É a emissão de luz de um estado excitado para um estado fundamental com a mesma multiplicidade. Usualmente a emissão é de S_1 para S_0 . Alguns casos de

fluorescência anormal de S_2 para S_0 ocorre em alguns compostos (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

1.2.1.1.5 Fosforescência

É a emissão de luz de um estado excitado para o estado fundamental com mudança de multiplicidade, usualmente do estado excitado tripleto (T_1) para o estado fundamental (S_0). A transição do estado tripleto para o estado singlete é muito menos provável (proibida por spin) do que a transição singlete – singlete logo o tempo de vida do estado excitado tripleto é bem maior do que o estado excitado singlete (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

1.2.1.2 Processos bimoleculares

Os processos de desativação bimoleculares, ou processos de supressão, são os processos nos quais a molécula no estado excitado singlete ou tripleto interage com um supressor ou uma molécula presente no meio. Os processos de desativação bimoleculares podem ser classificados como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Processos fotofísicos bimoleculares

Processo fotofísico bimolecular	Mecanismo
Supressão do solvente	$A^* + S \rightarrow A + \text{calor}$
Autosupressão	$A^* + A \rightarrow 2A + \text{calor}$
Supressão por impureza	$A^* + Q \rightarrow A + Q + \text{calor}$
Transferência de energia	$A^* + B \rightarrow A + B^*$

Fonte: Adaptado de ROHATGI-MUKHERJEE, 1978, p.127.

1.2.1.2.1 Supressão

Ocorre pela interação entre duas moléculas, sendo a molécula no estado excitado suprimida por outra molécula no estado fundamental. Se a molécula no estado fundamental for da mesma espécie da molécula no estado excitado, falamos

em autosupressão. A supressão do solvente ocorre quando a molécula supressora no estado fundamental é uma molécula do solvente (S) e a supressão por impureza ocorre quando uma molécula supressora (Q) distinta promove a supressão. A supressão faz com que a molécula excitada retorne ao estado fundamental com a liberação de energia na forma de calor (HOLLER, SKOOG, CROUCH e 2009).

1.2.1.2.2 Transferência de energia

Um processo de supressão fotofísica que se dá através da transferência de energia de uma molécula no estado excitado para outra molécula presente no meio. A transferência de energia ocorre sem colisões entre as moléculas. O acoplamento dipolo-dipolo entre o fluoróforo excitado e o supressor é o que torna a transferência possível. Este processo ocorre desde que se mantenha a multiplicidade entre as moléculas e o processo libere energia na forma de calor (HOLLER, SKOOG, CROUCH e 2009).

São parâmetros fundamentais na descrição das sondas fluorescentes: rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) e o tempo de vida de fluorescência (τ_f).

1.2.2 Rendimento quântico de fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) é a razão entre o número de moléculas que fluorescem em relação ao número total de moléculas excitadas (Equação 2).

$$\phi_f = \text{número de fótons emitidos} / \text{número de fótons absorvidos} \quad (2)$$

O rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) é definido como a relação entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Desta maneira, é determinado pela razão entre a velocidade relativa de fluorescência (k_f) e a velocidade para todos os processos pelo qual o estado singlete excitado mais baixo (lei de Kasha) é desativado. Estes processos são: fluorescência (k_f), cruzamento intersistemas (k_i), relaxamento vibracional (k_{rv}), conversão interna (k_{ci}), pré-

dissociação (k_{pd}), dissociação (k_d) e fosforescência (k_{fo}) (HOLLER, SKOOG, CROUCH e 2009). Pode se expressar esta relação pela Equação (3):

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{rv} + k_{ci} + k_{pd} + k_d + k_{fo}} \quad (3)$$

1.2.3 Variáveis que afetam o rendimento quântico de fluorescência

A ocorrência ou não de fluorescência e o seu rendimento quântico dependem de diversos fatores como a estrutura molecular e o ambiente químico da espécie luminescente.

A fluorescência mais intensa é encontrada em substâncias contendo grupos aromáticos com transições de baixa energia ($n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$). Uma transição de elevada energia como $\delta \rightarrow \delta^*$ geralmente não produz uma espécie fluorescente, pois possui energia suficiente para quebrar ligações e promover a dissociação da molécula.

A fluorescência é favorecida em moléculas com estruturas rígidas (Figura 9). A falta de rigidez de uma molécula causa um aumento na velocidade de conversão interna e conseqüentemente um aumento da taxa de desativação não radiativa e uma diminuição no rendimento quântico de fluorescência.

A diminuição da temperatura e o aumento da viscosidade do solvente também aumentam a intensidade de fluorescência, pois diminuem o número de colisões entre as moléculas diminuindo a chance da energia do estado excitado ser desativada por uma via não radiativa.

A concentração do fluoróforo é outro importante fator na determinação da intensidade de fluorescência. Em baixas concentrações a intensidade de fluorescência cresce linearmente com a concentração, porém em altas concentrações (absorbância superior a 0,05) ocorre a perda da linearidade devido a processos chamados de efeito de filtro interno, em que a luz emitida por uma molécula de fluoróforo é reabsorvida por outra molécula do fluoróforo. Em elevadas concentrações, colisões entre moléculas de fluoróforo também podem causar a autosupressão da fluorescência.

Figura 9 - Estruturas moleculares de compostos não fluorescentes e moléculas similares em que uma ponte é adicionada ligando os dois anéis tornando a estrutura rígida e fluorescente

Fonte: HOLLER, SKOOG, CROUCH et al., 2009, p. 420 e ROHATGI-MUKHERJEE, 1978, p.141.

1.2.4 Tempo de vida de fluorescência

O tempo de vida de fluorescência é o tempo médio de permanência da molécula no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental. Este parâmetro é de fundamental importância, pois apesar das medidas de tempo de vida não serem suficientemente específicas para identificação de amostras desconhecidas, são úteis para estimar as vias de desativação competitivas de um fluoróforo, para compreender a cinética de reações e a dinâmica de difusão molecular, além de sondar o ambiente próximo ao fluoróforo, sendo útil no estudo de conformação de proteínas, DNA, membranas, minerais argilosos, etc. (LAKOWICZ, 1999). Isto é possível, pois durante o tempo de vida do estado excitado, o fluoróforo pode sofrer mudanças conformacionais ou interagir com outras moléculas e se difundir através do ambiente local. A intensidade do decaimento de fluorescência como uma função do tempo em uma população uniforme de moléculas excitadas com um breve pulso de luz é descrito por uma função exponencial (x):

$$I_t = I_0 \cdot e^{-t/\tau_f} \quad (4)$$

Onde: I_t é a intensidade de fluorescência medida a tempo t ; I_0 é a intensidade inicial observada após a excitação e τ_f é o tempo de vida de fluorescência.

O tempo de vida de fluorescência intrínseco é o tempo de vida do fluoróforo na ausência de processos não radiativos. Processos como conversão interna, cruzamento intersistema e supressão podem competir com a emissão de fluorescência na relaxação dos elétrons do estado excitado para o estado fundamental. Todos os processos não fluorescentes que competem para a desativação dos elétrons no estado excitado podem ser combinados em uma única constante de velocidade, conhecida por constante de velocidade não radiativa (k_{nr}). O rendimento quântico está relacionado com o tempo de vida de fluorescência segundo a Equação (5):

$$\phi_f = k_f / (k_f + k_{nr}) = \tau_f / \tau_0 \quad (5)$$

Onde: ϕ_f é o rendimento quântico de fluorescência; τ_f é o tempo de vida de fluorescência, τ_0 é o tempo de vida intrínseco, ou seja, o tempo de vida do estado excitado na ausência de todos os processos que competem com a fluorescência.

O tempo de vida de fluorescência real é menor do que o tempo de vida intrínseco devido à presença de processos não radiativos. Como o tempo de vida medido é sempre menor que o tempo de vida intrínseco, o rendimento quântico nunca excede ao valor unitário.

1.3 Propriedades dos corantes

Corantes orgânicos podem mudar de cor e outras propriedades óticas em relação ao seu ambiente químico (metacromasia). Estes corantes apresentam em solução aquosa características espectroscópicas dependentes da concentração. Em

elevadas concentrações ou em interfaces sólido-líquido apresentam desvios na lei de Beer, que são atribuídos à formação de agregados termodinamicamente estáveis a partir das suas moléculas individuais (monômeros) (SCHUBERT e LEVINE, 1955).

A agregação é encontrada especialmente em soluções aquosas, devido às interações hidrofóbicas de moléculas apolares e das forças intermoleculares de Van der Waals e das ligações de hidrogênio entre as moléculas de corante, interface do sistema microheterogêneo e moléculas do solvente (MISHRA et al., 2000; ZHAI et al., 2014).

Estudos sobre a agregação de corantes têm sido realizados devido a sua importância em processos envolvendo transferência de energia em sistemas biológicos e macromoleculares. Os agregados são conhecidos por apresentarem interessantes propriedades, como: resposta ótica linear (OL) e ótica não linear (ONL), fotocromismo, superradiância, superfluorescência, eletroluminescência, etc. (MISHRA et al., 2000). Eles são empregados em estudos fotofísicos e fotoquímicos, envolvendo fluorescência, fotorreações, usos como lasers, desenvolvimento de novos métodos analíticos, novos materiais, etc. (MISHRA et al., 2000; ZHAI et al., 2014).

Os agregados de corante são estudados utilizando-se métodos espectroscópicos, a partir da observação de bandas correspondentes aos monômeros, dímeros e agregados maiores nos espectros de absorção UV-Visível, estudo de supressão e rendimento quântico de fluorescência (MISHRA et al., 2000).

Os agregados apresentam espectros eletrônicos de absorção diferentes dos corantes na forma monomérica. Essas modificações no espectro de absorção podem ser observadas pelo aparecimento de novas bandas, em comprimentos de onda menores e maiores, com referência à banda correspondente ao monômero (ZHAI, D. et al., 2014). Existem dois tipos principais de agregados de corantes conforme os diferentes arranjos das moléculas: os agregados do tipo H e os agregados do tipo J.

1.3.1 Agregados do tipo H

É um agregado intermolecular que forma um arranjo do tipo sanduíche (empilhamento plano-a-plano) (Figura 10).

Figura 10 - Representação esquemática da relação entre o arranjo do corante e o deslocamento espectral de acordo com a teoria do éxciton molecular

Fonte: Adaptado de MISHRA et al., 2000, p. 1976.

O espectro de absorção do agregado H apresenta um deslocamento hipsocrômico deslocado para o azul em relação à absorção do monômero, a banda H não é tão estreita como a banda J (KASHA et al., 1965).

1.3.2 Agregados do tipo J

São menos frequentes e são formados por interações intermoleculares do tipo cabeça – cauda (empilhamento extremidade-a-extremidade) (Figura 10), parte inferior). Os agregados J foram nomeados em homenagem ao cientista Edwin Jelley que os descobriu em 1936 (JELLEY, 1936) e podem também ser chamados de agregados Scheibe, pela descoberta independente do pesquisador alemão G. Scheibe (SCHEIBE, 1937).

A principal característica do espectro de absorção dos agregados J é que eles exibem um pico estreito (banda J) com deslocamento Batocrômico (deslocamento para o vermelho) em relação à absorção dos monômeros (KASHA, et al., 1965).

1.3.3 Agregados oblíquos

Os agregados H e J são apenas dois estados ideais de todas as formas e variações de possíveis agregados moleculares. Muitos corantes podem formar agregados oblíquos (Figura 10), que incluem as características estruturais tanto dos agregados J como dos agregados H. Em tais casos, os agregados moleculares absorvem a luz com as energias correspondentes aos estados de energia mais elevados e mais baixos que o espectro de absorção dos monômeros do corante (KASHA et al., 1965).

1.3.4 Teoria da excitação

As propriedades óticas dos agregados moleculares de corantes são explicadas pelo modelo molecular do éxciton (KASHA et al., 1965) (Figura 10). O modelo considera interações eletrostáticas entre os momentos de transição das moléculas de corante individuais, chamadas de um acoplamento éxciton. O acoplamento éxciton leva à divisão do estado eletrônico excitado da molécula do monômero em dois níveis (S_1 e S_2) (Figura 10), a magnitude da diferença entre os estados eletrônicos excitados, depende das distâncias entre os dipolos de transição que estão interagindo e da disposição dos dipolos no espaço (KASHA et al., 1965; ZHAI et al., 2014). Os dois níveis de energia dos estados excitados são resultados da atração e da repulsão eletrostática entre os momentos de transição (KASHA et al., 1965; ZHAI et al., 2014).

Nos agregados os momentos de transição acoplados podem ser orientados de modo paralelo (Ψ^+) e antiparalelo (Ψ^-). Os momentos de transição acoplados de modo antiparalelo (Ψ^-) de um dímero H, devido à atração eletrostática entre os momentos de transição, tem um estado de energia mais baixo do que o monômero do corante. Nos agregados J, os momentos de transição acoplados no modo

antiparalelo (Ψ^-) resultam em uma energia mais elevada devido à repulsão eletrostática (KASHA et al., 1965; ZHAI et al., 2014).

O dipolo resultante para os arranjos antiparalelos dos momentos de transição são sempre iguais a zero e conseqüentemente, as transições para tais estados são proibidas por simetria. Somente as transições para os estados com orientações paralelas (Ψ^+) são permitidas. As transições permitidas são a transição para o estado de energia mais baixo dos agregados J (por isto o deslocamento da banda para o vermelho) e para o estado de maior energia para os agregados H (deslocamento para o azul) (KASHA et al., 1965; ZHAI et al., 2014).

1.4 Estudos de corantes adsorvidos em argila

A interação de moléculas de corante com outras espécies químicas (substratos) é de grande interesse em muitas áreas diferentes, tais como: no tingimento de fibras têxteis, artefatos de couro, papéis e alimentos e no uso de corantes como sondas de diferentes processos biológicos, como métodos imunológicos, histológicos e carcinogênicos (OGAWA e KURODA, 1995).

Processos fotofísicos e fotoquímicos em sistemas microheterogêneos diferem significativamente dos processos observados em soluções homogêneas. A fotofuncionalização de compostos intercalados é estudada em diferentes sistemas microheterogêneos, tais como: argilas esmectitas, fosfatos de zircônio, óxidos de metais de transição, haletos metálicos do tipo Perovskita, tricalcogêneos metálicos de fósforo, hidróxidos duplos lamelares (HDL), entre outros (OGAWA e KURODA, 1995).

Os compostos intercalados são caracterizados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia RMN, microscopia eletrônica, espectroscopia XPS, espectroscopia Mössbauer, análises térmicas, espectroscopia de absorção na região UV e fluorescência (OGAWA e KURODA, 1995).

Os corantes e sondas fluorescentes são utilizados na obtenção de informações sobre as argilas, pois são rapidamente adsorvidos e as diferentes espécies formadas são facilmente detectadas por técnicas espectroscópicas (NEUMANN et al., 2000). Os corantes possuem propriedades espectrais que variam com o ambiente em que se encontram, tais como: largas bandas de absorção na

região do visível e do ultravioleta com elevados coeficientes de extinção molar, que permite a utilização de uma pequena quantidade de corante para estudar as argilas; tempos de vida de fluorescência muito curtos, que garantem que as propriedades das argilas não sofrerão mudanças no decorrer das medidas; tendência de agregação do corante induzida pela elevada concentração local na superfície das argilas (NEUMANN et al., 2000).

A compreensão dos mecanismos envolvidos na interação entre corantes e argilas é importante, pois possibilita um melhor entendimento do poder catalítico das argilas, modela a interação entre poluentes orgânicos e partículas de argila, permite o desenvolvimento de futuras aplicações como: o uso de argilas no tratamento de efluentes (BORISOVER et al., 2001), a utilização de sistemas argila-corante em dispositivos de ótica não linear (VAN DUFFEL et al., 2001), dispositivos de transferência de elétrons (SHICHI e TAKAGI, 2000), materiais fotográficos (LIOU e WANG, 2000) e outros.

Corantes catiônicos fluorescentes podem ser utilizados para obter argilas fotofuncionais, que fornecem propriedades específicas de fluorescência para avaliar a dispersão, esfoliação e distribuição das argilas (ESPOSITO et al., 2010; BUJDÁK, 2006).

A intercalação na região interlamelar das argilas, pode formar agregados, promover a protonação ou mesmo a degradação do corante catiônico. A adsorção pode ser induzida pelas interações hidrofóbicas e pelas cargas negativas da superfície da argila. A elevada concentração local, as interações intermoleculares corante-corante, o impedimento estérico causado pelo espaço restritivo da região interlamelar e as interações estáticas com a superfície da argila, favorecem o processo de agregação (GESSNER, SCHMITT, e NEUMANN, 1994; BUJDÁK, IYI e FUJITA, 2002a; JACOBS e SCHOONHEYDT, 1999; JACOBS e SCHOONHEYDT, 2001; YARIV, GOSH e HEPLER, 1991).

A variação com o tempo dos espectros eletrônicos de corantes em presença de argilas tem sido utilizada para obter informação sobre o tipo de sítios presentes nas suspensões de argila, a estrutura da interface da argila com a água, as interações das partículas e a estabilidade das suspensões (BUJDÁK, 2006; NEUMANN, SCHMITT e GESSNER, 1996; POLI et al., 2008; ESTÉVEZ et al., 1994).

Os primeiros trabalhos sobre a adsorção de corantes em argilas surgiram no início do século XX e a maioria empregou o corante azul de metileno (MB), que até os dias atuais é considerado um modelo para a compreensão dos processos que ocorrem no sistema corante - argila.

No ano de 1936, Giesecking e Jenny, propuseram que o azul de metileno (MB) ocupava os espaços antes preenchidos pelos cátions trocáveis na superfície das argilas esmectitas.

