

Miguel G. Neumann*, Fergus Gessner, Ana P. P. Cione, Rogério A. Sartori, Carla C. Schmitt Cavalheiro
Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 18/11/99; aceito em 16/3/00

INTERACTION BETWEEN DYES AND CLAYS IN AQUEOUS SUSPENSION. Adsorption of cationic dyes on clays can be used as a model for the interactions between organic compounds and these minerals. Cationic dyes like methylene blue are used to study these interactions because of the spectroscopic changes observed when their molecules are adsorbed on clay surfaces. Depending on the structure and layer charge of the clay particles several processes may occur, like adsorption of dye monomers and aggregates on the external and internal surfaces of the clay tactoids, migration towards internal surfaces, protonation, etc. Under certain conditions the deaggregation-aggregation of the clay particles are accelerated trapping dye species during these processes. A general scheme is proposed for the processes occurring between clays and dyes in aqueous suspensions, which can be used to explain the behaviour of specific systems.

Keywords: cationic dyes; clays; clay-dye interactions.

As interações de compostos orgânicos com argilas tem sido objeto de numerosas revisões da literatura^{1,2}. O interesse nestes processos se direciona principalmente para o comportamento de herbicidas catiônicos³, fotoestabilização de complexos pesticidas-argilas⁴, moléculas de corantes orgânicos^{5,6} e modificação hidrofóbica das superfícies de argilas.⁷ Por outro lado, as argilas podem servir como suportes e/ou catalisadores para vários tipos de reações e fotorreações. Cátions orgânicos participam de equilíbrio de troca iônica com a superfície das argilas, além de serem altamente seletivos, como mostram alguns estudos de adsorção competitiva⁶.

A utilização de corantes como sondas é bastante interessante, já que são rapidamente adsorvidos pelas argilas e as diferentes espécies formadas após a adsorção são facilmente detectadas por técnicas espectroscópicas clássicas, como UV-VIS e fluorescência. A partir do conhecimento da espécie do corante formada durante o processo de adsorção, pode-se caracterizar os diferentes microambientes (sítios de adsorção) presentes em cada tipo de argilas. O conhecimento das características desses sítios tem grande importância, por exemplo, quando se deseja descrever a reatividade de algumas macromoléculas biológicas, como enzimas e proteínas, encontradas nos solos⁸, a ação de pesticidas e herbicidas^{3,4}, e em geral todos os processos envolvendo solos. A mesma metodologia descrita, empregando corantes como sondas, é também aplicada ao uso de sistemas similares como zeolitas e silicatos⁹.

ARGILAS¹⁰⁻¹²

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro) e oxigênio e hidroxilas (Figura 1).¹¹

Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for

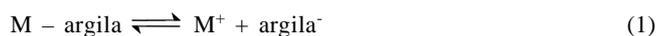
divalente (como, p.ex., Mg^{+2}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes (Al^{+3}), onde só 2/3 dos sítios estão ocupados, se tem argilas do tipo dioctaédrico.

A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que em um argilomineral do tipo 2:1 existem duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna. Na Figura 1b está ilustrado o modelo estrutural para argilas 2:1. A sobreposição de camadas (também chamadas de *lamelas*) ao longo do eixo c, forma partículas chamadas de tactóides. A distância d_{001} é chamada distância interlamelar ou distância interplanar basal e também é utilizada para classificar as diferentes argilas.

As substituições de átomos de Si^{+4} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{+3} , ou de átomos de Al^{+3} por Mg^{+2} nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, já que não causam distorção na estrutura da lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. Estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas das propriedades interessantes das argilas. O excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, sendo que a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material, é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC). A mesma propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica. A CTC das argilas do tipo montmorilonitas e hectoritas está entre 40 e 150 meq/100g de argila.¹⁰⁻¹² Algumas propriedades das argilas mais usadas neste tipo de estudos estão listadas na Tabela 1.

Outra característica importante das argilas está relacionada ao processo pelo qual a distância interplanar basal (d_{001}) se expande além do seu limite original (em torno de 9,5 Å), como resultado da adsorção de moléculas de água nos espaços interlamelares, podendo atingir até 40 Å no caso das esmectitas.¹³

Este processo é chamado inchamento (swelling). O inchamento é devido ao equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas que ocorre quando a argila é dispersa em água.¹²



*e-mail: neumann@iqsc.sc.usp.br
http://www.iqsc.sc.usp.br/fotoquimica

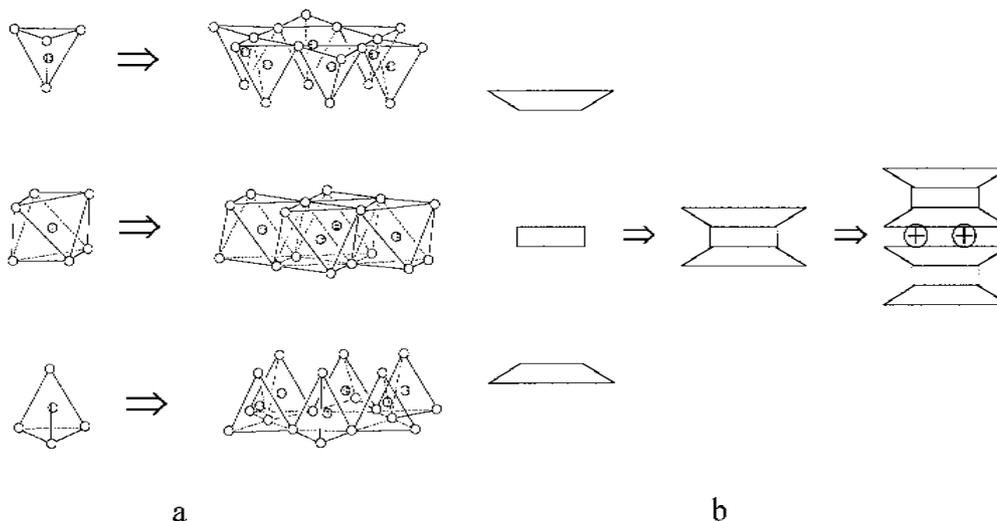


Figura 1. a) tetraedros de silício/oxigênio formando as folhas tetraédricas e os octaedros de alumínio/oxigênio formando as folhas octaédricas; b) idealização das folhas tetraédricas e octaédrica formando uma camada de uma argila do tipo 2:1. A sobreposição de camadas com cátions interlamelares compensadores de carga, forma os chamados “tactóides”.

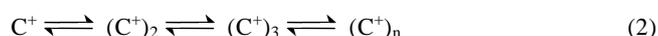
Tabela 1. Propriedades de algumas argilas^{12,48}.

Argilas	SWy-1	SHCa-1	STx-1	Syn-1	Laponita RD
Tipo	montmor. natural	hectorita natural	montmor. natural	montmor. sintética	hectorita sintética
Origem	Wyoming U.S.A.	Califórnia, U.S.A.	Texas, U.S.A.	-	Laporte Inds.
CTC (meq/100g)	76,4	43,9	84,4	70,0-140,0	73,3
Área (m ² /g)	31,82	63,19	83,7	133,6	360
% SiO ₂	62,9	34,07	70,1	49,7	66,03
% Al ₂ O ₃	19,6	0,69	16,0	38,2	0,30
% MgO	3,05	15,3	3,69	0,014	29,03
% Fe ₂ O ₃	3,35	0,02	0,65	0,023	0,06
% FeO	0,32	0,25	0,15	-	-
% CaO	1,68	23,4	1,59	-	0,34

Quanto maior for a ionização da argila, maior será a carga negativa livre das partículas em suspensão e conseqüentemente maior será a repulsão entre elas. Essa repulsão evita a aproximação e aglomeração das partículas (floculação ou coagulação). Além das forças repulsivas, as partículas também estão sujeitas a forças atrativas (de van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas). Elas são mais intensas quando as partículas estão muito próximas umas das outras, como é o caso de suspensões muito concentradas, e diminuem com o aumento da distância. Quando os sistemas apresentam forças repulsivas fracas, menores que as forças atrativas, a argila flocula. Por outro lado, quando as forças de repulsão entre as partículas são elevadas a argila permanece desfloculada.

CORANTES CATIÔNICOS EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

Os espectros UV-VIS de soluções aquosas homogêneas de corantes básicos ou catiônicos, apresentam características fortemente dependentes da concentração. Essas variações são atribuídas à formação de agregados^{14,15}, de acordo com



onde C⁺ representa a molécula de um corante catiônico, (C⁺)₂ e (C⁺)₃ são dímeros e trímeros e (C⁺)_n representa agregados maiores do corante. As constantes de equilíbrio de dimerização

podem chegar a ser da ordem de até 10⁴, o que faz com que muitos corantes apresentem o equilíbrio deslocado no sentido da formação de agregados, mesmo em baixas concentrações (em torno de 10⁻⁴ mol.L⁻¹)¹⁶. As constantes de agregação dependem do solvente, da temperatura e da força iônica do meio¹⁷.

Os espectros eletrônicos destes agregados são diferentes dos dos corantes na forma monomérica. As interações entre as moléculas do corante geram níveis eletrônicos com energias diferentes. As regras de transição entre esses novos níveis resulta em modificações nos espectros de absorção, com o aparecimento de novas bandas em comprimentos de onda diferentes. Dependendo da geometria dos agregados são permitidas transições com energias maiores ou menores que as transições presentes no corante na forma monomérica. Este fenômeno, chamado de metacromasia, está ilustrado na Figura 2 que mostra os espectros em solução aquosa homogênea do corante azul de metileno (AM) em três concentrações diferentes. Para a solução mais diluída, observa-se somente uma banda com comprimento de onda máximo em torno de 670 nm, que corresponde aos monômeros de AM. A medida em que a concentração aumenta, há uma diminuição na intensidade de absorção no comprimento de onda correspondente aos monômeros acompanhada de um gradativo aparecimento de uma nova banda em 605 nm, atribuída aos dímeros do corante (Esta absorção não deve ser confundida com o ombro em 610 nm que corresponde a uma transição vibrônica característica do corante). A concentrações ainda maiores, é possível observar outras bandas em

torno de 580 nm que são atribuídas a trimeros e agregados maiores¹⁵. Comportamento similar é observado para praticamente todos os corantes similares ao azul de metileno, tais como tionina, safranina, vermelho neutro, laranja de acridina, etc. (Figura 3)