Plesh e Robertson (1948) defenderam a teoria de que a adsorção de corantes catiônicos em suspensões de argilas é governada por dois mecanismos, sendo um deles a troca iônica e o outro a adsorção física. Após a adição na suspensão, primeiro ocorre uma troca irreversível do corante pelos cátions presentes na argila, até que a capacidade de troca catiônica da argila seja atingida. Uma adição em concentração superior à capacidade de troca catiônica da argila levaria a adsorção física das moléculas de corante na superfície externa da argila saturada.

Os estudos iniciais sobre o sistema corante-argila focavam no desenvolvimento de métodos para a obtenção de propriedades das argilas, tais como: a capacidade de troca catiônica (HENDRICKS, 1941; GRIM, ALLAWAY e CUTHBERT, 1947; RYTWO, 1991; BRINDLEY e THOMPSON, 1970) e a área superficial das argilas (BRINDLEY e THOMPSON, 1970; BODENHEIMER e HELLER, 1968; HANG e BRINDLEY, 1970; KHAR e MADSEN, 1995).

Na década de 60 o desenvolvimento de métodos espectroscópicos utilizando corantes como sondas de sistemas microheterogêneos permitiu uma maior compreensão dos sistemas corante-argila.

Bergmann e O' Kanski (1963) foram os primeiros a estudar o comportamento espectral do corante azul de metileno (MB) e verificaram a existência de quatro bandas distintas no espectro de absorção. As bandas foram atribuídas como trímeros e agregados maiores (575 nm), aos dímeros H (610 nm), ao monômero (670 nm) e a banda do dímero J (760 nm).

Yariv e Lurie (1971a, 1971b) analisaram o mesmo tipo de sistemas de Bergmann e O' Kanski (1963), obtendo resultados semelhantes, entretanto concluíram que a banda em comprimentos de onda maiores (760 nm) não era devido à formação de dímeros do tipo J, mas a forma protonada do corante azul de metileno.

Após estes trabalhos clássicos, a banda de maior comprimento de onda do espectro do corante azul de metileno (760 nm), tem sido atribuída a agregados do tipo J (BERGMAN e O'KONSKI, 1963) ou a uma forma ácida do azul de metileno protonado em cátions bivalentes (CENENS e SCHOONHEYDT, 1988; SCHOONHEYDT e HEUGHEBAERT, 1992). Vários autores apresentam argumentos para ambas as atribuições, e não há um acordo na literatura sobre as interpretações desta banda. O principal argumento para a forma protonada do azul de metileno (MB) em cátions bivalentes é a posição da banda em 760 nm, que é semelhante à banda observada para soluções aquosas do azul de metileno em ácidos fortes. Os argumentos que não apoiam a existência de uma forma ácida diprotonada do azul de metileno em dispersões aquosas diluídas de argila:

1. O azul de metileno é uma base muito fraca e reage somente em soluções de ácidos fortes para produzir uma pequena quantidade de cátions protonados (CZÍMEROVÁ et al., 2004). O valor de pKa para o cátion de azul de metileno diprotonado aproxima-se de zero (OHNO et al., 1979), indicando que a formação desta espécie deve se dar em ambientes de pH muito baixo e a banda em 760 nm é comumente observada em dispersões de azul de metileno em argilas com pH neutro. Não foi encontrada uma relação direta entre o aumento da absorbância da banda em 760 nm e o aumento da acidez da superfície da argila.

2. A presença de cátions trocáveis ácidos não aumenta significativamente a absorbância das espécies de azul de metileno que absorvem a luz em 760 nm (CZÍMEROVÁ et al., 2004). Por sua vez, a absorbância desta banda aumenta nas dispersões de esmectitas saturada com cátions (K^+ , NH_4^+ e Cs^+) (CZÍMEROVÁ et al., 2004; SCHOONHEYDT E HEUGHEBAERT, 1992). Estes cátions apresentam pH neutro devido a seu baixo poder de polarização, possuem baixas energias de hidratação e forte fixação na superfície basal dos minerais argilosos (SUTTON E SPOSITO, 2002). Estes cátions estão fortemente associados à superfície da argila e interferem nas reações de troca iônica com o corante azul de metileno.

3. Grandes agregados H de azul de metileno com um empilhamento do tipo sanduíche podem não ser capazes de trocarem eficientemente de lugar com cátions inorgânicos que são fortemente ligados à superfície da argila, o que pode levar à desestabilização destes agregados H, levando a formação de agregados moleculares com empilhamento imperfeito. Tais agregados moleculares desordenados (agregados oblíquos) absorvem a luz em comprimentos de onda

menores e maiores do que a banda de absorção dos monômeros, tendo assim as características de agregados H e J (CZÍMEROVÁ et al., 2004).

Uma série de estudos publicados por Bujdák e Komadel (1997, 1998 e 2001) e BUJDÁK e IYI (2002b) considerou a influência da densidade de carga superficial nas interações corante – argila o principal determinante no comportamento destes sistemas. Nestes estudos foram utilizadas argilas com diferentes densidades de carga e verificou-se que a formação de monômeros, dímeros, trímeros e agregados maiores era determinada pelo fato das argilas possuírem alta ou baixa densidade de carga. Argilas que apresentam valores de densidade de carga altos possuem pequenas distâncias entre as cargas na superfície, induzindo a adsorção de moléculas de corantes em sítios vizinhos, próximo uns aos outros, favorecendo a formação de agregados. Para as argilas com menores densidades de carga, a distância entre as cargas aumenta, ocasionando uma menor concentração local de corante e conseqüentemente uma menor agregação das moléculas de corante adsorvidas.

A influência secundária ou indireta da densidade de carga da camada de argila na agregação de corantes em superfícies de argila tem sido também postulada (GESSNER, SCHMITT e NEUMANN et al., 1994; CIONE et al., 1998, 2000; NEUMANN, SCHMITT e GESSNER et al., 1996). De acordo com esta hipótese, a densidade de carga negativa na superfície da camada afeta as propriedades coloidais das dispersões de argila, ou seja, o tamanho e a forma da associação entre as partículas de argila. Diferenças nas propriedades coloidais levam a variações no tamanho da área superficial externa acessível para a adsorção inicial do corante na argila (GESSNER, SCHMITT e NEUMANN et al., 1994). Uma menor área superficial levaria a uma concentração média mais elevada do corante, favorecendo a agregação do corante (GESSNER, SCHMITT e NEUMANN et al., 1994).

O grupo de fotoquímica do IQSC/USP estuda de forma sistemática, desde o início da década de 90, sistemas contendo partículas de argilas em suspensão utilizando corantes catiônicos como sondas (CAVALHEIRO, 1995; CIONE, 1995; CARDOSO, 1995; FERREIRA, 1998; CIONE, 2000; MORAES, 2001; BATISTA, 2006). Em um dos trabalhos, Gessner et al. (1994) e Neumann et al. (1996), realizaram estudos dos sistemas argila-corante através de medidas espectrofotométricas tomando o tempo com uma variável. Ao se considerar esta

nova variável, foi possível detectar vários processos antes não observados, e formular mecanismos, levando a um melhor entendimento dos processos que acontecem nestes sistemas.

Em adição, procurou-se compreender as mudanças espectrais devido a diferentes razões entre as concentrações de corante e argila, a influência da força iônica do meio (CIONE et al., 2000) e da densidade de carga da argila na agregação do corante e nos rearranjos do corante nos diferentes sítios da argila com o tempo.

Foram estudadas as interações de surfactantes catiônicos (NEUMANN et al., 2000) e compostos aromáticos (CIONE, GESSNER e NEUMANN, 2001) com partículas de argila em suspensão, bem como a formação de agregados mistos (CIONE, NEUMANN e GESSNER, 1998) e a adsorção competitiva em partículas de argila (NEUMANN et al., 2000).

Recentemente, vem sendo estudado a adsorção de novos corantes em argilas como o corante catiônico auramina O (AuO) através de técnicas espectroscópicas, além de estudos envolvendo a formação de compósitos polímero-argila.

Nos últimos anos várias revisões da literatura (NEUMANN et al., 2000; NEUMANN, SCHIMITT e GESSNER, 2004; PLESH e ROBERTSON, 1948; BUJDÁK, 2006) trataram sobre a adsorção de corantes catiônicos em argilas e existem algumas hipóteses contraditórias em relação ao grau de interação entre as partículas de argila e os corantes, a capacidade que a região interlamelar das argilas tem de protonarem os corantes adsorvidos e o verdadeiro papel das diferentes densidades de carga das argilas na formação de agregados. Porém, as revisões da literatura tendem a assumir que os corantes podem se adsorver na superfície externa das argilas, nos sítios nas arestas das argilas e na região interlamelar, na forma monomérica ou formando dímeros, trímeros ou agregados maiores.

Apesar do estudo espectral das interações entre corantes e superfícies de argilas já ter mais de 50 anos, há um renovado interesse na literatura científica pelo tema, tendo em vista as interessantes propriedades dos agregados de corante e o potencial de fabricação de argilas funcionalizadas (SCHOONHEYDT, 2014), no estudo da estrutura e na orientação dos agregados moleculares (BUJDÁK, CZÍMEROVÁ E IYI, 2008; BUJDÁK E IYI, 2009) e na formação de filmes híbridos de argilas (SCHOONHEYDT, 2014; CHAKRABORTY, 2014).

De forma geral, nos trabalhos reportados na literatura, os seguintes processos ocorrem em sistemas envolvendo adsorção de corantes catiônicos em argilas (NEUMANN, SCHIMITT e GESSNER, 2004).

Nos instantes iniciais após a adição do corante na suspensão aquosa da argila, o corante é quase que instantaneamente adsorvido na superfície externa da argila. Esta adsorção não ocorre homogeneamente sobre toda a superfície, então surgem ilhas de corante, pontos com elevada concentração de corante o que induz a formação de dímeros, trímeros e agregados maiores, de forma semelhante como a que foi diretamente comprovada por microscopia de força atômica em filmes de corante cianina em mica (ONO et al., 1999).

Após intervalos que variam de alguns minutos ou em alguns casos algumas horas, os corantes começam a sofrer dois processos de migração distintos.

1) O corante adsorvido na superfície externa pode migrar para a região interlamelar dos tactóides de argila. Este processo favorece a desagregação do corante e reduz o número de dímeros, trímeros e agregados maiores e pode ser observado no espectro de absorção através da redução das bandas características dos agregados e aumento da absorbância da banda característica dos monômeros.

2) O corante adsorvido na superfície externa saturada de algumas partículas de argila migra para partículas de argila menos saturadas de corante. As mudanças espectrais na migração entre partículas não podem ser distinguidas das mudanças causadas por migração interpartículas, mas Lu et al. (2002) encontraram várias evidências de que este processo deve ocorrer.

a) À medida que o corante adsorve na região interlamelar da argila, pode ocorrer a protonação do corante. A protonação pode ocorrer devido aos sítios ácidos da região interlamelar, próximos às moléculas de água polarizadas na solvatação dos cátions trocáveis.

b) Após períodos mais longos de tempo, interações partícula-partícula podem também ocorrer. As interações partícula-partícula dependem das forças de atração e repulsão entre as partículas de argila e estão relacionadas com o potencial elétrico das superfícies das argilas, com a força iônica do meio, a densidade de carga das partículas e a quantidade de corante adsorvido.

c) Em intervalos de tempo mais longos (dias) os processos de migração do corante da superfície externa para as regiões interlamelares, podem levar a formação de dímeros e agregados maiores nas regiões interlamelares da argila. O

aumento da força iônica do meio pode promover processos de agregação-desagregação de corantes e acelerar a formação de dímeros na região interlamelar. Nestes períodos mais longos, o aumento das interações partícula-partícula pode causar a floculação da argila.

1.5 O corante auramina O

O corante auramina O (AuO) ou amarelo básico I (Figura 11) é um corante catiônico do grupo dos difenilmetanos e é empregado na coloração de têxteis, couro e papéis e em alguns países é também utilizado na coloração de alimentos (MALL et al., 2006).

Figura 11 - Fórmula estrutural do corante auramina O (AuO) na forma de base livre

A auramina O (AuO) é também utilizada em microscopia, além de ser usada em estudos histológicos e métodos biológicos, assim como na identificação de micobactérias, por exemplo, a micobactéria causadora da tuberculose (TRUANT, CONARON e MOGHADDAS, 2001; VAN DEUN et al., 2008; ZSILA et al., 2006).

No campo da fotofísica e da fotoquímica, devido às suas propriedades características, o corante auramina O (AuO) vem sendo empregado como sonda de sistemas microheterogêneos.

Verificou-se que os compostos difenilmetanos e trifenilmetanos substituídos não fluorescem, enquanto os seus homólogos em que os dois anéis estão ligados por uma ponte (por exemplo, como corantes derivados do xanteno) fluorescem fortemente. A condição para a fluorescência é que a molécula possua uma configuração rígida.

Assim, a fluorescência da auramina é sensível à microviscosidade do meio (OSTER e NISHIJIMA, 1956; FURUI et al., 1999). Em soluções de baixa viscosidade, a fluorescência é muito fraca, mas é significativamente aumentada em

soluções viscosas ou em solução aquosa, na presença de DNA ou de proteínas (GAUTAM e HARRIMAN, 1994).

O corante apresenta baixo rendimento quântico de fluorescência em solventes não viscosos, como água, metanol e etanol e apresenta um rendimento quântico maior à medida que a viscosidade do solvente aumenta (GAUTAM e HARRIMAN, 1994; CHANGENET et al., 1998).

O baixo rendimento quântico do corante em água ($\phi_f < 10^{-3}$) (FERREIRA et al., 1992) é devido a um processo de desativação de energia não radiativo, provocado pela transferência parcial de carga que acompanha a rotação dos grupos N, N – dimetilaniínicos (OSTER e NISHIJIMA, 1956; CHANGENET et al., 1998). Este mecanismo de desativação de energia é conhecido como “Twisted Intramolecular Charge Transfer” (TICT) e é um dos mais frequentes processos fotoquímicos primários (GRABOWSKI, ROTKIEWICZ e RETTIG, 2003).

O impedimento da rotação dos anéis dimetilaniínicos é condição suficiente para o aumento da intensidade de fluorescência do corante e, portanto, a auramina O é sensível a mudanças de viscosidade nas vizinhanças da molécula do corante e não somente a mudanças de viscosidade da solução.

Tatsumisago et al. (1997) ao acompanhar o processo de gelificação de um metoxisilano utilizando a auramina O como sonda, observou que durante o processo de gelificação ocorreu apenas um pequeno aumento na intensidade de fluorescência do corante, entretanto, um grande aumento da intensidade de fluorescência da sonda foi observado quando o gel passou pelo processo de secagem. Tal comportamento indica que durante o processo de gelificação a auramina O permanece em um ambiente circundado pelo solvente e é pouco sensível a mudança da viscosidade da solução, porém, com a evaporação do solvente, o corante é incorporado ao gel e um impedimento da rotação dos anéis dimetilaniínicos provoca o aumento da intensidade de fluorescência, confirmando que a auramina é sensível a mudanças no ambiente nas proximidades das moléculas de corante. Tornando-a uma boa sonda de viscosidade para sistemas microheterogêneos.

A sonda auramina O foi utilizada com sucesso na determinação da microviscosidade, do número de agregação e da concentração micelar crítica (CMC) de surfactantes N – Dodecanoil aminoácidos (TATSUMISAGO et al., 1997). Foi possível também determinar as diferentes formas de micelas formadas pelas

espécies surfactantes, correlacionando os dados de CMC com as microviscosidades obtidas.

A auramina O foi também empregada no estudo dos seguintes sistemas microheterogêneos: DNA (MWALUPINDI et al., 1994), ciclodextrinas (WEERS e MAKI, 1986), proteínas (PEREIRA e GEHLEN, 2006), polímeros (PEREIRA e GEHLEN, 2006; BRAUD, 1977), micelas (MIYAGISHI, ASAKAWA e NISHIDA, 1987), matrizes de sílica (GEHLEN et al., 2006), tetrametoxisilanos (TATSUMISAGO et al., 1997), superfícies de vidro (MELLO, CRYSTALL e RUMBLES, 1995), micelas reversas (HIROSE et al., 2003), celulose microcristalina (FERREIRA et al., 1992), calixarenos (ZHANG, AGBARIA e WARNER, 1997), etc.

Apesar da importância do corante auramina O como uma sonda de sistemas microheterogêneos, dos relatos das isotermas de adsorção da auramina O em diferentes suspensões de argila (MALL et al., 2006) e a caracterização térmica da auramina em argilas (JOSEPH et al., 2009), pouca atenção vem sendo direcionada ao estudo espectroscópico da interação da auramina O adsorvida em argilas.

Neste trabalho, apresentamos um estudo espectroscópico sobre a evolução no tempo da adsorção da auramina O em argilas montmorilonitas e as propriedades de emissão do corante em suspensões de argila.

2 OBJETIVOS

O trabalho realizado teve como objetivos:

- I) Analisar as diferenças de comportamento do corante auramina O nas diferentes argilas estudadas (SAz-1, SWy-1, Syn-1 e Laponita RDS), correlacionando as mudanças de comportamento com as propriedades das argilas.
- II) Estudar as propriedades fotofísicas e fotoquímicas do corante auramina O em suspensões aquosas de partículas de argila.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Argilas empregadas neste trabalho

As argilas empregadas neste trabalho são três argilas montmorilonitas (SAz-1, SWy-1, Syn-1) e uma argila hectorita (Laponita RDS). As argilas montmorilonitas foram obtidas do "Source Clay Repository" da "Clay Minerals Society", Universidade de Missouri, Columbia e a argila Laponita RDS foi obtida da Southern Clay Products subsidiária da "Rockwood Specialties" (Laporte Ind.). A Laponita RDS é uma hectorita sintética, sem as impurezas presentes nas argilas naturais e sem ferro na sua composição.

As quatro argilas são pertencentes ao grupo das esmectitas e são minerais argilosos do tipo 2:1, isto é, apresentam duas folhas tetraédricas ligadas a uma folha octaédrica. Elas apresentam carga negativa nas camadas de argila e capacidade de adsorção de cátions na região interlamelar. Além de apresentarem capacidade de inchamento quando hidratadas.

As argilas SAz-1 e SWy-1 são montmorilonitas naturais e a argila Barasym SSM-100 (Syn-1) é uma argila montmorilonita sintética com pequeno conteúdo de ferro (0,02%).

A argila SAz-1 é uma montmorilonita com grande densidade de carga e baixa capacidade de inchamento, já a argila SWy-1 é uma montmorilonita com baixa densidade de carga e elevada capacidade de inchamento.

As argilas (SAz-1, SWy-1 e Barasym SSM – 100) são dioctaédricas, tendo predominantemente cátions trivalentes na camada octaédrica e possuem fórmula geral:

Onde: x representa a densidade de carga por célula unitária ($x \approx 0,2$ a $0,6$ por unidade). Onde M representam os cátions trocáveis na região interlamelar.

A argila Laponita RDS é uma argila hectorita sintética do tipo 2:1. Esta argila é trioctaédrica, tendo predominantemente cátions divalentes na camada octaédrica e possui fórmula geral:

(hectorita)

Tabela 4 - Propriedades das argilas montmorilonitas e hectorita estudadas neste trabalho

PROPRIEDADES	SWy-1	SAz-1	Syn-1	Laponita RDS
CTC (meq/100g)	76,4	120	140	73,3
Área (m ² /g)	31,82	97,42	133,66	330
Tipo	natural	natural	sintética	Sintética
	montmorilonita (2:1)	montmorilonita (2:1)	montmorilonita (2:1)	hectorita (2:1)
Origem	Wyoming, EUA	Arizona, EUA	NL-Ind-	Southern Clays Products
Grau de dispersão	elevado	baixo	baixo	Elevado
Densidade de carga	baixa	alta	moderada	Baixa
COMPOSIÇÃO (%)				
SiO ₂	62,9	60,4	49,7	54,5
Al ₂ O ₃	19,6	17,6	38,2	8,9
Fe ₂ O ₃	3,35	1,42	0,02	-
FeO	0,32	0,08	-	-
MnO	0,006	0,099	-	-
MgO	3,05	6,46	0,014	26
CaO	1,68	2,82	-	0,34
Na ₂ O	1,53	0,063	0,26	5,6
K ₂ O	0,53	0,19	-	-
Li ₂ O	-	0,02	0,25	0,8
P ₂ O ₅	0,049	-	0,001	4,4

Fonte: CONSTANZO, P. M.; GUGGENHEIM, S. Baseline studies of the clay minerals society source clays. **Clays and Clay Minerals**, v.49, p. 371-452, 2001. NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; SARTORI, R. Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.255, p. 254-259, 2002.

3.2 Método de purificação das argilas

As argilas contém em sua composição minerais associados e substâncias orgânicas que podem ou não interferir nas suas propriedades. Dentre estes materiais podemos citar: quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos, hidróxidos, sílica, matéria orgânica (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos), etc.

A presença de carbonatos, óxidos e hidróxidos impedem a peptização e a dispersão espontânea das argilas. A sílica, o quartzo e o feldspato, unem as lamelas de argila e impedem o inchamento e a dispersão da argila. A matéria orgânica presente modifica a estabilidade e as propriedades mecânicas das argilas. Além disso, pode interferir em diferentes estudos, como nas análises de difração de raios X.

A purificação de argilas envolve a decomposição dos carbonatos, a dissolução dos óxidos, hidróxidos e sílica e a oxidação da matéria orgânica presente.

Antes de serem adquiridas, as argilas naturais (SAz-1 e SWy-1) foram obtidas de depósitos homogêneos, sofreram secagem à baixa temperatura (para impedir modificações na sua estrutura e composição) e foram moídas e homogeneizadas em moinhos de pulverização pela "Source Clay Repository" da "Clay Minerals Society".

Em seguida, a purificação das argilas foi realizada através de uma modificação do método descrito por Cozens, Gessner e Scaiano (1993) (GESSNER, SCHMITT e NEUMANN, 1994).

Foram dispersos 30 g de argila em 1,5 L de água destilada e deionizada e sob agitação constante foi adicionado HCl 2 mol.L⁻¹ até se obter pH 3,5, tomando-se bastante cuidado para não se acidificar demais a suspensão, para evitar a hidrólise do material. Depois de 20 minutos a suspensão resultante foi centrifugada e este procedimento foi repetido por mais duas vezes. Esta etapa de purificação teve por objetivo remover os sais solúveis presentes na argila, como por exemplo, os carbonatos.

O material sedimentado na etapa anterior foi novamente centrifugado e ressuspenso em 1,5 L de água destilada e deionizada, adicionando-se NaOH 2 mol.L⁻¹ até se obter pH 8, tomando-se o cuidado de não adicionar hidróxido em excesso, para não promover a lixiviação da suspensão. A suspensão foi deixada por 12 horas em repouso para separar as partículas de impurezas por gravitação e após

este período o sobrenadante (que contém os minerais argilosos) foi sifonado e guardado em um béquer. O sedimento depositado foi novamente suspenso a pH 8. Após 12 horas o novo sobrenadante foi sifonado e colocado junto com o material resultante da sifonação anterior. Esta operação foi repetida até que o sobrenadante ficasse claro, sem material em suspensão.

O sobrenadante foi acidificado novamente até pH 3,5 sendo então adicionada uma solução saturada de NaCl, para colocar a argila na forma homoiônica (argila-Na). A suspensão ficou em repouso por um período de 12 horas, para flocular. Após a floculação o sistema passou por uma sifonação para a retirada da água do sistema bifásico e a argila hidratada ficou depositada no fundo do béquer.

A argila floculada foi centrifugada à temperatura ambiente, numa velocidade de 10000 rpm, por 30 minutos e após este procedimento a argila foi transferida para uma membrana e foi dialisada, para remover os sais da etapa anterior.

A argila purificada foi seca por liofilização para evitar qualquer tipo de degradação da amostra, obtendo-se no final um produto de cor clara, quase branca, com uma aparência semelhante com o algodão. As etapas de purificação da argila estão resumidas na Figura 12.

Figura 12 - Procedimento de purificação das argilas utilizadas

Fonte: VENANCIO, 2002, p. 26.

3.3 Corante auramina O

O corante auramina O [cloreto de 4,4'-(imidocarbonil) bis (N, N-dimetilamina)] (CI 41000) foi adquirido da Aldrich com 82% de pureza, tendo como contra-íon o íon cloreto e foi utilizado nos experimentos sem tratamento prévio. O corante auramina O foi analisado em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência, acoplado a dois detectores: um espectrofotométrico UV-Visível (UV-Vis) e um

espectrômetro de massas para verificar se entre as impurezas, não há substâncias fluorescentes que poderiam interferir no estudo realizado (Ver apêndice).

3.4 Preparo das soluções e descrição dos experimentos

Para o preparo das suspensões foi adicionada uma massa de 0,07 g da argila em 20,0 mL de água destilada e deionizada que permaneceu sob agitação por um período aproximado de 12 horas para favorecer a homogeneização e a máxima delaminação da argila em suspensão. O volume da suspensão foi em seguida ajustado para 25,0 mL, em um balão volumétrico. Com isso obteve-se uma suspensão estoque de concentração de argila de $2,8 \text{ g. L}^{-1}$ que foi diluída para suspensões de trabalho, variando se as concentrações de $0,05 \text{ g. L}^{-1}$ a $0,4 \text{ g. L}^{-1}$. Antes de se realizar os experimentos as suspensões de trabalho, eram agitadas por uma hora e meia para garantir a homogeneização da suspensão de trabalho. Já no caso das soluções de auramina O foram preparadas soluções estoques de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ que foram diluídas nas suspensões de argila até as concentrações de trabalho de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ a $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.

As diferentes concentrações de corantes e as diferentes concentrações de argilas empregadas permitiu o estudo do corante em diferentes níveis de cobertura em relação a CTC das diferentes argilas (Tabela 5).

Tabela 5 – Variação da concentração do corante auramina O (AuO) e o grau de cobertura do corante em relação a porcentagem da capacidade de troca catiônica (%CTC) das diferentes argilas

[AuO] ($\cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)	Saz-1 (%CTC)	SWy-1 (%CTC)	Syn-1 (%CTC)	Laponita RDS (%CTC)
0,5	3,8	5,9	3,2	6,5
1,0	7,6	11,9	6,5	13
2,0	15,1	23,8	13,0	25
3,0	22,7	35,7	19,5	18,7
4,0	30,3	47,6	26,0	50
8,0	60,6	95,2	52,0	99

Fonte: autoria própria.

3.5 Espectrofotometria na região do UV - Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos num espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 na faixa de 300-600 nm. Os espectros foram obtidos em cubetas de acrílico, de caminho ótico igual a 1,00 cm.

3.6 Espectrofotometria de fluorescência

As medições de fluorescência foram efetuadas num espectrofluorímetro Hitachi F-4500, com excitação a 370 nm, utilizando-se celas retangulares de quartzo e acrílico, com caminho ótico igual a 1,00 cm. A voltagem da fotomultiplicadora foi mantida constante em 700 V e as aberturas das fendas dos monocromadores de excitação e emissão foram mantidas constantes em 10 nm.

3.7 Fluorescência resolvida no tempo

A técnica de contagem de fóton (TCF) é uma técnica que possui alta sensibilidade, reprodutibilidade e linearidade. Sendo empregada para registrar os decaimentos de fluorescência e determinar os tempos de vida de fluorescência (GEHLEN, 1993).

A Figura 13 representa um diagrama simplificado de um equipamento convencional de TCF.

Figura 13 - Diagrama esquemático de um equipamento convencional de TCF. PD = fotodiodo, PM = fotomultiplicadora, D1 = discriminador do sinal de partida, D2 = discriminador do sinal de parada, TAC = conversor amplitude-tempo, MCA = analisador de canais múltiplos

Fonte: GEHLEN, M. H. **Cinética de supressão de fluorescência em sistemas micelares na presença de migração de sonda**. 1993. 119 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química e Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

Uma fonte de luz pulsada, como uma lâmpada de flash ou um laser, gera impulsos de excitação multifotônica que estimulam a absorção de um conjunto de moléculas da amostra.

O feixe de emissão de fótons da amostra é atenuado de modo que a probabilidade de detecção não seja maior do que um fóton por ciclo de excitação (GEHLEN, 1993).

Através da contagem sucessiva de fótons correlacionados no tempo, pode-se construir um histograma que representa a probabilidade de distribuição de emissão de fótons. Desta forma, cada contagem individual de fóton detectado deve estar vinculada a um pulso de excitação, sendo o histograma o resultado final da soma de um grande número de pulsos de excitação da amostra (GEHLEN, 1993).

A detecção do fóton e a correlação temporal ocorrem da seguinte forma: O pulso de excitação da fonte de luz é repartido de forma a se dirigir simultaneamente a um detector D_1 (um fotodiodo de avalanche ou uma fotomultiplicadora) e para a amostra. O sinal elétrico gerado por D_1 é enviado a um discriminador de pulsos elétricos e gera um sinal de partida (“start”) para o conversor amplitude-tempo (TAC). A excitação da amostra por parte do mesmo pulso de luz resulta na emissão de fótons que são direcionados a um monocromador. Após esta etapa, uma fotomultiplicadora de alta sensibilidade e de resposta rápida (D_2), gera um sinal para o primeiro fóton detectado por aquele pulso de excitação. O sinal do detector D_2 alimenta um discriminador de pulsos elétricos e envia ao TAC um sinal de parada (“stop”) correspondente ao primeiro fóton detectado (GEHLEN, 1993).

O conversor de amplitude-tempo (TAC) é o coração da técnica de contagem de fótons. Um conversor amplitude-tempo é um dispositivo eletrônico que inicia uma elevação constante com o tempo, na carga armazenada por um capacitor. A carga do capacitor começa a se elevar no momento em que recebe o sinal de partida (“start”) proveniente de D_1 e tem o seu crescimento interrompido no instante em que recebe o sinal de parada (“stop”) do detector D_2 . A quantidade de carga acumulada (diferença de potencial elétrico) é proporcional ao intervalo de tempo entre a excitação da amostra e a detecção do primeiro fóton (GEHLEN, 1993).

O sinal elétrico de amplitude definida que mede a quantidade de carga acumulada no TAC nos intervalos de tempo start - stop é enviado a um conversor analógico-digital e então transferido a um determinado local de memória de um analisador de múltiplos canais (MCA), correspondendo a uma contagem para aquele determinado valor.

A repetição deste procedimento para um elevado número de pulsos de excitação sobre a amostra resulta no acúmulo de contagens na memória do equipamento, que é convertido em um histograma do número de contagens em função dos endereços de memória do MCA. Este histograma é a medida do decaimento de fluorescência da amostra (GEHLEN, 1993).

Neste trabalho, os tempos de vida e os decaimentos de fluorescência foram medidos usando um espectrômetro Edimburgo CD-900 equipado com polarizadores Glan-Thompson, e um sistema de resfriamento Peltier. Os detectores de fótons utilizados foram o detector PMT (Hamamatsu R955) ou para medida de transientes rápidos (menores do que 100 ps) a foto multiplicadora foi substituída por um detector MCP (Hamamatsu R3809U-50) também resfriado pelo sistema Peltier. Os pulsos de excitação na região de 780 a 840 nm foram gerados a partir de um sistema de lasers Mira 900 Ti: Al₂O₃ bombeado em 532 nm por um laser Verdi 5W da Coherent (PEREIRA, 2006).

A frequência de pulsos de 76 MHz foi reduzida a menos de 1 MHz utilizando-se um redutor optoeletrônico de pulsos da Conoptics. As suspensões aquosas de argila contendo o corante auramina O foram excitadas em 400 nm a partir da incidência de luz a 800 nm em um gerador de segundo harmônico.

Os decaimentos de fluorescência foram analisados pela convolução da função de resposta do instrumento (IRF) com os modelos exponenciais. Os incrementos de tempo utilizados foram de 25 – 50 ps por canal, quando a fotomultiplicadora foi empregada e 5-15 ps quando o sistema MCP-PMT foi usado (PEREIRA, 2006). Os decaimentos de fluorescência foram analisados por procedimento de reconvolução usando modelos multiexponenciais e métodos globais (GEHLEN e SCHRYVER, 1993).

3.8 Rendimento Quântico

Os rendimentos quânticos de fluorescência foram determinados por comparação com o espectro de emissão corrigido do sulfato de quinina em ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹ como padrão de fluorescência com um rendimento quântico ($\Phi_F = 0,546$), de acordo com a Equação 6 (LAKOWICZ, 1999).

$$\Phi_F = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda)^0 d\lambda} \times \frac{O.D.^0}{O.D.} \times \frac{n^2}{n^{02}} \times \Phi_F^0 \quad (6)$$

No qual, $\Phi_F^0 = 0,546$ é o rendimento quântico de fluorescência do padrão de sulfato de quinina a 298 K; ***O.D.^o*** e ***O.D.*** são as densidades ópticas do padrão e da

amostra; I e P são as integrais de emissão de fluorescência correspondentes e n e n° são os índices de refração.

3.9 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) para o método do pó baseada nos textos de Borges et al., 1980, Cullity et al., 1978, Klug & Alexander et al., 1954, Moore & Reynolds et al., 1989 é apresentada a seguir.

A DRX é uma técnica bastante utilizada em ciência dos materiais, ciência dos solos e geologia.

É sabido que na DRX as ondas eletromagnéticas envolvidas no fenômeno são as de raios X, produzidas quando há uma grande aceleração de partículas eletricamente carregadas, geralmente elétrons.

Os raios X ao interagirem com a matéria provocam o fenômeno de difração de raios X e obedecem a Lei de Bragg, dada pela Equação 7, uma equação simples que considera a matéria composta por cristais ideais, e é uma equação de grande valor em cristalografia,

$$\lambda = 2 d \sin\theta_B \quad (7)$$

Sendo o comprimento de onda, λ , compreendido na extensão das ondas de raios X e estritamente paralelo, a distância interplanar, d , distância entre dois planos cristalográficos e o ângulo de Bragg, θ_B , relacionado ao ângulo de difração $2\theta_B$.

No estudo das amostras é possível observar um alargamento na intensidade dos feixes difratados conferindo-lhe um perfil característico, devido ao fato dos raios X não serem totalmente monocromáticos, nem totalmente paralelos e dos cristais reais apresentarem algumas imperfeições intrínsecas, entretanto, a Lei de Bragg ainda é satisfeita. O emprego de DRX no estudo das argilas é amplamente utilizado (MOORE e REYNOLDS, 1997), principalmente para se acompanhar o aumento da distância interbasal d (001) das argilas ou distância interlamelar, na presença de compostos orgânicos adsorvidos, na formação de compósitos poliméricos ou durante o processo de inchamento da argila (NORRISH, 1954). As medidas de difração de raios X foram obtidas pelo difratômetro Rigaku Rotaflex Modelo Ru 200B com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ (α - Cu).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Auramina O em meio homogêneo

O corante auramina O (AuO) é um corante pertencente a família dos difenilmetanos, tais como a auramina G e a cetona de Michler e possui várias propriedades fotoquímicas e fotofísicas semelhantes aos outros difenilmetanos e aos trifenilmetanos. Estes corantes sofrem descoloração em pHs elevados (“alkaline fading”), são sensíveis a mudanças de viscosidade e polaridade e apresentam semelhanças no espectro de absorção (DUXBURY, 1993).