A agregação de corantes iônicos não pode ser atribuída a um tipo específico de interação. Existe a contribuição de efeitos devidos a forças do tipo van der Waals¹⁵, ligações de hidrogênio intermoleculares e interações de elétrons π ¹⁵⁻¹⁷, sendo na maioria das vezes difícil avaliar a contribuição individual de cada uma dessas interações.

Os espectros eletrônicos dos corantes catiônicos em solução aquosa ácida mudam devido à protonação. O AM em solução ácida apresenta uma banda de absorção intensa na região de 765 nm referente ao monômero protonado acompanhada de outra banda de menor intensidade por volta de 680 nm.¹⁸

CORANTES EM MEIOS MICRO-HETEROGÊNEOS

Na literatura são encontrados diversos estudos envolvendo interações de corantes em sistemas micro-heterogêneos, tais como soluções contendo polieletrólitos^{19,20}, ácidos nucleicos²¹, membranas lipídicas²², e suspensões de argilas²³⁻³⁵. Estes sistemas heterogêneos, agem como uma matriz de cargas que

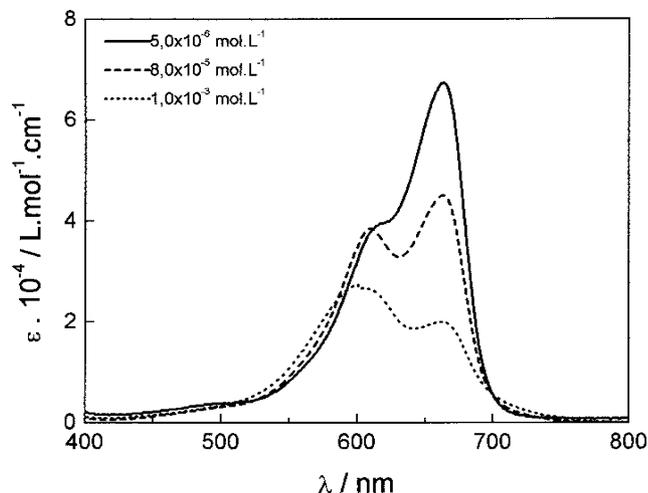
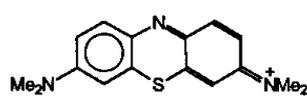
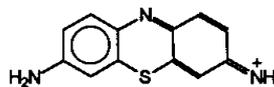


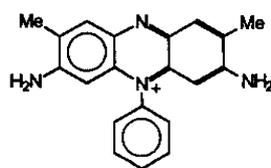
Figura 2. Espectros de absorção de Azul de Metileno em água. [AM] $5,0 \times 10^{-6}$; $8,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹



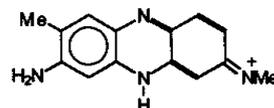
AZUL DE METILENO



TIONINA



SAFRANINA



VERMELHO NEUTRO

Figura 3. Estruturas de alguns corantes catiônicos

induz o ordenamento das moléculas de corante, reproduzindo interações do mesmo tipo que as observadas em soluções homogêneas mais concentradas. Assim, mesmo em concentrações bastante diluídas observa-se a formação de agregados do corante.

Os efeitos das interações entre corantes e as superfícies de sistemas micro-heterogêneos, em especial em argilas, são de bastante importância já que esses compostos, notadamente o azul de metileno, são amplamente usados para determinar as superfícies específicas dos sólidos³⁶⁻³⁸. Em geral, os resultados obtidos dessas determinações não são muito precisos devido a que não são levados em conta os fenômenos de agregação induzida, nem as evoluções temporais dos processos de adsorção.

INFLUÊNCIA DAS ARGILAS NOS PROCESSOS DE AGREGAÇÃO DE CORANTES

A maioria dos estudos envolvendo corantes e argilas são realizados em suspensão aquosa. Um número significativo desses trabalhos visa elucidar as variações espectrais do corante quando adsorvido em soluções contendo argilas. Existem ainda estudos que procuram determinar propriedades específicas, tais como a capacidade de troca catiônica (CTC) e a área superficial das argilas. Estes estudos se baseiam principalmente em medidas espectrofotométricas, embora medidas de emissão de fluorescência dos corantes também tenham sido utilizadas.³⁶⁻³⁸

Mais recentemente encontrou-se que as propriedades espectrofotométricas dos sistemas contendo argilas e corantes catiônicos mudam significativamente com o tempo.^{36,39-45} Estas variações, que dependem das propriedades específicas de cada corante e do tipo de argila em suspensão, tem sido interpretadas em termos dos processos de adsorção e as evoluções das moléculas dos corantes nos diferentes sítios das argilas.

Um dos corantes mais utilizados neste tipo de estudos é o azul de metileno, devido a que as bandas de absorção das diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em regiões distintas do espectro. Argilas de vários tipos como as montmorilonitas e hectoritas também têm sido utilizadas pois possuem características bastante interessantes como diferentes tamanhos de partícula, diferentes densidades de carga, etc. Quando dispersas em água, estas argilas podem formar tactóides cujos espaços interlamelares ficam disponíveis para a intercalação de moléculas orgânicas. Os sítios de adsorção estão localizados tanto nas superfícies externas como nas superfícies internas das partículas de argila.

O espectro de absorção do corante azul de metileno (AM) apresenta características bastante diferentes quando em suspen-

sões de argilas como montmorilonitas naturais SWy-1, SAz-1 e da hectorita sintética laponita RD (LapRD). Baseados nestes comportamento, propôs-se um esquema geral (Figura 4) que mostra os principais processos de interação entre as moléculas deste corante e partículas de argilas em suspensão aquosa. Estes processos foram monitorados pelas variações que ocorrem nos espectros de absorção do corante com o tempo. O mesmo esquema pode ser utilizado para explicar os processos que ocorrem com os vários corantes e argilas sendo que a extensão e importância de cada um dos processos depende das características específicas das argilas e dos corantes utilizados.

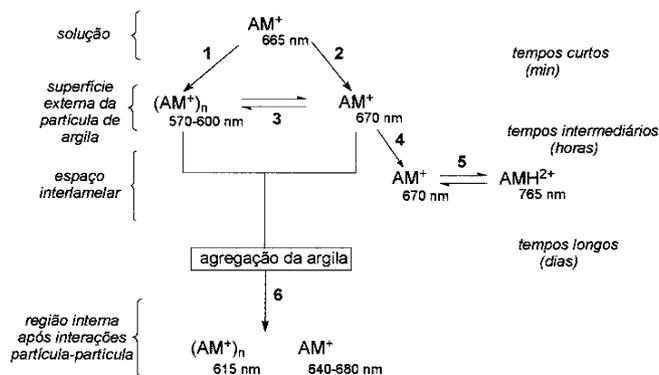


Figura 4. Esquema dos processos que ocorrem quando corante é agregado a uma suspensão de argila.

Os principais processos, ilustrados no esquema, podem ser divididos em três estágios com base nas variações espectrais do corante com o tempo. Para tempos curtos imediatamente após o a adição da solução aquosa do corante à suspensão de argila (escala de minutos), ocorrem principalmente os processos 1 e 2. Nesta etapa existe uma grande quantidade de corante adsorvido nas superfícies externas das partículas da argila, na forma de agregados e uma quantidade menor de monômeros, representados por AM^+_n e AM^+ respectivamente. Entre essas espécies estabelece-se um equilíbrio representado pelo processo 3.

Uma característica interessante de argilas como as montmorilonitas SWy-1, STx-1 e SAz-1 é que formam tactóides em suspensão aquosa, ou seja, apresentam-se como partículas arranjadas com as lamelas em disposição face-a-face. Este tipo de arranjo faz que a adsorção inicial do corante ocorra preferencialmente nas superfícies externas da partícula de argila, já que os espaços interlamelares não estão imediatamente disponíveis. Consequentemente ocorre o aumento da concentração local de corante favorecendo a formação dos agregados do corante (trímeros e agregados maiores). Como, em geral, nos tempos iniciais a quantidade de corante na forma de monômeros é pequena, a migração para a região interlamelar (onde se localizam os sítios ácidos) é inicialmente baixa, de forma que é observada só uma pequena proporção de monômeros protonados AMH^{2+} .

Em tempos intermediários (horas) começam a ocorrer processos de migração dos monômeros para a região interlamelar (processo 4) o que gera a desagregação e redistribuição das moléculas de corante na superfície externa das partículas de argila, com os agregados maiores passando a dímeros e monômeros. Devido à alta quantidade de sítios ácidos nas superfícies internas das lamelas, os monômeros localizados nesta região ficam em equilíbrio com suas formas protonadas (processo 5), observando-se um aumento na quantidade de corantes protonados¹⁸.

Em tempos longos (dias), começam a ocorrer os processos de desagregação-agregação das lamelas da argila decorrentes do envelhecimento da suspensão (“ageing”), tem lugar o processo 6. A aproximação e associação das partículas de argila

resulta no “aprisionamento” tanto de monômeros como de agregados que eventualmente ainda estejam presentes nas superfícies externas das partículas. O espectro de absorção destas espécies apresenta pequenas diferenças nos máximos de absorção em relação ao máximo destas espécies localizadas nas superfícies externas.