O corante auramina O (AuO) foi extensivamente estudado em meio homogêneo, seja em diferentes solventes (OSTER e NISHIJIMA, 1956; GAUTAM e HARRIMAN, 1994; CHANGENET et al., 1998) , ou em diferentes pHs (GOLDACRE e PHILLIPS, 1949; HOLMES e DARLING, 1924). Neste trabalho, antes de se realizar os estudos de interação entre a auramina O e as suspensões aquosas das argilas montmorilonitas e hectoritas empregadas, foi realizado o estudo do corante em diferentes concentrações em solução aquosa, em diferentes solventes e em diferentes pHs, para se compreender melhor o comportamento espectral do corante em diferentes ambientes e empregar este conhecimento na elucidação do comportamento do corante frente às argilas.

4.1.1 Estudo do corante auramina O em diferentes concentrações

O espectro de absorção do corante auramina O (Figura 14) apresenta três bandas espectrais na região do ultravioleta (261 nm, 316 nm e 370 nm) e uma banda de absorção na região do visível (431 nm). As duas bandas de maior absorvidade molar ocorrem em comprimentos de onda mais longos e são chamadas de banda α (431 nm) e banda β (370 nm). As bandas espectrais α e β correspondem às transições do estado fundamental para o primeiro estado excitado singlete ($s_0 \rightarrow s_1$) e do estado fundamental para o segundo estado excitado singlete ($s_0 \rightarrow s_2$), respectivamente.

Os espectros de absorção da auramina O foram medidos em diferentes concentrações e as absorvidades molares (ϵ) do corante em água foram obtidas (Figura 14).

Não foi observado a formação, desaparecimento, ou deslocamento considerável nas bandas espectrais existentes. A razão entre as bandas principais (banda α e β) permaneceu constante no intervalo de concentração estudado, indicando que a auramina O não forma agregados neste intervalo de concentrações em solução aquosa.

Demais estudos encontrados na literatura confirmam que a auramina O não forma agregados em solução aquosa em concentrações inferiores a $1,0 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹ (OSTER e NISHIJIMA, 1956).

Figura 14 - Espectros de absorção da auramina O em água em diferentes concentrações. ([AuO] = 10^{-6} mol. L⁻¹ a $2 \cdot 10^{-4}$ mol. L⁻¹)

O espectro de emissão de fluorescência do corante auramina O em solução aquosa apresenta somente uma banda de emissão em 500 nm e esta banda é a imagem especular da banda α do espectro de absorção do corante, indicando que a banda β realmente corresponde a uma transição do estado fundamental (S_0) para o segundo estado excitado (S_2). Como o segundo estado excitado (S_2) decai rapidamente para o primeiro estado excitado singlete (S_1) por conversão interna, o espectro de emissão de fluorescência registra somente a transição do primeiro estado excitado singlete (S_1) para o estado fundamental (S_0), através da emissão de fluorescência.

Os espectros de emissão da auramina O em diferentes concentrações ($1,0 \times 10^{-6}$ a $7,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹) apresentaram aumento gradual e pouco expressivo na intensidade de fluorescência com o aumento da concentração, até a concentração

de $6,0 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹, a partir deste valor, posteriores aumentos na concentração promoviam a redução na intensidade de fluorescência, devido à autosupressão do corante na solução.

4.1.2 Estudo do corante auramina O em diferentes solventes

Os espectros de absorção e emissão da auramina O são fracamente dependentes da polaridade do solvente, mas são influenciados pelas suas viscosidades (OSTER e NISHIJIMA, 1956; GAUTAM e HARRIMAN, 1994; CHANGENET et al., 1998).

Na Figura 15 estão os espectros de absorção do corante auramina O em água e em diferentes alcoóis. É possível observar que nos espectros de absorção em água e nos diferentes alcoóis, o máximo de absorção da banda α encontra-se em torno de 430 nm e o máximo de absorção da banda β encontra-se em 370 nm e não há deslocamentos apreciáveis dos máximos de absorção de um solvente para o outro. Tal comportamento confirma a fraca dependência do corante auramina O com a polaridade do solvente. Através dos espectros de emissão do corante auramina O em diferentes alcoóis (Figura 16) é possível ver que a intensidade de emissão da auramina O aumenta consideravelmente à medida que evoluímos na série de alcoóis do metanol para o 1- octanol. Indicando uma relação entre o rendimento quântico de fluorescência do corante auramina O com a viscosidade do solvente.

Figura 15 - Espectros de absorção da auramina O em diferentes alcoóis. [AuO] = $1 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹

Através dos espectros de emissão do corante auramina O em água e em diferentes alcoóis (Figura 16) é possível ver a relação entre o rendimento quântico de fluorescência do corante com a viscosidade. Na Tabela 6 estão as viscosidades dos solventes utilizados neste trabalho.

Tabela 6 – Viscosidade dos solventes empregados neste trabalho

SOLVENTE	VISCOSIDADE (mN . S . M ⁻²)
ÁGUA	1,001
METANOL	0,544
ETANOL	1,078
1 - PROPANOL	2,237
2 - PROPANOL	1,765
1 - BUTANOL	3,379
1 - PENTANOL	3,347
2 - PENTANOL	2,78
1 - HEXANOL	4,592
1 - OCTANOL	8,925

Fonte: HAYNES W. M., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, 2004, p. 2656.

A auramina O é um corante que apresenta baixa intensidade de fluorescência em solventes não viscosos (água, metanol, etanol) e torna-se fluorescente em solventes viscosos (glicerol, n-octanol, n-decanol) e sistemas microheterogêneos (TATSUMISAGO et al., 1997; MIYAGASHI et al., 1996; MWALUPINDI et al., 1994; WEERS e MAKI, 1986; PEREIRA e GEHLEN, 2006; BRAUD, 1977; MIYAGISHI, ASAKAWA e NISHIDA, 1987; GEHLEN et al., 2006; MELLO, CRYSTALL e RUMBLES, 1995; HIROSE et al., 2003; ZHANG, AGBARIA e WARNER, 1997).

Figura 16 - Espectros de emissão do corante auramina O em diferentes alcoóis. $[AuO] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 370 \text{ nm}$)

O baixo rendimento quântico de fluorescência da auramina O em solventes pouco viscosos está associado a um estado de desativação não radiativa de energia conhecido como “Twisted Intramolecular Charge Transfer” (estado TICT), provocado pela rotação dos anéis dimetilaniínicos da auramina O (Figura 17).

Figura 17 - Diagrama esquemático do processo de relaxação do estado excitado das moléculas de auramina O

Fonte: HIROSE, Y.; YUI, H.; FUJINAMI, M.; SAWADA, T. Ultrafast dynamics of aqueous solutions in size-controlled reverse micelles. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, p. 898-900, 2003.

Após a absorção do fóton de luz o corante auramina O encontra-se no primeiro estado singlete excitado ou estado localmente excitado (Estado LE),

normalmente um fluoróforo pode retornar ao estado fundamental pela emissão de fluorescência ou através de um processo não radiativo como a dissipação de energia por conversão interna através de movimentos vibracionais.

Difenilmetanos como a auramina O possui uma rota adicional de desativação não radiativa de energia, através da rotação dos grupos dimetilaniínicos, acompanhada pela redistribuição de carga da molécula (TICT). Esta redistribuição de carga que acompanha a rotação parcial ($\cong 2^\circ$) dos anéis dimetilaniínicos, envolve a diminuição de densidade eletrônica próxima aos pares de elétrons não ligantes dos nitrogênios pertencentes aos grupos dimetilaniínicos e o aumento da densidade eletrônica do nitrogênio de caráter positivo ligado ao átomo de carbono central.

4.1.3 Estudo do corante em diferentes pHs

Foram realizados estudos com a auramina O em uma ampla faixa de pHs (0 – 12) e observou-se que o corante auramina O possui espectros altamente dependentes do pH e sofrem descoloração em pHs menores ou igual a 2,0 e pHs maiores que 10,0.

A descoloração que ocorre em pHs maiores que 10,0 é uma reação comum entre os difenilmetanos e os trifenilmetanos e é chamada de descoloração alcalina (GOLDACRE e PHILLIPS, 1949) (“Alcaline fading”). Este processo pode ser mais bem visualizado pelos espectros mostrados na Figura 18 e ocorre devido à reação da hidroxila, em excesso no meio, com o corante auramina.

A Figura 18 mostra os espectros do corante auramina O na faixa de pH de 12 a 5,59 e é possível observar que a medida em que o pH torna-se superior a 10, ocorre o desaparecimento da banda α e da banda β e o surgimento de novas bandas na região do ultravioleta caracterizando a descoloração alcalina.

Figura 18 - Espectros de absorção do corante auramina O na faixa de pH entre 12 e 5,59 básicos. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

A Figura 19 é a reação de descoloração alcalina da auramina O. O íon hidroxila é incorporado ao átomo de carbono central do corante, fazendo com que o mesmo se torne sp^3 e perca as estruturas de ressonância que lhe confere a cor amarela característica.

Figura 19 - Reação de descoloração alcalina da auramina O

Fonte: GOLDACRE, R. J.; PHILLIPS, J. N. The ionization of basic triphenylmethane dyes. **Journal of Chemical Society**, p.1724-1732, 1949.

A Figura 20 apresenta os espectros do corante auramina O na faixa de pH de 5,59 a 0 e é possível observar que a medida em que o pH se aproxima de 0, ocorre novamente a descoloração do corante.

Figura 20 - Espectros de absorção do corante auramina O em pHs ácidos. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

O processo que ocorre com a auramina em valores de pH próximos de 2,0 é a decomposição do corante através do processo de hidrólise da auramina O catalisada por ácido, com a formação da cetona de Michler conforme mostrado na Figura 21.

Esta reação é bem documentada na literatura (HOLMES e DARLING, 1924) e envolve o ataque do íon hidrônio a estrutura do corante com a eliminação do íon amônio.

Em ambientes muito ácidos com valores de pH próximos a 0, até mesmo a cetona de Michler se decompõe, provocando o completo desaparecimento da banda α e da banda β do corante auramina O.

Figura 21 - Reação de hidrólise catalisada por ácido da auramina O. Formação da cetona de Michler

Fonte: HOLMES, W. C.; DARLING, J. F. The hydrolysis of auramine. **Journal of Chemical Society**, v. 46, p. 2343-2348, 1924.

Foi realizado um experimento para se observar se depois da formação da cetona de Michler, ao se ajustar novamente o pH da solução para 6,0 a cetona retorna ou não a forma de auramina O. Mesmo em pH 6,0 o corante permaneceu na forma de cetona de Michler. Concluiu-se que este processo é irreversível.

A Figura 22 apresenta os espectros de emissão de fluorescência da auramina O em diferentes valores de pH.

Figura 22 - Espectros de emissão da auramina O em diferentes pHs. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$)

Pelos espectros de emissão da auramina O pode se ver que o corante tem baixo rendimento quântico de fluorescência em água e apresenta pouca ou nenhuma intensidade de fluorescência nas faixas de pH em que sofre descoloração, uma vez que as reações com os íons hidrônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) diminuem o número de estruturas de ressonância e a rigidez da molécula de corante, reduzindo assim a intensidade de fluorescência.

4.2 Estudo espectrofotométrico de UV-vis do corante auramina O em suspensões aquosas de argilas

Os espectros de absorção do corante auramina O nas diferentes argilas, quando comparados com o espectro de absorção do corante em água, também apresentam quatro bandas de absorção. As bandas em comprimento de onda mais

curtos, conhecidas como banda γ (316 nm) e δ (261 nm) não apresentaram variação nos espectros em água e nas suspensões aquosas das argilas.

A Figura 23 apresenta as bandas α e β dos espectros de absorção do corante auramina O em água e nas diferentes argilas estudadas, logo após a adição do corante nas suspensões das argilas. A concentração do corante foi mantida a $1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹ e a concentração das suspensões das argilas foram mantidas em 0,11g. L⁻¹.

Figura 23 - Espectros de absorção da auramina O em água e nas diferentes argilas estudadas, no instante inicial após a adição do corante. [AuO] = $1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹; [Argila] = 0,11g. L⁻¹

Os espectros de absorção da auramina O nas diferentes argilas apresentaram um perfil característico para cada argila. A Tabela 7 apresenta os máximos de absorção, as larguras da banda α e os máximos de emissão ($\lambda_{exc.} = 370$ nm) do corante em água e nas diferentes argilas.

Tabela 7 - Máximos de absorção da banda α , largura da banda de máximos de emissão ($\lambda_{exc.} = 370$ nm) do corante Auramina O em água e nas diferentes argilas estudadas

Sistema	$\lambda_{m\acute{a}x. Abs.\alpha}(nm)$	Largura banda α (nm)	$\lambda_{m\acute{a}x. Emi.}(nm)$
água	431	60	502
SAz-1	418,8	57	538,6
SWy-1	436,8	69	528
Laponita RDS	436,2	56	544
Syn-1	425,6	61,6	562,6

O corante catiônico auramina O possui caráter hidrofóbico e sofre maior interação com as partículas de argila carregadas negativamente do que com as moléculas de água, adsorvendo-se nas superfícies das argilas SAz-1, SWy-1, Syn-1 e Laponita RDS. Os deslocamentos nos espectros de absorção do corante auramina O nas diferentes argilas quando comparados com o comportamento do corante em água, são provavelmente resultantes da interação do corante com a superfície da argila e com mudanças na geometria e na separação de cargas da molécula de auramina O ao interagir com a argila.

Como os espectros de absorção logo após a adição do corante nas suspensões aquosas das argilas é diferente do espectro de absorção da auramina O em água é possível concluir que o corante adsorve na superfície das argilas logo após a adição do corante na suspensão.

Os espectros de emissão de fluorescência nos sistemas estudados são apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Espectros de emissão da auramina O em água e nas diferentes argilas estudadas, no instante inicial após a adição do corante. $[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[Argila] = 0,11 \text{ g. L}^{-1}$. ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$)

Observou-se que a auramina O em solução aquosa apresenta uma intensidade de emissão de fluorescência muito baixa, quando comparada com as emissões obtidas nas suspensões das argilas. A sonda auramina O emite mais ao adsorver na superfície das partículas de argila, devido à restrição ao movimento de rotação dos seus anéis dimetilaniílnínicos que impedem a desativação de energia pela

via não radiativa (TICT) (GOMES, 1988). O ferro suprime a fluorescência do corante, como pode ser observado no aumento da intensidade de fluorescência das argilas que não contém ferro (laponita RDS e Syn-1) e a menor intensidade de fluorescência em SWy-1 (Fe_2O_3 3,35%) e em SAz-1 (Fe_2O_3 1,42%). O máximo de intensidade de emissão em água é de 502 nm e em todas as argilas foi observado um deslocamento para o vermelho no máximo de emissão, superior a 20 nm. Este mesmo tipo de deslocamento foi observado para a auramina O em alguns sistemas microheterogêneos, como auramina adsorvida em celulose microcristalina (FERREIRA et al., 1992) e em calixarenos (ZHANG, AGBARIA e WARNER, 1997), etc. Este deslocamento indica que as moléculas do corante interagem com a superfície destes sistemas. Nas argilas as moléculas de corante estão localizadas em uma região em que elas estão interagindo com sítios carregados (sítios das substituições isomórficas), ou polarizados sobre a superfície da argila, que restringem os movimentos dos anéis dimetilaniínicos, mas estabilizam a molécula da auramina O promovendo um deslocamento para o vermelho em relação ao espectro do corante em solução aquosa.

4.3 Auramina O em SAz-1

A argila SAz-1 é uma argila montmorilonita natural do tipo 2:1, que apresenta Capacidade de Troca catiônica (CTC) relativamente alta (CTC = 120 meq/100g) quando comparada com outras argilas e área superficial de 97,42 m²/g.

A área das faces externas dos tactóides é muito maior e mais acessível do que a região interlamelar e do que a área das arestas das partículas de argila, consequentemente, no instante em que o corante é adicionado a suspensão, as moléculas de auramina se adsorvem rapidamente na superfície externa das partículas de argila. O espaço interlamelar não está imediatamente disponível para adsorção do corante.

O espectro de absorção inicial do corante Auramina O na presença de SAz-1 consiste em duas bandas principais a 370 e 418 nm (Figura 25A). Estas bandas correspondem às transições do estado fundamental para o segundo e o primeiro estado excitado eletrônico, respectivamente (MWALUPINDI et al., 1994; OSTER e NISHIJIMA, 1956). O pico observado em 418 nm apresenta um deslocamento para o azul quando comparado com o máximo observado para Auramina O em solução

aquosa, observado em 430 nm (OSTER e NISHIJIMA, 1956), indicando que o corante está interagindo com sítios carregados ou polarizáveis da superfície da argila.

Figura 25 – A - Os espectros de absorção da auramina O ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) (15,15% CTC), na presença de SAz-1 (0,11 g. L^{-1}). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 418 nm com o tempo após a adição do corante

Fonte: Adaptado de FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

A variação da absorbância em 418 nm com o tempo (Figura 25B) mostra o crescimento inicial rápido em 418 nm, correspondendo à adsorção do corante na superfície da argila, seguido de uma diminuição, após cerca de 2 horas. A redução na absorbância é acentuada em tempos mais longos, após a adsorção do corante na suspensão de SAz-1. A diminuição da absorção em 418 nm pode ser atribuída à migração das moléculas de corante para a região interlamelar das partículas de argila. Estas moléculas de corante podem agregar na região interlamelar, tal como sugerido pelo aumento de absorbância na região em torno de 360 nm. Vários estudos que se concentram na intercalação de corantes catiônicos em argilas também descrevem a formação de agregados na região interlamelar das argilas (GESSNER, SCHMITT e NEUMANN, 1994; ESTÉVEZ et al., 1993; YARIV, GOSH e HEPLER, 1991; SHICHI e TAKAGI, 2000).