A Figura 5 mostra os espectros de absorção de AM em suspensão de diferentes argilas a vários tempos depois da mistura. Para fins de comparação o espectro de AM em solução aquosa também está inserido na Figura 5a. Os espectros de absorção de AM na argila SWy-1, estão mostrados na Figura 5b. Nos tempos iniciais, devido ao aumento da concentração local de corante após a adição da argila, observa-se que predomina no espectro a banda referente aos agregados do AM, com máximo em 580 nm. As bandas correspondente aos monômeros e monômeros protonados observadas em 665 e 760 nm, respectivamente, vão se tornando mais intensas com o decorrer do tempo, devido a desagregação e redistribuição das espécies de corante nas partículas da SWy-1 (Figura 6).

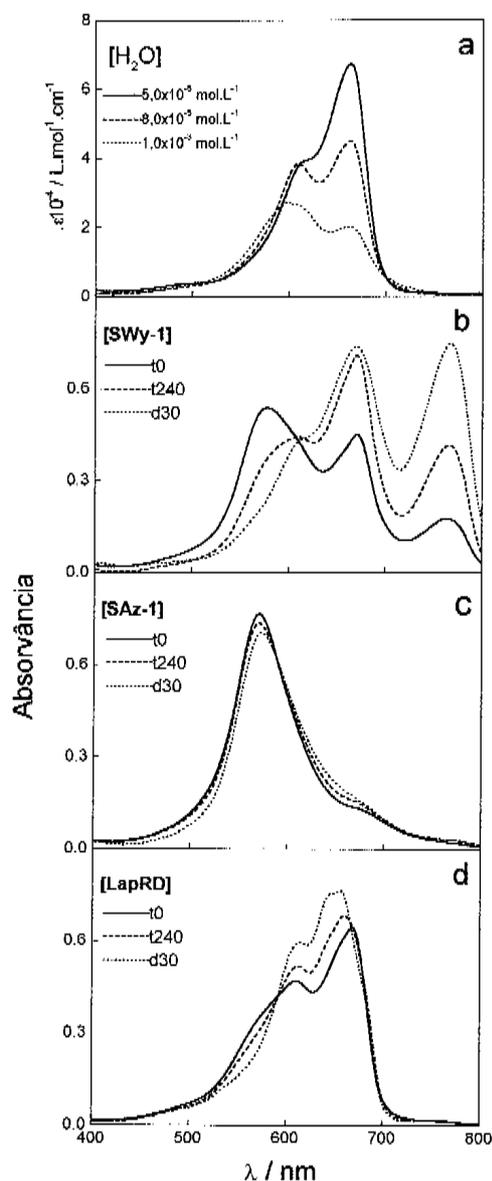


Figura 5. Espectros de (a) soluções de Azul de Metileno em água em três diferentes concentrações ($5,0 \times 10^{-6}$, $8,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹); suspensões contendo AM $1,7 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ e (b) SWy-1; (c) SAz-1 e (d) LapRD $0,11$ g.L⁻¹ em diferentes tempos: tempo inicial (t0), 240 minutos (t240) e 30 dias (d30).

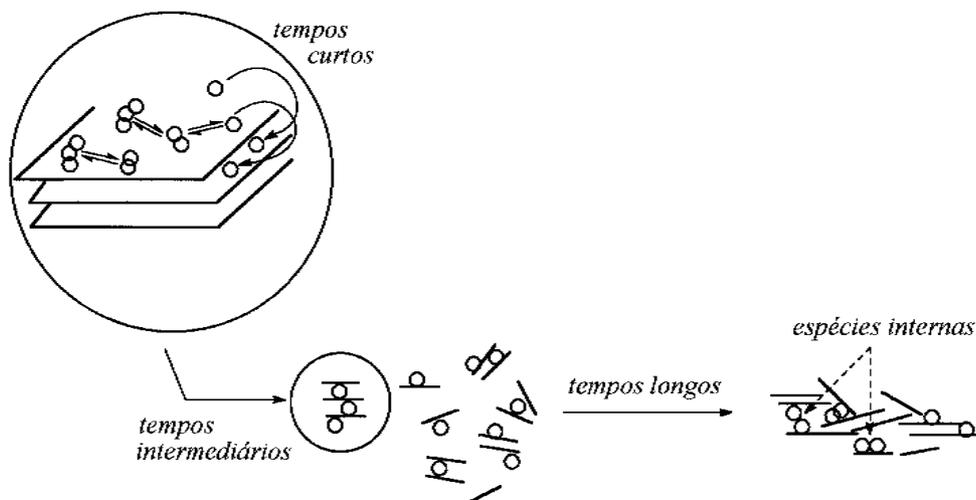


Figura 6. Ilustração idealizada mostrando rearranjo das moléculas de corante nas superfícies das partículas de argila em diferentes tempos.