Figura 26 – A - Espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) (15,15 % CTC) em SAz-1 (0,11 g. L⁻¹); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante

Fonte: FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

O valor máximo da emissão de fluorescência da Auramina O na presença de SAz-1 é encontrado em 539 nm (Figura 26), o que significa um deslocamento para o vermelho em comparação com o máximo em solução aquosa (502 nm) (FERREIRA et al., 1993). Também pode ser observado que, após a adição da argila há um aumento na intensidade de fluorescência. Isto ocorre porque a adsorção do corante sobre a superfície externa da argila restringe a rotação interna dos anéis dimetilaniínicos da auramina diminuindo a taxa de conversão interna, aumentando assim a intensidade de emissão. O deslocamento para o azul e o aumento da intensidade de emissão está em concordância com as observações do comportamento de fluorescência da Auramina em soluções de elevadas viscosidades (GAUTAM e HARRIMAN, 1994; MARTIN et al., 1997; CHANGENET et al., 1998; GOES et al., 2003), meio sólido (FERREIRA et al., 1992; TATSUMISAGO et al., 1997), ou ligado a polímeros (DREGER et al., 1997; BRAUD, 1977). Por outro lado, em períodos de tempo mais longos (após um dia ou mais), a intensidade de fluorescência diminui, porque as moléculas de corante migram para o interior da região interlamelar das argilas, onde ocorre a agregação. Em geral, os agregados de corantes catiônicos de tipo H têm menor emissão do que as moléculas individuais

(DAVYDOV, 1962). Adicionalmente, a interação dos grupos amina auxocrômicos do corante com a superfície da argila irão reduzir a intensidade de emissão.

O comportamento da Auramina O, quando adicionado à argila SAz-1 é apresentado esquematicamente na Figura 27, onde $\text{AuO}^+_{(\text{soln})}$ corresponde ao corante no seio da solução, $\text{AuO}^+_{(\text{ext.})}$ ao corante sobre a superfície externa dos tactóides da argila, $\text{AuO}^+_{(\text{int.})}$ para o corante na região interlamelar da argila, e $[\text{AuO}^+]_n$ para os agregados de corante. O rápido equilíbrio de adsorção do corante sobre a superfície externa da argila [passo 1], conduz a bandas de absorção deslocadas para o azul e o aumento na intensidade de emissão nos instantes iniciais de adição do corante e os componentes curtos de tempos de vida de fluorescência. A migração mais lenta nas camadas internas [passo 2] explicam os componentes mais longos do tempo de vida de fluorescência e a consequente agregação do corante na região interlamelar [passo 3] resulta na diminuição da banda de absorção a 418 nm. A intensidade de emissão mais baixa é devido à formação de agregados do tipo H na região interlamelar da argila. Os agregados do tipo H não emitem fluorescência (DAVYDOV, 1962).

Figura 27 - Auramina em suspensão de SAz-1

Fonte: FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

4.3.1 Variação da concentração do corante auramina O mantendo-se constante a concentração de argila SAz-1

Foram realizados experimentos com diferentes concentrações do corante auramina O mantendo fixa a concentração da argila SAz-1 e foram observadas as variações espectrais com o tempo nestes sistemas.

Na Figura 25 e nas Figuras de 28 a 32 estão os espectros de absorção da auramina O nas concentrações: $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, mantendo-se a concentração da argila constante em $[SAz-1] = 0,11 \text{ g. L}^{-1}$.

Em todas as concentrações estudadas os espectros de absorção da auramina O nos instantes iniciais apresentam duas bandas espectrais, em 375 nm, e em 418nm. Em tempos mais longos de adição do corante, ocorre a diminuição da absorção na banda em 418 nm e aumento da absorção na região de 360 nm.

Aumentando-se a concentração do corante em uma mesma concentração de argila, aumentamos o grau de cobertura do corante na argila (%CTC) e favorece-se a formação de agregados de corante (Figuras 28 a 32).

Nos tempos iniciais o corante se adsorve na superfície externa da argila SAz-1. Em tempos mais longos as moléculas de corante migram para os sítios da região interlamelar. A banda ao redor de 418 nm diminui devido à migração das moléculas de corante para região interlamelar e a formação de agregados de corante do tipo H na região interlamelar, conforme sugerido pelo aumento na absorbância em 360 nm.

Figura 28 - A - Espectros de absorção da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L⁻¹) em SAz-1 ($0,11$ g. L⁻¹) (3,79% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 418 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 29 - A - Espectros de absorção da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SAz-1 ($0,11$ g. L⁻¹) (7,58 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 418 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 30 - A - Espectros de absorção da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (22,73 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 455 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 31 - A - Espectros de absorção da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (30,3 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 455 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 32 - A- Espectros de absorção da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (60,61 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 420 nm com o tempo após a adição do corante

A variação da razão entre as absorbâncias das bandas em 375 e 418 nm foi acompanhada com o tempo, para diferentes concentrações de corante (Figura 33). A razão entre as absorbâncias das bandas em 375 e 418 nm aumentam com o tempo nas diferentes concentrações estudadas, embora aumentem de forma mais acentuada nas menores concentrações de corante auramina O. O aumento da razão entre as bandas com o tempo indica que realmente a uma redução na banda em 418 nm em relação à banda em 375 nm, o que pode ser explicado pela formação de agregados de corante do tipo H na região interlamelar da argila, conforme explicado anteriormente. Este efeito fica evidenciado de melhor forma nas menores concentrações de corante, pois em concentrações mais elevadas ocorre a saturação dos sítios da região interlamelar e o aumento na razão entre as bandas é menos pronunciado.

Figura 33 - Variação da razão entre as absorvâncias das bandas em 375 e 418 nm com o tempo em minutos, em diferentes concentrações de corante $[\text{AuO}] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $[\text{AuO}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ em SAz-1 ($0,11 \text{ g.L}^{-1}$)

Nas Figuras de 34 a 38 estão os espectros de emissão da auramina O, respectivamente nas concentrações: $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, mantendo-se a concentração da argila constante em $[\text{SAz-1}] = 0,11 \text{ g/L}$.

Figura 34 - A- Espectros de emissão da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (3,79 % CTC) ; ($\lambda_{\text{exc.}} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 530 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 35 - A- Espectros de emissão da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em SAz-1 ($0,11$ g. L^{-1}) (7,58 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 530 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 36 - A- Espectros de emissão da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em SAz-1 ($0,11$ g. L^{-1}) (22,73 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 37 - A- Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (30,3 % CTC); ($\lambda_{\text{exc.}} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 550 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 38 - A- Espectros de emissão da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SAz-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (60,61 % CTC); ($\lambda_{\text{exc.}} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 550 nm com o tempo após a adição do corante

Os espectros de emissão do corante auramina O em SAz-1 com diferentes concentrações de corante apresentam um máximo de emissão em 540 nm (Figuras 34A a 38A). Em tempos mais longos de interação corante/argila ocorre a diminuição da emissão de fluorescência. A formação de agregados do tipo H causa a redução na intensidade de fluorescência do corante.

4.3.2 Variação da concentração de argila SAz-1 mantendo constante a concentração do corante

Para melhor compreender o processo de adsorção do corante na superfície da argila foi realizada uma série de experimentos variando-se a concentração da argila e mantendo-se fixa a concentração do corante. Na Figura 39 estão os espectros de absorção do corante auramina O ($1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em diferentes concentrações de SAz -1: (a) 0,05g. L⁻¹ (b) 0,1g. L⁻¹. (c) 0,2g. L⁻¹. (d) 0,4g. L⁻¹.

Em concentrações menores de argila, há menos partículas de argila disponíveis para que o corante possa se adsorver nas superfícies de argila. Aumentando assim o grau de cobertura do corante na argila, favorecendo-se a formação de agregados de corante. Os espectros de absorção (Figura 39) do corante auramina O em diferentes concentrações de argila apresentam a diminuição da absorbância em 418 nm com o tempo e o aumento da absorbância em 360 nm. Os espectros de emissão (Figura 40) apresentam máximo em 540 nm e a emissão diminui em tempos mais longos com a migração das moléculas de corante para região interlamelar e formação de agregados do tipo H.

O comportamento do corante foi semelhante nas quatro concentrações de argila SAz-1 estudadas, pois a concentração de corante auramina O escolhida ($[AuO] = 1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹) não foi suficientemente alta para promover variações espectrais mais significativas no sistema.

Figura 39 - Espectros de absorção mantendo-se a concentração de corante fixa ($[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ Mol.L}^{-1}$) em diferentes concentrações de SAz -1: (a) $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ (b) $0,1 \text{ g.L}^{-1}$. (c) $0,2 \text{ g.L}^{-1}$. (d) $0,4 \text{ g.L}^{-1}$

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 40 - Espectros de emissão mantendo-se a concentração de corante fixa ($[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$); ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$) em diferentes concentrações de SAz - 1: (a) $0,05 \text{ g. L}^{-1}$ (b) $0,1 \text{ g. L}^{-1}$. (c) $0,2 \text{ g. L}^{-1}$. (d) $0,4 \text{ g. L}^{-1}$

(a)

(b)

(c)

(d)

4.4 Auramina O em SWy-1

Ao adicionar a Auramina O a uma suspensão da argila SWy-1, uma diminuição lenta da absorbância pode ser observada (aproximadamente 15% em 17 dias) (Figura 41). Ao comparar este resultado com o comportamento da auramina na SAz-1, em que após cerca de 8 dias, a absorbância do pico principal praticamente desaparecera, pode concluir-se que as moléculas de corante permanecem principalmente na superfície da argila SWy-1 na forma de agregados e que a migração para o interior da região interlamelar é muito lenta.

O comportamento da fluorescência confirma estas conclusões. Após a adição da argila a intensidade de fluorescência aumenta inicialmente, mas depois de cerca de um dia, a intensidade começa a diminuir lentamente, o que sugere uma migração mais lenta e uma menor taxa de agregação. A menor capacidade do corante de formar agregados em SWy-1 é um resultado de um comportamento diferente da argila em comparação com as outras. As partículas de SWy-1 possuem maiores dimensões e possuem uma tendência mais forte de agregação interpartículas formando aglomerados de argila (JACOBS e SCHOONHEYDT, 2001). Sugere-se que a formação lenta de agregados de corante em SWy-1 são formados pela retenção das moléculas de corante nos espaços de aglomerados de argila em vez de por migração para os espaços interlamelares. Um efeito semelhante foi observado por Yariv, Nasser e Bar-on (1990) pela adsorção de Cristal Violeta em Laponita, em que se propõe que os dímeros de corante foram localizados no espaço de interpartículas do floco de argila.

Figura 41 - A - Espectros de absorção da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (23,8% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

Fonte: Adaptado de FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

Pode ser também observado que os espectros de emissão de Auramina O em suspensão de SWy-1 (Figura 42) têm uma menor intensidade de fluorescência do que nas outras argilas, devido ao alto teor de ferro nesta argila (Fe_2O_3 3,5%) (GESSNER, SCHMITT e NEUMANN, 1994; MANCIULEA, BAKER e LEAD, 2009; AL-KADY et al., 2011). Os pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio e os anéis anilínicos das moléculas de auramina O podem interagir com os átomos de ferro parcialmente carregados positivamente da superfície da argila e formar complexos de ferro com as moléculas do corante, suprimindo a fluorescência.

Figura 42 - A - Espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (23,8% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 532 nm com o tempo após a adição do corante

Fonte: Adaptado de FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

A Figura 43 mostra a forma como as moléculas de AuO^+ são adsorvidas a partir da solução para o superfície dos tactóides de SWy-1 (passo 1), e que o processo de agregação dos flocos aprisionam as moléculas de corante nos espaços interpartículas, permitindo-lhes interagir e agregar. A presença de elevadas concentrações de íons de ferro parcialmente carregados positivamente favorecem a formação de complexos de ferro com os pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio e os anéis anilínicos das moléculas de auramina O, suprimindo a fluorescência nestas condições.

Figura 43 - Auramina em suspensão de SWy-1

Fonte: FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

A suspensão de SWy-1 eventualmente floculou, embora isto não tenha sido observado para a suspensão de SAz-1. Isto pode ser devido à área superficial inferior e a baixa CTC da SWy-1 (31,8 m²/g e 76,4 meq/100 g, respectivamente) em comparação com SAZ-1 (97,4 m²/g e 120,0 meq/100 g) (VAN OLPHEN e FRIPIAT, 1979). Argilas com maior densidade de carga, como o SAZ-1, mostram que o tamanho de partícula maior, diminui a área da superfície disponível para a adsorção (NEUMANN et al., 2002). Assim, para a mesma concentração de corante, haverá mais moléculas de corante adsorvidas na superfície externa da SWy-1, permitindo que as interações partícula-partículas sejam mais fortes e induzam a floculação.

4.4.1 Variação da concentração do corante auramina O mantendo-se constante a concentração de argila SWy-1

O aumento de concentração do corante auramina O nas suspensões aquosas de argila SWy-1 leva ao incremento porcentagem de cobertura da CTC da argila

SWy-1 e pode aumentar a tendência de formação de agregados de corante nesta argila. Entretanto, este comportamento não é observado nos espectros de absorção da auramina O em diferentes concentrações de corante: $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, mantendo-se a concentração da argila constante em $[\text{SWy-1}] = 0,11 \text{ g/L}$ (Figuras de 44 a 48).

Os espectros de absorção em diferentes concentrações de corante não apresentam o desaparecimento da banda em 440 nm, não há a formação de ponto isosbético, nem uma variação apreciável da razão entre as bandas espectrais de 375 e 440 nm (Figura 49). Estas evidências apontam que o processo de formação de agregados na região interlamelar não é o principal processo que ocorre após longos períodos de interação corante/argila na argila SWy-1.

A formação lenta de agregados de corante em SWy-1 ocorre pela adsorção das moléculas de corante nos espaços de aglomerados de argila (agregados de argila) em vez de por migração para os espaços interlamelares. Em concentrações mais elevadas de corante, após longos períodos de adsorção do corante na argila, ocorre uma tendência da argila flocular, retendo as moléculas de corante nos flocos de argila. A elevada concentração de corante altera as propriedades da superfície da argila favorecendo as interações interpartículas de argila e induzindo a floculação.

Figura 44 - A - Espectros de absorção da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em SWy-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (5,95% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 45 - A - Espectros de absorção da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (11,9% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

A

B

Figura 46 - A - Espectros de absorção da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (35,7% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

A

B

Figura 47 - A - Espectros de absorção da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em SWy-1 ($0,11$ g. L^{-1}) (47,6% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 48 - A - Espectros de absorção da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em SWy-1 ($0,11$ g. L^{-1}) (95,19% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 49 – Variação da razão entre as absorvâncias das bandas em 375 e 440 nm com o tempo em minutos, em diferentes concentrações de corante $[\text{AuO}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $[\text{AuO}] = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ em SWy-1 ($0,11 \text{ g.L}^{-1}$)

Nas Figuras de 50 a 54 estão os espectros de emissão da auramina O em diferentes concentrações de corante: $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, mantendo-se a concentração da argila constante em $[\text{SWy-1}] = 0,11 \text{ g/L}$.

A argila SWy-1 não forma agregados na região interlamelar em quantidade tão expressiva como na argila SAz-1, logo a diminuição da intensidade de fluorescência do corante com o tempo, não é tão acentuada como na argila SAz-1, devido a menor formação de agregados H que não emitem fluorescência.

Figura 50 - A - Espectros de emissão da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L $^{-1}$) em SWy-1 (0,11 g. L $^{-1}$) (5,95% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h $_0$ a h $_n$ e em dias de d $_1$ a d $_n$. B - Variação da intensidade em 525 nm com o tempo após a adição do corante

A

B

Figura 51 - A - Espectros de emissão da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L $^{-1}$) em SWy-1 (0,11 g. L $^{-1}$) (11,9% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h $_0$ a h $_n$ e em dias de d $_1$ a d $_n$. B - Variação da intensidade em 525 nm com o tempo após a adição do corante

A

B

Figura 52 - A - Espectros de emissão da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (35,7% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 535 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 53 - A - Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em SWy-1 (0,11 g. L⁻¹) (47,6% CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 535 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 54 - A - Espectros de emissão da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em SWy-1 ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (95,19% CTC); ($\lambda_{\text{exc.}} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n , em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 535 nm com o tempo após a adição do corante

4.4.2 Variação da concentração de argila SWy-1 mantendo constante a concentração do corante

Foi realizada uma série de experimentos variando-se a concentração da argila e mantendo-se fixa a concentração do corante. Na Figura 55 estão os espectros de absorção do corante auramina O ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em diferentes concentrações de SWy -1: (a) $0,05 \text{ g. L}^{-1}$ (b) $0,1 \text{ g. L}^{-1}$. (c) $0,2 \text{ g. L}^{-1}$. (d) $0,4 \text{ g. L}^{-1}$.

Espera-se que à medida que as concentrações de argila se tornam menores, haja menos partículas de argila e menor área superficial para que o corante possa se adsorver na argila.

Quando o corante catiônico se adsorve nos sítios de carga negativa na superfície da argila, o corante tende a diminuir a repulsão entre as partículas de argila, favorecendo as interações interpartículas. Este processo é mais facilmente percebido em elevadas concentrações de corante ou em baixas concentrações de argila. Os espectros de absorção (Figura 55) do corante auramina O em diferentes concentrações de argila apresentam uma variação inicial do máximo de absorção de 440 para 460 nm, quando o corante sai da solução aquosa para a superfície da argila. Após longos períodos de interação corante/argila, ocorre uma leve redução da banda em 460 nm, indicando a migração do corante para os espaços interpartículas. Como o grau de cobertura da CTC da argila pelo corante diminui à

medida que se aumenta a concentração de argila na suspensão, a redução da banda em 460 nm é menor conforme se aumenta a concentração da argila. A menor cobertura de corante catiônico na superfície da argila, neutraliza menos cargas negativas na superfície da argila, não reduzindo de forma tão eficiente a repulsão entre as partículas de argila, não favorecendo assim, a formação de agregados de argila nas concentrações mais elevadas de SWy-1.