A argila SAZ-1 é uma montmorilonita que possui como característica principal uma alta densidade de carga. Esta elevada densidade de carga superficial que favorece a formação de tactóides de tamanho maior e, conseqüentemente, apresenta uma área superficial menor quando comparada com SWy-1. Ainda, o espaço interlamelar nesta argila está menos disponível devido a que a energia de coesão entre suas camadas é maior^{42,46}. Estas características afetam diretamente a forma como o corante é adsorvido nas partículas da argila. A menor área superficial inicialmente disponível para adsorção do corante faz com que a quantidade de agregados de corante seja significativamente maior que no sistema de SWy-1. Por outro lado, os processos de redistribuição das moléculas de corante nas partículas desta argila praticamente não ocorrem devido à menor disponibilidade da região interlamelar^{42,47}. Como conseqüência não se observa uma protonação significativa de monômeros, conforme pode ser visto na Figura 5c, onde a banda de absorção correspondente ao corante protonado a 765 nm, é extremamente fraca.

A argila Laponita RD é uma hectorita sintética, que representa o outro extremo nos processos de interação corante-argila, pois em suspensão aquosa apresenta-se quase totalmente dispersa (ou deslaminação), o que resulta numa grande área superficial acessível aos substratos⁴⁸. Ao contrário das montmorilonitas, não possui tactóides e como conseqüência, quando o corante é adicionado à suspensão desta argila, toda a adsorção ocorre principalmente na forma de monômeros, devido ao grande espaço disponível na superfície externa das partículas de argila. Os processos de reorganização das moléculas de corante observado para as montmorilonitas quase não são detectados para esta argila. Os processos que ocorrem nesta argila, podem-se encaixar no esquema geral apresentado anteriormente envolvendo principalmente os processos 2 e 6. Observa-se principalmente a formação de monômeros do corante (processo 2) e os processos devidos a agregação da argila envelhecimento da suspensão (processo 6). Estes processos podem ser visualizados nos espectros de absorção de AM adsorvido nesta argila mostrados na Figura 5d. Nos tempos iniciais observa-se principalmente a banda de absorção dos monômeros de AM a 670 nm sem nenhuma absorção referente a agregados ou espécies protonadas. A banda que aparece em 655 nm a tempos maiores (dias), deve-se à formação de espécies internas de AM, aprisionadas durante os processos de associação das partículas de Laponita com o tempo (vide Figura 6).^{28,30,31}

A forma como ocorre a redistribuição das moléculas de corante nas partículas das diferentes argilas pode ser monitorada pela variação na intensidade de absorção dos agregados, monômeros e monômeros protonados em função do tempo. Estas variações estão mostradas na Figura 7 para sistemas conten-

do AM 7×10^{-5} M em suspensões aquosas de $0,11 \text{ g.L}^{-1}$ das argilas SWy-1, SAZ-1 e Laponita RD.

Observa-se de modo geral que as variações de absorção são sempre mais intensas para o sistema contendo a argila SWy-1, tanto no que se refere à diminuição na quantidade de agregados (570 nm), como no aumento da quantidade de monômeros (670 nm) e monômeros protonados (765 nm). Para as argilas Laponita e SAZ-1, as variações espectrais são sempre menos intensas, especialmente no que diz respeito aos monômeros protonados, cuja concentração praticamente não varia com o tempo.

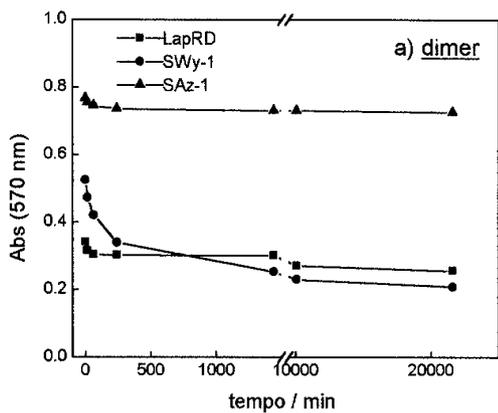
O esquema geral proposto descreve os processos que ocorrem com corantes e argilas, considerando-se que alguns dos processos vão ser mais ou menos intensos dependendo das características específicas de cada sistema de corante e argila. Por exemplo, estudos realizados com o corante catiônico Safranina, indicaram que o processo de protonação quase não ocorre. Isto se deve a que este corante possui um grupo fenila ligado a estrutura principal do corante, que exerce um efeito estérico que dificulta a migração das moléculas do corante para região interlamelar de argila onde se encontram os sítios ácidos responsáveis pela protonação. Por outro lado, para o corante Vermelho Neutro cuja estrutura é semelhante a da Safranina, sendo a principal diferença a presença de um hidrogênio no lugar do grupo fenila, observam-se todos processos de reorganização inclusive a formação de espécies protonadas.

Outros fatores, como a razão de concentrações corante/argila ou a presença de outras espécies co-adsorvidas como sais orgânicos e inorgânicos (NaCl e surfactantes), também influenciam as interações corante-argila.