Os espectros de emissão (Figura 56) apresentam máximo em 530 nm e a banda de emissão diminui em tempos mais longos com a migração das moléculas de corante nos espaços interpartículas e formação de agregados nestes espaços interpartículas.

Figura 55 - Espectros de absorção mantendo-se a concentração de corante fixa ($[\text{AuO}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em diferentes concentrações de SWy - 1: (a) $0,05 \text{ g. L}^{-1}$ (b) $0,1 \text{ g. L}^{-1}$. (c) $0,2 \text{ g. L}^{-1}$. (d) $0,4 \text{ g. L}^{-1}$. O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 56 - Espectros de emissão mantendo-se a concentração de corante fixa ($[AuO] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em diferentes concentrações de SWy - 1: (a) $0,05 \text{ g. L}^{-1}$ (b) $0,1 \text{ g. L}^{-1}$ (c) $0,2 \text{ g. L}^{-1}$ (d) $0,4 \text{ g. L}^{-1}$. ($\lambda_{exc.} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n

(a)

(b)

(c)

(d)

4.5 Auramina O em Laponita RDS

A Laponita RDS é uma argila hectorita sintética do tipo 2:1 que possui estrutura semelhante ao talco e CTC igual a $73,3 \text{ meq/100g}$. As cargas negativas na superfície da argila se originam da substituição isomórfica de íons Mg^{2+} por íons Li^+ . A Laponita tem a propriedade de se expandir através da adsorção de moléculas

polares, como a água, nos espaços interlamelares (THOMAS, 1993) e quando dispersa em água, em uma concentração menor do que 10 g/L, a argila praticamente não forma tactóides, pois ocorre a delaminação total das camadas (LABBÉ e REVERDY, 1988).

A Laponita RDS possui área superficial de 330 m²/g, esta área é muito maior do que as áreas superficiais das demais argilas estudadas neste trabalho. Como a Auramina O possui uma área muito maior para se adsorver na argila, é natural que ela não forme as mesmas ilhas de concentração na superfície, podendo o corante está mais bem distribuído na superfície externa da argila na forma de monômero.

Na Figura 57 está o espectro de absorção da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Laponita RDS (0,11g/L). Nos instantes iniciais o corante adsorve na superfície externa da argila, pois como a argila não forma tactóides, o corante não possui região interlamelar para se adsorver.

À medida que se aumenta o tempo de adição do corante na argila, as cargas positivas das moléculas do corante neutralizam as cargas negativas da superfície da argila e diminuem a repulsão entre as partículas de Laponita, favorecendo a formação de conjuntos de agregados de argila (ver Figura 5). Essa agregação possibilita a formação de regiões interpartículas.

Figura 57 - A - Espectros de absorção da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Laponita RDS (0,11 g. L⁻¹) (25 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

Assim, após a adição do corante na suspensão de argila, ocorre à adsorção do corante na superfície externa das partículas de argila como monômero e após alguns dias ocorre o fenômeno de agregação da Laponita na suspensão levando a formação dos espaços interpartículas. O corante pode então se acomodar nos espaços interpartículas e observa-se nos espectros de UV-Vis o deslocamento hipsocrômico da banda de monômeros seguido do aumento de intensidade de fluorescência. Em adição, os espectros de emissão apresentam o aumento na intensidade de fluorescência emitida (Figura 58) indicando que o corante passa a estar localizado num meio mais rígido. Ou seja, as moléculas de auramina O que migram para os espaços interpartículas apresentam uma menor mobilidade dos anéis dimetilaniilínicos. Como as dimensões do espaço interpartículas é maior do que a região interlamelar e a concentração local de corante não é elevada, o aumento na intensidade de fluorescência continua a ser observado várias semanas após a adição do corante na argila.

Figura 58 - A - Espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (25 % CTC); ($\lambda_{\text{exc.}} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n , em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante

A

B

Figura 59 - Auramina em suspensão de Laponita RDS

O comportamento da Auramina O, quando adicionado à argila Laponita RDS é apresentado esquematicamente na Figura 59, onde $\text{AuO}^+_{(\text{sol})}$ corresponde ao corante no seio da solução, $\text{AuO}^+_{(\text{ext.})}$ ao corante sobre a superfície externa da argila completamente delaminada, $\text{AuO}^+_{(\text{interpart.})}$ para o corante nos espaços interpartículas dos agregados de argila Laponita RDS. Rápida adsorção do corante sobre a superfície externa da argila completamente delaminada [passo 1]. Aumento das interações interpartículas de argila, formação de espaços interpartículas e a migração lenta do corante para os espaços interpartículas da Laponita RDS [passo 2]. A migração de monômeros do corante para a região interpartículas ($\text{AuO}^+_{(\text{interpart.})}$) leva ao aumento da intensidade de fluorescência pela localização do corante auramina O em sítios de menor mobilidade para os anéis dimetilanilínicos.

4.5.1 Variação da concentração do corante auramina O mantendo-se constante a concentração de argila Laponita RDS

As Figuras de 60 a 64 apresentam os espectros de absorção da auramina O em função do tempo para diferentes concentrações de corante: $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, mantendo-se

a concentração da argila constante em $[Laponita\ RDS] = 0,11\ g/L$. A medida que a concentração do corante aumenta nas suspensões de Laponita RDS, ocorre o favorecimento para agregação de argila levando a floculação em concentrações mais altas. Para todas as concentrações de corante estudadas observa-se o deslocamento hipsocrômico.

Figura 60 - A - Espectros de absorção da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11\ g\ L^{-1}$) (6,5% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 61 - A - Espectros de absorção da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}\ mol\ L^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11\ g\ L^{-1}$) (13 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 62 - A - Espectros de absorção da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) (18,75 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

A

B

Figura 63 - A - Espectros de absorção da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) (50 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

A

B

Figura 64 - A - Espectros de absorção da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS ($0,11$ g. L^{-1}) (99 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da absorbância em 440 nm com o tempo após a adição do corante

A variação da razão entre as absorbâncias das bandas em 370 e 440 nm foi acompanhada com o tempo, para diferentes concentrações de corante (Figura 65). A razão entre as absorbâncias das bandas em 370 e 440 nm praticamente não aumenta nos primeiros dias de adsorção do corante na argila Laponita RDS. Indicando que o corante não tende a formar agregados de corante na Laponita RDS.

Figura 65 – Variação da razão entre as absorvâncias das bandas em 370 e 440 nm com o tempo em minutos, em diferentes concentrações de corante $[\text{AuO}] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $[\text{AuO}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ em Laponita RDS ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$)

Nas Figuras de 66 a 70 estão os espectros de emissão da auramina nas concentrações: $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, mantendo-se a concentração da argila constante em $[\text{Laponita RDS}] = 0,11 \text{ g/L}$.

Figura 66 - A - Espectros de emissão da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em Laponita RDS ($0,11 \text{ g. L}^{-1}$) (6,5% CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante

A

B

Figura 67 - A - Espectros de emissão da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS ($0,11$ g. L^{-1}) (13 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n , em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 68 - A - Espectros de emissão da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS ($0,11$ g. L^{-1}) (18,75 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n , em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 69 - A - Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS ($0,11$ g. L^{-1}) (50 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 70 - A - Espectros de emissão da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Laponita RDS ($0,11$ g. L^{-1}) (99 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 540 nm com o tempo após a adição do corante

O aumento na concentração do corante mantendo-se fixa a concentração da argila Laponita, faz com que as moléculas de corante continuem a procurar os espaços interpartículas. Devido os espaços interpartículas serem maiores do que a região interlamelar das argilas, moléculas de corante continuam a emitir fluorescência nestes espaços longos períodos após a adição do corante na argila. Entretanto, com o aumento da concentração do corante na suspensão, mais moléculas migram para o espaço interpartículas podendo ser promovida a formação de agregados H e como consequência ocorre à diminuição da fluorescência.

4.6 Auramina O em Barasym SSM-100

A argila Barasym SSM-100 (Syn-1) é uma montmorilonita sintética do tipo 2:1, apresentando uma distribuição aleatória de camadas dioctaédricas expansíveis e não expansíveis (CENENS e SCHOONHEYDT, 1988) e CTC de 140 meq/100g. A sua elevada densidade de cargas favorece a formação de agregados do tipo H (VALANDRO et al., 2015). A morfologia da Barasym é de partículas com diâmetro médio de 1000 Å. O número médio de camadas por partícula foi calculado em torno de cinco, o que corresponde a uma espessura média de 50 Å para a partícula (SCHMITT, 1995).

A Figura 71 apresenta os espectros de absorção da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em diferentes tempos, após a sua adição à suspensão de Syn-1 (0,11 g/L). O espectro inicial apresenta duas bandas em 375 e 430 nm. À medida que o tempo passa observa-se que a banda 430 nm diminui e se desloca para 420 nm. Em adição, a banda espectral com máximo em 375 nm aumenta sua absorção com a formação de ponto isosbético entre 400 e 405 nm. As mudanças espectrais observadas podem ser explicadas devido à migração do corante para diferentes regiões após a sua adsorção na argila.

As partículas de Syn-1 possuem tamanhos maiores (CENENS, SCHOONHEYDT e SCHRYVER, 1989), e devido a elevada CTC, a energia de coesão entre as lamelas é elevada e os espaços interlamelares estão menos disponíveis para adsorção do corante, quando comparada com a argila SWy-1 (GESSNER, SCHMITT e NEUMANN, 1994). Nos instantes iniciais o corante adsorve na superfície externa da partícula de Syn-1 e como a área superficial da argila Syn-1 (133,66 m²/g) é relativamente grande quando comparada as argilas SAz-1 (97,42 m²/g) e SWy-1 (31,82 m²/g), o corante se distribui de forma a não favorecer a formação de agregados na superfície. Porém, com o passar do tempo, uma fração das moléculas de corante conseguem se rearranjar e devido ao pequeno tamanho da molécula de auramina O em comparação com outros corantes mais volumosos, como azul de metileno, rodamina e cristal violeta (CENENS e SCHOONHEYDT, 1988), certa quantidade de corante ainda consegue migrar para a região interlamelar, menos disponível. Para tempos mais longos de interação corante/argila, parte do corante sai da superfície externa da argila e migra para a região interlamelar, formando agregados do tipo H que podem explicar a diminuição

da absorbância em 430 nm e o aumento da absorbância em 375 nm. A formação do ponto isobéstico entre 400 e 405 nm indica a transformação de uma espécie (monômero na superfície) para outra espécie (agregado na região interlamelar). Estes equilíbrios numa faixa de comprimentos de onda (400 – 405 nm) podem sugerir a formação de diferentes espécies na região interlamelar da argila.

Figura 71 - A - Espectros de absorção da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (13 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante

A Figura 72 apresenta os espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em diferentes tempos, após a sua adição à suspensão de Syn-1 (0,11 g/L). O espectro inicial apresenta uma banda com máximo de emissão em 560 nm após a excitação em 370 nm. Na medida em que o tempo passa, há o aumento na intensidade de fluorescência da auramina O em Syn-1.

O corante auramina O aumenta a sua intensidade de fluorescência quando ocorre a restrição da rotação dos anéis dimetilanilínicos (OSTER e NISHIJIMA, 1956; PEREIRA e GEHLEN, 2006) em meios rígidos. Assim, quando as moléculas do corante estão bem aderidas à superfície da argila espera-se o mesmo comportamento.

Dessa maneira, o aumento na intensidade de fluorescência do corante pode ser devido a migração das moléculas de AuO adsorvidas na argila, para sítios onde há restrição dos anéis dimetilanilínicos da auramina O. Assim, o aumento na

intensidade de fluorescência pode ser devido à emissão de monômeros de auramina O na região interlamelar da Syn-1 ou em sítios que restrinjam a rotação dos anéis dimetilanilínicos na superfície externa da argila Syn-1.

Figura 72 - A - Espectros de emissão da auramina O ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (13 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n , em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante

4.6.1 Variação da concentração do corante auramina O mantendo-se constante a concentração de argila Barasym SSM-100 (Syn-1)

No intuito de se obter um conjunto de dados mais completo, em diferentes condições experimentais, foram realizados experimentos com diferentes concentrações de corante mantendo fixa a concentração da argila e foram observadas as variações espectrais com o tempo nestes sistemas.

Nas Figuras de 73 a 77 estão os espectros de absorção da auramina O nas concentrações: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L⁻¹; $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹; $3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹; $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹ e $8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹, mantendo-se a concentração da argila constante em [Syn-1] = 0,11 g/L.

Nas menores concentrações de auramina O na argila, $[AuO] = 5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L⁻¹ (3,2 % CTC) e $[AuO] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹ (6,5% CTC) os espectros de absorção da auramina O em diferentes tempos apresentam uma diminuição da banda em 430 nm até o desaparecimento da banda e o aumento da absorbância em 375 nm (Figuras 73 e 74).

Os espectros de absorção da auramina O para concentrações mais elevadas, em tempos mais longos de adsorção do corante, também apresentam a diminuição da banda em 430 nm e o aumento da absorbância em 375 nm.

Conforme esperado nos tempos iniciais o corante se adsorve na superfície externa da argila Syn-1. Já em tempos mais longos as moléculas de corante se rearranjam e uma fração dessas moléculas migra para os sítios da região interlamelar. Em concentrações menores ocorre o desaparecimento da banda em 430 nm e aumenta a banda em 375 nm. A explicação para essas mudanças pode ser atribuída à migração preferencial das moléculas de corante para região interlamelar da argila levando a formação de agregados do tipo H.

Quando se aumenta gradualmente a concentração do corante na argila, ocorre a saturação da região interlamelar. Portanto, a conversão completa dos monômeros na superfície externa (430 nm) em agregados do tipo H na região interlamelar (375 nm) não ocorre conforme observado.

Figura 73 - A - Espectros de absorção da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (3,2 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 74 - A - Espectros de absorção da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L $^{-1}$) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L $^{-1}$) (6,5 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h $_0$ a h $_n$ e em dias de d $_1$ a d $_n$. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 75 - A - Espectros de absorção da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L $^{-1}$) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L $^{-1}$) (19,5 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h $_0$ a h $_n$ e em dias de d $_1$ a d $_n$. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 76 - A - Espectros de absorção da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L $^{-1}$) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L $^{-1}$) (26 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 77 - A - Espectros de absorção da auramina O ($8,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L $^{-1}$) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L $^{-1}$) (52 % CTC). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo após a adição do corante

A variação da razão entre as absorbâncias das bandas em 375 e 430 nm foi acompanhada com o tempo, para diferentes concentrações de corante (Figura 78). A razão entre as absorbâncias das bandas em 375 e 430 nm aumentam com o tempo nas diferentes concentrações estudadas, embora aumentem de forma muito mais acentuada nas menores concentrações de corante auramina O. O aumento da razão entre as bandas com o tempo indica que realmente a uma redução na banda

em 430 nm em relação à banda em 375 nm, o que pode ser explicado pela formação de agregados de corante do tipo H na região interlamelar da argila. Nas concentrações mais elevadas ocorre a saturação dos sítios da região interlamelar e a razão entre as bandas é praticamente constante.

Figura 78 – Variação da razão entre as absorvâncias das bandas em 375 e 430 nm com o tempo em minutos, em diferentes concentrações de corante $[\text{AuO}] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{AuO}] = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $[\text{AuO}] = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ em Syn-1 ($0,11 \text{ g.L}^{-1}$)

Nas Figuras de 79 a 42 estão os espectros de emissão da auramina nas concentrações: $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ e $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, mantendo-se a concentração da argila constante em $[\text{Syn-1}] = 0,11 \text{ g/L}$.

Nas concentrações mais baixas de auramina O na argila, $[\text{AuO}] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$ (3,2 % CTC) e $[\text{AuO}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ (6,5% CTC) os espectros de emissão nos tempos iniciais apresentam uma banda com máximo de emissão em 560 nm. Em tempos mais longos, ocorre a redução da intensidade de fluorescência desta banda (Figuras 37 e 38).

Por outro lado, ocorre o aumento da intensidade de fluorescência com o tempo para concentrações mais elevadas e em tempos mais longos de adsorção do corante.

Este fato pode ser explicado se for considerado que a argila Syn-1 possui poucos sítios na região interlamelar que podem ser acessados pelas moléculas de corante. Em tempos mais longos, para concentrações menores de corante as moléculas de auramina O migram preferencialmente para os sítios da região interlamelar formando agregados do tipo H que não fluorescem. Em concentrações superiores a $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ de auramina O os sítios na região interlamelar da argila encontram-se saturados e as moléculas de corante migram para sítios que promovem a restrição dos anéis dimetilaniínicos da auramina, aumentando a intensidade de fluorescência do corante com o tempo.