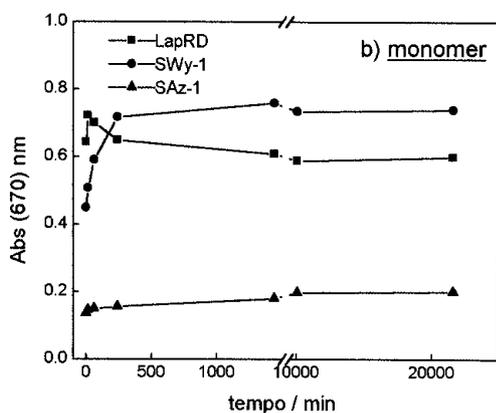
EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS A SUSPENSÕES DE ARGILAS CONTENDO CORANTES

NaCl. Inúmeros estudos acerca das propriedades coloidais das argilas em suspensão aquosa mostram que a adição de eletrólitos diminui a repulsão eletrostática entre as cargas residuais presentes nas folhas devido ao efeito de força iônica^{10,12}. Como resultado tem-se a compressão das camadas, resultando em partículas com capacidade de inchamento menor e com um número maior de folhas associadas, fazendo com que o tamanho das partículas aumente. Nesse sentido, a adição de uma quantidade adequada de eletrólito ($0,5\text{-}1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) às suspensões de argila acelera os processos de associação das partículas, observando-se efeitos similares aos detectados nas argilas a tempos longos na ausência de sal.

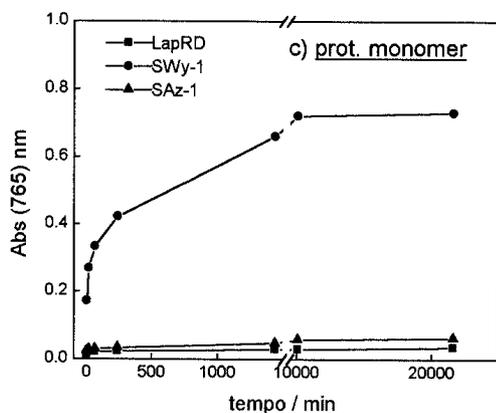
O Esquema proposto pode servir para descrever satisfatoriamente os efeitos de sal sobre as interações entre as argilas e corantes. Como se pode ver da Figura 8 para o caso da argila



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Gráficos mostrando a variação das absorções nos máximos de absorção dos **a)** agregados (A_{570nm}); **b)** monômeros (A_{670nm}) e **c)** monômeros protonados (A_{765nm}) para as argilas Laponita RD, SWy-1 e SAz-1.

Laponita, o aumento na quantidade de monômeros internos com absorção em torno de 658 nm, é mais rápido na presença de sal. Isto significa que moléculas de corante originalmente nas superfícies externas das partículas de argila são “trapeadas” ou “aprisionadas” durante os processos de rearranjo das lamelas induzidos pelo sal. Desta forma, não é mais necessário esperar que o processo de desagregação-agregação naturais (envelhecimento) levem ao aprisionamento das espécies de corante nas regiões interlamelares^{28,30,31}.

Por outro lado, para a argila SWy-1, na qual os processos de desagregação-agregação só acontecem a tempos muito longos, a adição de sal acelera esses processos, observando-se absorções correspondentes a monômeros e agregados “aprisionados” a tempos mais curtos.

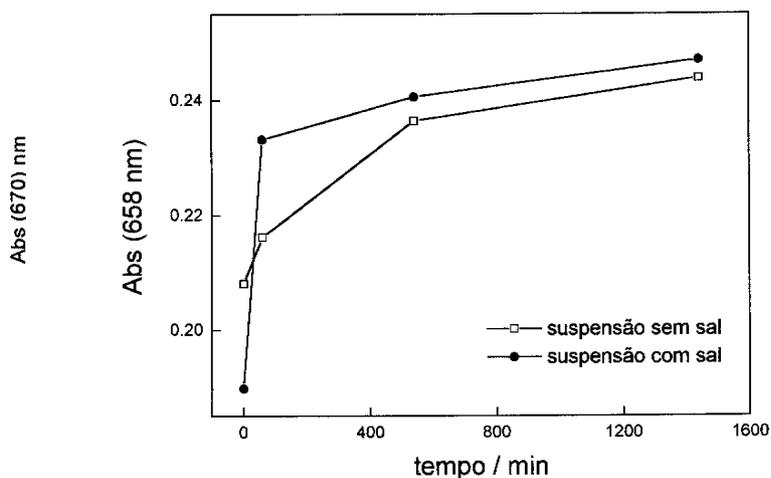


Figura 8. Variação da quantidade de monômeros internos de Azul de Metileno ($Abs\ 658\ nm$) em suspensões de Laponita RD ($0,11\ g.L^{-1}$) na ausência e presença de NaCl 0,7 M.

nados” a tempos mais curtos. A adição de sal a suspensões de SWy-1 torna estes sistemas parecidos com aqueles contendo a argila Laponita, mesmo na ausência de sal.