Figura 79 - A - Espectros de emissão da auramina O ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L^{-1}) (3,2 % CTC); ($\lambda_{\text{exc.}} = 370 \text{ nm}$). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 80 - A - Espectros de emissão da auramina O ($1,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L^{-1}) (6,5 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 81 - A - Espectros de emissão da auramina O ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L^{-1}) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L^{-1}) (19,5 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h_0 a h_n e em dias de d_1 a d_n . B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 82 - A - Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (26 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante

Figura 83 - A - Espectros de emissão da auramina O ($4,0 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em Barasym SSM-100 (0,11 g. L⁻¹) (26 % CTC); ($\lambda_{exc.} = 370$ nm). O tempo está expresso em minutos de 0 a n, em horas de h₀ a h_n e em dias de d₁ a d_n. B - Variação da intensidade em 560 nm com o tempo após a adição do corante

O comportamento da Auramina O, quando adicionado à argila Syn-1 é apresentado esquematicamente na Figura 84, onde $AuO^+_{(sol)}$ corresponde ao corante no seio da solução, $AuO^+_{(ext.)}$ ao corante sobre a superfície externa dos tactóides da argila, $AuO^+_{(int.)}$ para o corante na região interlamelar da argila, e $[AuO^+]_n$ para os agregados de corante. Inicialmente o corante se adsorve rapidamente sobre a superfície externa da argila [passo 1]. Em seguida, ocorre a migração mais lenta do corante para a região interlamelar da argila Syn-1 [passo 2]. A partir deste passo o comportamento espectral do corante depende da concentração de corante na

suspensão aquosa da argila Syn-1. Para as menores concentrações de auramina O, ocorre a migração preferencial para os sítios da região interlamelar e formação de agregados na região interlamelar. Ocorre a redução na intensidade de fluorescência pois os agregados do tipo H não emitem fluorescência. Para concentrações mais elevadas de corante, ocorre a saturação dos sítios da região interlamelar e há suficientes moléculas de monômero na superfície externa e na região interlamelar para que a intensidade de fluorescência do corante auramina O possa aumentar com o tempo de interação corante/argila.

Figura 84 - Auramina em suspensão de Syn-1

4.7 Rendimento quântico de fluorescência

Os rendimentos quânticos de fluorescência da Auramina O em solução aquosa e em suspensões de diferentes argilas (SAz-1, SWy-1, Syn-1 e Laponita RDS) (Tabela 6) foram determinados imediatamente após a adição do corante. Sulfato de quinina em ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizado como um padrão para os rendimentos quânticos.

Os rendimentos quânticos da auramina O nas argilas SAz-1, Laponita RDS e Syn-1 são semelhantes imediatamente após a adição do corante. No entanto, o

rendimento quântico da Auramina na argila SWy-1 é mais baixo do que nas outras argilas, devido ao seu elevado teor de ferro (3,5%) que suprime a fluorescência das moléculas de corante adsorvido sobre a superfície da argila.

Tabela 8 - Rendimentos quânticos de fluorescência da Auramina O, em solução aquosa e em suspensões de argila. ($[AuO] = 1,0 \times 10^{-5}$ M, $[argila] = 0,11$ gL⁻¹, $\lambda_{exc.} = 370$ nm)

Sistema	Φ_F
Sulfato de Quinina	0,546
Água	<0,001
SAz-1	0,015
SWy-1	0,007
Laponita RDS	0,017
Syn-1	0,016

Fonte: FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

Os rendimentos quânticos de fluorescência da Auramina O em suspensões de argila foram maiores do que o rendimento quântico da Auramina O em solução aquosa ($\Phi_F = 0,001$) (FERREIRA, BRANCO e REGO, 2004), sendo da mesma ordem de grandeza dos rendimentos quânticos encontrados para solventes viscosos tais como n-hexanol e n-heptanol ($\Phi_F = 0,014$ e $0,015$) (GAUTAM e HARRIMAN, 1994). No entanto, a interação do corante com as superfícies de argilas deixa ainda alguma mobilidade à molécula quando comparado a outros sistemas mais rígidos, tais como gel de sílica ($\Phi_F = 0,03$) e celulose microcristalina ($\Phi_F = 0,16$) (FERREIRA et al., 1992).

4.8 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

Os decaimentos de fluorescência da Auramina O medidos em diferentes argilas são apresentados na Figura 85. Os decaimentos foram obtidos 3 horas após a adição do corante na suspensão da argila.

Os estudos de fluorescência resolvido no tempo feitos em Auramina na presença das argilas Laponita RDS, Syn-1 e SAz-1 necessitaram de uma análise triexponencial. Entretanto, para a argila SWy-1 (Figura 86) um modelo monoexponencial foi suficiente. Isto é devido ao alto teor de ferro presente na argila SWy-1, que suprime a fluorescência das moléculas de corante adsorvidos sobre a superfície interna das partículas de argila.

Figura 85 - Decaimentos de fluorescência da Auramina O em diferentes argilas ($\lambda_{exc} = 400$ nm), ($\lambda_{emi} = 530$ nm)

Fonte: FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

Figura 86 - Decaimentos de fluorescência da Auramina O em SWy-1 ($\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$), ($\lambda_{emi} = 530 \text{ nm}$)

Os três tempos de decaimento da fluorescência da Auramina em argilas variam nos intervalos de 25 - 36 ps, 219-362 ps e 1300-1858 ps, respectivamente (Tabela 7). Os tempos de vida diferentes do corante podem estar associados com a existência de diferentes sítios de adsorção na superfície da argila. Os componentes de tempo de vida curtos podem ser atribuídos a espécies ligadas a superfície externa da argila, com maior mobilidade e menor interação com a superfície da argila e os componentes de tempo de vida mais longos são atribuídos a moléculas do corante que penetram na região interlamelar da argila. Por estas moléculas estarem em um espaço mais restritivo e interagirem mais fortemente com a superfície da argila, fica reduzida a via não radiativa de dissipação de energia do estado excitado das moléculas de auramina O, pela restrição dos movimentos da molécula de auramina O. A percentagem do componente de vida longa na faixa de 1300-1858 ps é muito pequena quando comparado com os dois componentes mais rápidos. O tempo de vida da Auramina em solução aquosa foi relatada por Hirose et al. (2003) em 0,2 ps.

A presença de tempos de decaimento longos é encontrada apenas quando Auramina é colocada em meios altamente viscosos ou em microambientes restritos, como descrito na interação entre o corante e a proteína álcool-desidrogenase de fígado de cavalo (GAUTAM e HARRIMAN, 1994). Os tempos de vida de fluorescência da Auramina em SAz-1, Syn-1 e Laponita RDS são comparáveis aos

tempos de vida dos derivados da auramina ligados covalentemente a polímeros (PEREIRA e GEHLEN, 2006).

A interação da Auramina O com argilas parece bloquear a conformação do corante em uma geometria que limita a rotação dos anéis dimetilanilínicos e diminui a dissipação de energia por via não emissiva. Além disso, o corante na região interlamelar diminui a capacidade de doar elétrons dos grupos amina. Estes dois efeitos são responsáveis pelos tempos longos de fluorescência da Auramina adsorvida em argila.

Tabela 9 - Tempos de vida de Fluorescência da Auramina O em diferentes suspensões de argila

Argila	a ₁ (%)	τ ₁ (ps)	a ₂ (%)	τ ₂ (ps)	a ₃ (%)	τ ₃ (ps)	χ ²
Laponita RDS	68,1	30,3	22,8	361	9,1	1530	1,106
Syn-1	86,9	24,7	10,4	297	2,8	1860	1,161
SAz-1	75,4	35,6	23,4	218	1,2	1310	1,169
SWy-1	100	40,52					1,840

Fonte: FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

4.9 Difração de Raios X

Os resultados dos estudos fotofísicos e fotoquímicos realizados neste trabalho nos leva a concluir que o corante auramina O, após ser adicionado nas suspensões aquosas de argilas, migra da superfície externa, para as regiões interlamelares das argilas.

Se o corante realmente entrar na região interlamelar das argilas, o comportamento esperado é o aumento da distância interbasal que separa as lamelas da argila (NORRISH, 1954).

Para se comprovar o aumento da distância interbasal, foi empregada a técnica de difração de raios X, utilizando-se a argila SWy – 1, pois esta argila possui uma elevada capacidade de inchamento e tem a região interlamelar mais acessível. Para estes experimentos foi empregado o método de pó, em que a argila liofilizada foi levada diretamente ao equipamento de difração de raios X. Foram utilizadas concentrações mais elevadas de corante devido à menor sensibilidade da técnica (Figura 87).

Figura 87 - Amostras de argila liofilizadas variando a concentração do corante auramina O para emprego na técnica de difração de raios X. (a) [AuO] = 0% CTC (b) [AuO] = 25% CTC. (c) [AuO] = 50% CTC. (d) [AuO] = 100% CTC

A Figura 88 mostra os resultados dos difratogramas de raios X.

Figura 88 - Difratogramas de raios X para a argila SWy – 1 com diferentes concentrações do corante auramina O. (a) [AuO] = 0% CTC (b) [AuO] = 25% CTC. (c) [AuO] = 50% CTC. (d) [AuO] = 100% CTC

O pico com ângulo de difração inferior a 10° corresponde à distância interbasal da argila (d_{001}) (NORRISH, 1954).

É possível observar que com o aumento da concentração de corante, ocorre a diminuição do ângulo de difração 2θ .

A partir da Lei de Bragg, dada pela Equação (6), observa-se que a distância interbasal d é inversamente proporcional ao ângulo de difração 2θ .

Conseqüentemente, a diminuição do ângulo de difração 2θ comprova o aumento da distância interbasal com o aumento da concentração do corante auramina O, indicando que o corante realmente fica adsorvido entre as lamelas da argila. A Tabela 10 mostra a variação da distância interbasal (d_{001}) com o aumento da concentração do corante auramina O.

Tabela 10 - Variação da distância interbasal (d_{001}) da argila SWy – 1 com o aumento da concentração do corante auramina O

Amostra	Distância interbasal(d_{001}) (Å)
AuO 0% CTC	11,27
AuO 25% CTC	14,78
AuO 50% CTC	15,38
AuO 100% CTC	19,8

A distância interbasal da argila variou de 11,27 Å para a amostra de SWy-1 na ausência de corante até 19,8 Å para a amostra de SWy–1 contendo auramina O com concentração de 100% da CTC.

A técnica de difração de raios X não nos permite dizer, entretanto, se o corante é adsorvido a partir da migração da superfície externa para região interlamelar, quando em suspensão aquosa ou pelo processo de interação interpartículas durante a secagem da argila.

5 CONCLUSÕES

Quando o corante é adicionado à suspensão aquosa da argila, o processo inicial corresponde a uma adsorção rápida na superfície externa das partículas de argila.

Em períodos de tempo mais longos, as moléculas de corante migram para a região interlamelar da argila. Quando duas, ou mais, moléculas de corante são adsorvidas na mesma camada interlamelar, as interações intermoleculares (por exemplo, interações eletrostáticas e interações hidrofóbicas) entre elas resultarão na agregação do corante.

Nas argilas de menor densidade de carga como as argilas SWy-1 (76,4 meq/100g) e Laponita RDS (73,3 meq/100g), após longos períodos de interação corante/argila, o corante reduz a repulsão entre as partículas de argila, favorecendo interações interpartículas de argila. A auramina O migra para os espaços interpartículas.

Nas argilas de maior densidade de carga como as argilas SAz-1 (120 meq/100g) e Syn-1 (140 meq/100g), após longos períodos de interação corante/argila, ocorre a migração das moléculas de corante para região interlamelar e a formação de agregados tipo H na região interlamelar, reduzindo a intensidade de fluorescência da auramina O.

A espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo apresentou decaimentos multiexponencial com componentes nas faixas de 25-35, 220-360 e 1300-1900 ps. A presença de sítios de adsorção diferentes sobre a superfície da argila pode estar associada a diferentes tempos de vida do corante. Os componentes de vida curta podem ser atribuídos às espécies ligados a superfície externa da argila e os componentes de tempo de vida mais longo são atribuídos a moléculas do corante em espaços interlamelares que interagem fortemente com a argila.

A interação da auramina O com as argilas parecem bloquear a conformação do corante em uma geometria que limita a dissipação de energia do estado excitado do corante através de processo não emissivo. Isto diminui a taxa de conversão interna e, conseqüentemente, aumenta a intensidade de emissão.

6 REFERÊNCIAS

AL-KADY, A. S.; GABER, M.; HUSSEIN, M. M.; EL-ZEINY, M. E. Structural and fluorescence quenching characterization of hematite nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 83, p. 398-405, 2011.

BATISTA, T. **Estudo das interações do corante catiônico azul de metileno e partículas de argilas em suspensão aquosa: processos de migração entre partículas**. 2006. 140 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

BERGMAN, K.; O'KONSKI, C.T. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, p. 2169-2173, 1963.

BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Orléans: Elsevier, 2006. v. 1.

BORGES, F.S. **Elementos de cristalografia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980. p. 624.

BRAUD, C. The interaction of auramine o with some synthetic polycarboxylic acids. **European Polymer Journal**, v. 13, p. 897-901, 1977.

BRINDLEY, G. W.; THOMPSON, T. D. Methylene blue adsorption by montmorillonites. Determinations of surface areas and exchange capacities with Different Initial cation saturations (clay-organic studies XIX). **Israel Journal of Chemistry**, v. 8, p. 409-415, 1970.

BODENHEIMER, W.; HELLER, L. Sorption of methylene blue by montmorillonite saturated with different cations. **Israel Journal of Chemistry**, v. 6, p. 307-314, 1968.

BORISOVER, M.; GRABER, E. R.; BERCOVICH, F.; GERSTL, Z. Suitability of dye - clay complexes for removal of non - ionic organic compounds from aqueous solutions. **Chemosphere**, v.44, p.1033-1040, 2001.

BUJDÁK, J.; KOMADEL, P. Interactions of methylene blue with reduced-charge montmorillonite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 9065-9068, 1997.

BUJDÁK, J.; JANEK, M.; MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Influence of the layer charge density of smectites on the Interactions with methylene blue. **Journal of Chemical Society - Faraday Transactions**, v. 94, p. 3487-3492, 1998.

BUJDÁK, J.; JANEK, M.; MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Methylene blue interactions with reduced-charge smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 244-254, 2001.

BUJDÁK, J.; IYI, N.; FUJITA, T. The aggregation of methylene blue on montmorillonite dispersions. **Clay Minerals**, v. 37, p. 121-133, 2002a.

BUJDÁK, J.; IYI, N. Visible spectroscopy of cationic dyes in dispersions with reduced-charge montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, p. 446-454, 2002b.

BUJDÁK, J.; IYI, N. Optical properties of molecular aggregates of oxazine dyes in dispersions of clay minerals. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, p. 157-165, 2009.

BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, p. 58-73, 2006.

BUJDÁK, J.; CZÍMEROVÁ, A.; IYI, N. Structure of cationic dyes assemblies intercalated in the films of montmorillonite. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 793-799, 2008.

CARDOSO, M. **Determinação do ponto de saturação de argilas através da fluorescência de corantes catiônicos**. 1995. 96 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

CAVALHEIRO, 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.

CENENS, J.; SCHOONHEYDT, R. A. Visible spectroscopy of methylene-blue on Hectorite, Laponite-B and Barassym in aqueous suspension. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, p. 214-224, 1988.

CENENS, J.; SCHOONHEYDT, R. A., DE SCHRYVER, F. C. Probing the surface of clays in aqueous suspension by fluorescence spectroscopy of proflavine. **ACS Symposium Series** (Spectroscopy characterization of minerals and their surfaces), v. 415, p. 378-395, 1989.

CHAKRABORTY, S.; DEBNATH, P.; DEY, D.; BHATTACHARJEE, D.; HUSSAIN, S. A. Formation of fluorescent H-aggregates of a cyanine dye in ultrathin film and its effect on energy transfer. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 293, p. 57-64, 2014.

CHANGENET, P.; ZHANG, H.; MEER M. J. V.; GLASBEECK, M.; PLAZA, P.; MARTIN, M. M. Ultrafast twisting dynamics of photoexcited auramine in solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 6716-6721, 1998.

CIONE, A. P. P. **Estudo das interações entre corantes catiônicos com partículas de argila em suspensão aquosa: formação de agregados mistos**. 1995. 121f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

CIONE, A. P. P. **Fotoquímica e fotofísica de moléculas orgânicas em argilas**. 2000. 121f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

CIONE, A. P. P.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G. The heavy-atom effect on the photophysics of aromatic hydrocarbons in the presence of solid clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 539-543, 2001.

CIONE, A. P.; NEUMANN, M. G.; GESSNER, F. Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays. Mixed dye aggregates on SWy-1 and Laponite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, p. 106-112, 1998.

CIONE, A. P. P.; SCHIMITT, 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. 205-209, 2000.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p.146-152, 2007.

CONSTANZO, P. M.; GUGGENHEIM, S. Baseline studies of the clay minerals society source clays. **Clays and Clay Minerals**, v.49, p. 371-452, 2001.

COZENS, F. L.; GESSNER, F.; SCAIANO, J. C. Spontaneous carbocation generation on clays. **Langmuir**, v. 9, p. 874-876, 1993.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2. ed. Reading: Addison-Wesley, 1978. p. 520.

CZÍMEROVÁ, A. BUJDÁK, J.; GÁPLOVSKÝ, A. The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 243, p. 89-96, 2004.

DAVYDOV, A. C. **Theory of molecular excitons**. New York: McGraw-Hill, 1962. p. 174

DREGER, Z. A.; YANG, G.; WHITE, J. O.; LI, Y.; DRICKAMER, H. G. High-Pressure effect on one- and two-photon-excited fluorescence of organic molecules in solid polymers. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, p. 9511-9519, 1997.

DUXBURY, D. F. The photochemistry and photophysics of triphenylmethane dyes in solid and liquid media. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 381-433, 1993.

ESPOSITO, A.; RACCURT, O.; CHARMEAU, J.-Y.; DUCHET-RUMEAU, J. Functionalization of cloisite 30B with fluorescent dyes. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 525-532, 2010.

ESTÉVEZ, M. J. T.; ARBELOA, F. L.; ARBELOA, T. L.; ARBELOA, I. L. On the monomeric and dimeric states of rhodamine 6G adsorbed on laponite B surfaces. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 162, p. 412-417, 1994.

ESTÉVEZ, M. J. T.; ARBELOA, F. L.; ARBELOA, T. L.; ARBELOA, I. L. Absorption and fluorescence properties of rhodamine 6G adsorbed on aqueous suspensions of wyoming montmorillonite. **Langmuir**, v. 9, p. 3629, 1993.

FERREIRA, A. J. **Estudo das interações entre surfactantes e partículas de argila em suspensão utilizando corantes catiônicos**. 1998. 118 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

FERREIRA, L. F. V.; FREIXO, M. R.; GARCIA, A. R.; WILKINSON, F. Photochemistry on surfaces: fluorescence emission quantum yield evaluation of dyes adsorbed on microcrystalline cellulose. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, p. 15-22, 1992.

FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

FURUI, G.; ITO, K.; TSUYUMOTO, I.; HARATA, A.; SAWADA, T. Molecular dynamics of auramine O in low-viscosity solutions as investigated by an ultrafast lensing effect. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, p. 7575-7579, 1999.

GAUTAM, P.; HARRIMAN, A. Internal rotation in auramine O. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 90, p. 697-701, 1994.

GEHLEN, M. H.; PEREIRA, R. V.; GALLAS, M. R.; COSTA, T. M. H.; STEFANI, V. Time-resolved fluorescence spectroscopy of cationic dyes incorporated in silica matrix by high pressure compaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, p. 147-151, 2006.

GEHLEN, M. H.; SCHRYVER, F. C. Time-resolved fluorescence quenching in micellar assemblies. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 199-221, 1993.

GEHLEN, M. H. **Cinética de supressão de fluorescência em sistemas micelares na presença de migração de sonda**. 1993. 119 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química e Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

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 montmorillonite and hectorite. **Langmuir**, v. 10, p. 3749-3753, 1994.

GIESEKING, J. E.; JENNY, H. Behavior of polyvalent cations in base exchange. **Soil Science**, v. 42, p. 273-280, 1936.

GOLDACRE, R. J.; PHILLIPS, J. N. The ionization of basic triphenylmethane dyes. **Journal of Chemical Society**, p.1724-1732, 1949.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Kaloust Gulbenkian, 1988. p. 1-20.

GOES, M.; VERHOEVEN, J. W.; HOFSTRAAT, H.; BRUNNER, K. OLED and PLED devices employing electrogenerated, intramolecular charge-transfer fluorescence. **A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 4, p. 349-358, 2003.

GRABOWSKI, Z. R.; ROTKIEWICZ, K.; RETTIG, W. Structural changes accompanying Intramolecular electron transfer: Focus on twisted Intramolecular charge-transfer states and structures. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 3988-4031, 2003.

GRIM, R. E.; ALLAWAY, W. H.; CUTHBERT, F. L. Reaction of different clay minerals with some organic cations. **Journal of Ceramic Society**, v.30, p.137-142, 1947.

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W. Methylene blue by clay minerals. determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). **Clays and Clay Minerals**, v. 18, p. 203-212, 1970.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and Physics**. 85th Edition. Boca Raton: CRC, 2004. p. 2656.

HENDRICKS, S. B. Base exchange of the clay mineral montmorillonites for organic cations and its dependence upon adsorption due to Van der Waals forces. **Journal of Physical Colloid Chemistry**, v. 45, p. 65-81, 1941.

HIROSE, Y.; YUI, H.; FUJINAMI, M.; SAWADA, T. Ultrafast dynamics of aqueous solutions in size-controlled reverse micelles. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, p. 898-900, 2003.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman Companhia, 2009. 1056 p.

HOLMES, W. C.; DARLING, J. F. The hydrolysis of auramine. **Journal of Chemical Society**, v. 46, p. 2343-2348, 1924.

JOSEPH, L. K.; SANJAY, G.; SUJA, H.; SUGUNAN, S.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Thermal characterization of dye-intercalated K-10 montmorillonite ceramics using photoacoustic technique. **Philosophical Magazine**, v. 89, p. 895-905, 2009.

JACOBS, K. Y.; SCHOONHEYDT, R. A. Spectroscopy of methylene blue–smectite suspensions. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 220, p. 103, 1999.

JACOBS, K. Y.; SCHOONHEYDT, R. A. Time dependence of the spectra of methylene blue–clay mineral suspensions. **Langmuir**, v. 17, p. 5150, 2001.

JELLEY, E. E. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. **Nature**, v. 138, p. 1009-1010, 1936.

KASHA, M.; RAWLS, H. R.; ASHRAF, M. E.-B. The exciton model in molecular spectroscopy. **Pure Applied Chemistry**, v. 11, p. 371-392, 1965.

KHAR, G.; MADSEN, F. T. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, Illite and kaolinite by methylene by adsorption. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 327-336, 1995.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures**: for polycrystalline and amorphous materials. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1954.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2^a ed. New York: Kluwer Academic / Plenum, 1999. p. 698.

LABBÉ, P.; REVERDY, G. Adsorption characteristics of polycyclic aromatics-compounds on clay-pyrene as a photophysical probe on Laponite. **Langmuir**, v. 4, p. 419-425, 1988.

LIOU, Y. W.; WANG, C. M. Reusable photographic films based on iron – containing clay minerals. **Chemical Communications**, v.1, p. 27-28, 2000.

LU, L.; JONES, R. M.; MCBRANCH, D.; WHITTEN, D. Surface- enhanced superquenching of cyanine dyes as J-aggregates on laponite clay nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, p.7706-7713, 2002.

LUNA, F. J. ; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas: uma introdução. **Química Nova**, v. 22, p. 104 -109, 1999.

MORAES, M. E. **Estudo da influência do cátion interlamelar nas interações corante-argila**. 2001. 170 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto de Química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; KUMAR, V. A.; MISHRA, I. M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 278, p. 175-187, 2006.

MANCIULEA, A.; BAKER, A.; LEAD, J. R. A fluorescence quenching study of the interaction of Suwannee River fulvic acid with iron oxide nanoparticles. **Chemosphere**, v. 76, p. 1023-1027, 2009.

MARTIN, M. M.; PLAZA, P.; CHANGENET, P.; MEYER, Y. H. Investigation of excited-state charge transfer with structural change in compounds containing anilino subunits by subpicosecond spectroscopy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 105, p. 197-204, 1997.

MELLO, A. J.; CRYSTALL, B.; RUMBLES, G. Evanescent wave spectroscopic studies of surface enhanced fluorescence quantum efficiencies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 169, p. 161-167, 1995.

MISHRA, A.; BEHERA, R. K.; BEHERA P. K.; MISHRA, B. K.; BEHERA, G. Cyanines during the 1990s: A Review. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 1973-2011, 2000.

MIYAGISHI, S.; ASAKAWA, T.; NISHIDA, M. Influence of external environment on microviscosity in micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 115, n. 1, p. 199-205, 1987.

MIYAGASHI, S.; AKASOHU, W.; HASHIMOTO, T.; ASAKAWA, T. Effect of NaCl on aggregation number, microviscosity, and CMC of N – dodecanoyl amino acid surfactant micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 184, p. 527-534, 1996.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. New York: Oxford University, 1989. p. 332.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JUNIOR, R. C. **X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. New York: Oxford University, 1997. p. 378.

MWALUPINDI, A. G.; RIDEAU, A.; AGBARIA, R. A.; WARNER, I. M. Influence of organized media on the absorption and fluorescence spectra of Auramine-O dye. **Talanta**, v. 41, p. 599-609, 1994.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SORTORI, A.; SCHIMTT, C. C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, p. 818-824, 2000.

NEUMANN, M. G.; F. GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; SARTORI, R. Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in aqueous suspension. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 255, p. 254-259, 2002.

NEUMANN, 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 Interface Science**, v. 177, p. 495-501, 1996.

NEUMANN, G. M.; SCHIMITT, C. C.; GESSNER, F. Adsorption of dyes on clay surfaces. In: HUBBARD, A. T. (Ed.). **Encyclopedia of surface and colloid science**. New York: Marcel Dekker, 2004. v. 1.

NORRISH, K. The swelling of montmorillonite. **Discussions of Faraday Society**, v. 8. p. 120-145, 1954.

OGAWA, M.; KURODA, K. Photofunctions of intercalation compounds. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 399-438, 1995.

OHNO, T.; OSIF, T. L.; LICHTIN, N. N. A previously unreported intense absorption band and the pKa of protonated triplet methylene blue. **Photochemistry and Photobiology**, v. 30, p. 541-546, 1979.

ONO, S. S.; YAO, H.; MATSUOKA, O.; KAWABATA, R.; KITAMURA, N.; YAMAMOTO, S. Anisotropic growth of J aggregates of pseudoisocyanine dye at a mica/solution interface revealed by AFM and polarization absorption measurements. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 6909-6921, 1999.

OSTER, G.; NISHIJIMA, Y. Fluorescence and internal rotation: their dependence on viscosity of the medium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, p. 1581-1584, 1956.

PEREIRA, R. V.; GEHLEN, M. H. Spectroscopy of auramine fluorescent probes free and bound to poly (methacrylic acid). **The Journal of Physcal Chemistry B**, v. 110, p. 6537-6542, 2006.

PEREIRA, R. V. **Transferência de carga e ligação de hidrogênio intramolecular em derivados de 9-aminoacridina**. 2006. 102 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

PLESH, P. H.; ROBERTSON, R. H. S. Adsorption on to ionogenic surfaces. **Nature**, v. 161, p. 1020-1021, 1948.

POLI, A. L.; BATISTA, T.; SCHMITT, C. C.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G. Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 325, p. 386-390, 2008.

QUITES, F. J.; GERMINO, J. C.; ATVARIS, T. D. Z. Improvement in the emission properties of a luminescent anionic dye intercalated between the lamellae of zinc hydroxide-layered. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 459, p. 194-201, 2014.

RABEK, J. F. **Experimental methods in photochemistry and photophysics**. Chichester, New York: John Wiley, 1982. p. 1098.

RYTWO, G.; SERBAN, C.; NIR, S.; MARGULIES, L. Use of methylene blue and crystal violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 39, p. 551-555, 1991.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of photochemistry**. New Delhi: Wiley Eastern, 1978. 371 p.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. v. 1.

SCHEIBE, G.; KANDLER, L. ECKER, H. Polymerisation und polymere adsorption als ursache neuartiger absorptionsbanden von organischen farbstoffen. **Naturwissenschaften**, v. 25, p. 75, 1937.

SCHMITT, C. C. C. **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.

SCHOONHEYDT, R. A. Functional hybrid clay mineral films. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 9-21, 2014.

SCHOONHEYDT, R. A.; HEUGHEBAERT, L. Clay adsorbe dyes – methylene blue on Laponite. **Clay Minerals**, v. 27, p. 91-100, 1992.

SCHUBERT, M.; LEVINE, A. Qualitative theory of metachromasy in solution. **Journal of American Chemical Society**, v. 16, p. 4197-4201, 1955.

SHICHI, T.; TAKAGI, K. Clay minerals as photochemical reaction fields. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 113-130, 2000.

SOLIN, S. A. Clays and clay intercalation compounds: Properties and physical phenomena. **Annual Review of Material Science**, v.27, p. 89-115, 1997.

STUL, M.; UYTTERHOEVEN, J. B. Interlamellar sorption of ethanol on montmorillonites with different layer charges. **Journal of Chemical Society - Faraday Transactions**, v. 71, p. 1396-1401, 1975.

SUTTON, R.; SPOSITO, G. Animated molecular dynamics simulations of hydrated cesium-smectite interlayers. **Geochemistry Transactions**, v. 3, p. 73-80, 2002.

TATSUMISAGO, M.; SAKAI, Y.; TAKASHIMA, H.; MINAMI, T. Variation of microenvironment around auramine O molecules doped in silica prepared from tetramethoxysilane. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 10, p. 13-17, 1997.

THOMAS, J. K. Physical aspects of photochemistry and radiation chemistry of molecules adsorbed on SiO₂, γ-Al₂O₃, zeolites, and clays. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 301-320, 1993.

TRUANT, A. L.; CONARON, J.; MOGHADDAS, J. Effect of pre-stain viability on the acid-fast staining characteristics of *Mycobacterium* species. **Diagnostic Microbiology and Infectious Disease**, v. 39, p. 121-123, 2001.

VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C. Photophysics of auramine O adsorbed on solid clays. **Journal of Luminescence**, v. 161, p. 209-213, 2015.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular fluorescence: Principles and Applications**. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 2012. p. 592.

VAN DE UN, A.; CHUQUIYAURI, R.; TORREA, G.; AGAPITO, J.; VERDONCK, K.; GOTUZZO, E. Yield of fluorescence microscopy versus culture for tuberculosis at a middle-income country referral hospital. **Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 102, p. 564-569, 2008.

VAN DUFFEL, B.; VERBIEST, T.; VAN ELSHOCHT, S.; PERSOONS, A.; DE SCHRYVER, F. C.; SCHOONHEYDT, R. A. Fuzzy assembly and second harmonic generation of clay/ polymeric/ dye monolayer films. **Langmuir**, v.17, p.1243-1249, 2001.

VAN OLPEHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1997. p. 10-20.

VAN OLPHEN, H.; FRIPIAT, J. J. **Data handbook for clays minerals and other non-metallic minerals**. Oxford: Pergamon, 1979. 346 p.

VENANCIO, T. **Estudo das interações entre corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão aquosa: aplicação na determinação de propriedades de argila**. 2002. 90 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

WEERS, J. G.; MAKI, A. H. Triplet – singlet energy transfer in the complex of auramine O with Horse Liver Alcohol Dehydrogenase. **Biochemistry**, v. 25, p. 2897-2904, 1986.

YARIV, S.; GOSH, D. K.; HEPLER, L. G. Metachromasy in clay-mineral systems: adsorption of cationic dyes crystal violet and ethyl violet by kaolinite from aqueous and organic solutions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, p. 1201-1207, 1991.

YARIV, S.; NASSER, A.; BAR-ON, P. Metachromasy in clay minerals. Spectroscopic study of the adsorption of crystal violet by laponite. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 86, p. 1593-1598, 1990.

YARIV, S.; LURIE, D. Turbidity of suspension of cooper montmorillonite treated with methylene-blue. **Israel Journal of Chemistry**, v. 9, p. 553-560, 1971a.

YARIV, S.; LURIE, D. Metachromasy in clay minerals, 1. Sorption of methylene blue by montmorillonite. **Israel Journal of Chemistry**, v. 9, p. 537-552, 1971b.

ZHAI, D.; XU, W.; ZHANG, L.; CHANG, Y. T. The role of "disaggregation" in optical probe development. **Chemical Society Reviews**, v. 287, p. 157-165.

ZHANG, Y.; AGBARIA, R. A.; WARNER, I. M. Complexation studies of water-soluble calixarenes and auramine O dye. **Supramolecular Chemistry**, v. 8, p. 309-318, 1997.

ZSILA, F.; MATSUNAGA, H.; BIKÁDI, Z.; HAGINAKA, J. Multiple ligand-binding properties of the lipocalin member chicken α 1-acid glycoprotein studied by circular dichroism and electronic absorption spectroscopy: The essential role of the conserved tryptophan residue. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1760, p. 1248-1273, 2006.

APÊNDICE

O corante Auramina O foi analisado em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência da marca Waters®, modelo Alliance 2695, acoplados a dois detectores: um espectrofotométrico UV-Visível, marca Waters®, modelo 2996 de arranjo de fotodiodos (“Photodiode Array Detector”) e um espectrômetro de massas, marca Waters®, modelo ZQ 2000. Foi utilizada uma coluna de fase reversa C₁₈ da marca Phenomenex, Synergi 4 µ Fusion - RP 80, 25 x 4,60 mm, com fluxo de 1 ml/min e foi utilizado como fase móvel uma mistura de solventes MeOH/H₂O 7:3. Nas Figuras de 1 a 6 abaixo estão apresentados os cromatogramas de UV e de MS do corante Auramina O.

Figura 1 - Cromatograma do corante Auramina O com detecção por arranjo de fotodiodos (PDA)

Figura 2 - Cromatograma do corante Auramina O com detecção por espectrometria de massas (MS)

Figura 3 - Espectro de massas do corante Auramina O, pico 1, [MS (ESI +), voltagem do cone = 30 V]

Figura 4 - Espectro de massas do corante Auramina O, pico 2, [MS (ESI +), voltagem do cone = 30 V]

Figura 5 - Espectro de massas do corante Auramina O, pico 3, [MS (ESI +), voltagem do cone = 30 V]

Figura 6 - Espectro de massas do corante Auramina O, pico 4, [MS (ESI +), voltagem do cone = 30 V]

A análise dos cromatogramas mostrou um pico majoritário com tempo de retenção (t_r) no cromatograma de UV igual a 3,5 minutos (pico 1) referente a auramina O. Os cromatogramas também mostraram 2 picos minoritários de baixa intensidade. O espectro de massas do pico 1 mostra o íon pseudomolecular ($[M + H]^+$) igual a 268,4, que é a massa da molécula de auramina protonada (m/z 267,4) + 1 hidrogênio ($H = 1$), proveniente da reação de protonação que ocorre na fonte de ionização por eletrospray dentro do espectrômetro de massas. Observa-se também, um íon de m/z 254,4 referente possivelmente ao fragmento molecular contendo a auramina O menos um grupo metila.

Nos espectros de massa dos 4 picos cromatográficos da auramina O, foi possível observar impurezas com m/z superior a 400, porém em quantidades muito pequenas. Os espectros de absorção destas impurezas apresentaram valores de absorbância abaixo do limite de detecção do equipamento e os espectros de emissão de fluorescência, não detectaram fluorescência por parte das impurezas na concentração em que elas estão presentes.

O corante auramina O apresenta rendimento quântico de fluorescência muito baixo em solução aquosa e nestas condições seria fácil observar a presença de contaminantes fluorescentes, porém, não foi observada nenhuma substância fluorescente entre as impurezas, interferindo nos espectros de emissão da auramina O.