Surfactantes. A adição de surfactantes a suspensões aquosas de argilas envolve a substituição dos cátions originalmente presentes entre as folhas das argilas, geralmente Na^+ ou Ca^{2+} , por cátions orgânicos do tipo das sais de alquilamônio. O mecanismo da adsorção do surfactante é complexo e os efeitos observados dependem do grau de dispersão da argila, do tamanho do surfactante, da facilidade de troca iônica e das interações hidrofóbicas que possam existir entre a argila e o surfactante^{49,50}.

O monitoramento dos espectros de absorção das suspensões em diferentes tempos mostra que a evolução espectral dos sistemas argila-corante-surfactante é diferente do observado nos sistemas argila-corante. Nos tempos iniciais após a adição à suspensão tanto as moléculas de corante como as de surfactante encontram-se principalmente na forma de agregados. Em geral, há uma maior quantidade de agregados do corante, assim como uma menor quantidade de monômeros protonados, indicando menor migração do corante para o espaço interlamelar e consequentemente um menor rearranjo das moléculas de corante nas partículas de argila. Para concentrações maiores de surfactante, observou-se que a migração das moléculas do corante para os espaços internos se tornava cada vez menor, o que pode ser devido a migração preferencial das moléculas de surfactante para os espaços interlamelares, competindo assim com as moléculas de corante pelos sítios ácidos da argila presentes na região interlamelar ou devido ao aumento nas interações partícula-partícula de argila, do mesmo modo que observado para o sistemas contendo NaCl.

Estes estudos demonstraram portanto que a adsorção das moléculas de corante nas partículas de argila na presença de moléculas de surfactantes ocorre de forma competitiva. Em geral, a sorção de surfactantes em argilas (formando os chamados “organoclays”) aumenta a espaço interlamelar, permitindo uma maior adsorção de moléculas orgânicas ou de corantes. Por outro lado, boa parte dessa nova área disponível será bloqueada pela presença do mesmo surfactante.

CONCLUSÕES

O estudo entre moléculas tais como corantes catiônicos e argilas através de uma metodologia experimental na qual monitora-se as variações espectrais em função do tempo, tornou possível a criação de um modelo geral que serve para descrever os processos que ocorrem entre estas espécies. Observou-se que quando o corante é adicionado a suspensão de argila, as moléculas inicialmente se adsorvem e se agregam na superfície externa

das partículas. A partir desse momento começam a ocorrer rearranjos com as moléculas de corante indo ocupar os espaços interlamelares, onde são protonadas devido à presença de sítios ácidos. Os agregados de corante na superfície externa se transformam em monômeros e agregados menores. Para tempos longos, a agregação das partículas de argila torna-se um processo importante, levando a mudanças no sistema.

Estes processos dependem tanto da natureza do corante como da argila. Da argila dependem propriedades como estado de agregação na suspensão, se é expansível ou não, disponibilidade dos espaços interlamelares, existência de sítios ácidos e tendência das partículas a se agregarem. Os corantes influenciam os processos através de sua geometria molecular e tamanho, bem como por sua tendência à auto-agregação.

A adição de sais à estes sistemas leva a modificações nos espectros de absorção acelerando os processos de agregação das partículas de argila, principalmente para a argila SWy-1, porém o modelo geral segue sendo o mesmo. No caso de sais orgânicos (surfactantes), não só os processos de agregação das partículas de argila são acelerados como também ocorre uma adsorção competitiva entre as moléculas de corante e os cátions destes sais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP (94/3505-5) pelo suporte financeiro. A. P. P. C. também agradece à FAPESP a concessão de uma Bolsa de Doutorado.

REFERÊNCIAS

- Thomas, J. K.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 301.
- Barrer, R. M.; *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 385.
- a) Narine, D. R.; Guy, R. D.; *Clays Clay Miner.* **1981**, *29*, 205. b) Ogram, A. V.; Jessup, R. E.; Ou, L. T.; Rao, P. S. C.; *Appl. Environ. Microb.* **1985**, *49*, 582.
- a) Margulies, L.; Rozen, H.; Cohen, E.; *Nature* **1985**, *315*, 658. b) Margulies, L.; Rozen, H.; Cohen, E.; *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 159.
- a) Cenens, J.; Schoonheydt, R. A.; De Schryver, F. C.; *ACS Symp. Ser.* **1988**, *415*, 378. b) Breen, C.; Rock, B.; *Clay Miner.* **1994**, *29*, 179. c) Rytwo, G.; Serban, C.; Nir, S.; Margulies, L.; *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 551.
- Margulies, L.; Rozen, H.; Nir, S.; *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 270.
- a) Favre, H.; Lagaly, G.; *Clay Miner.* **1991**, *26*, 19. b) Jaynes, W. F.; Boyd, S. A.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1991**, *55*, 43. c) Jaynes, W. F.; Boyd, S. A.; *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 428.
- Bonneau, L.; Suquet, H.; Maland, C.; Pezerat, H.; *Environ. Res.* **1986**, *41*, 251.
- a) Corrent, S.; Hahn, P.; Pohlers, G.; Connolly, T. J.; Scaiano, J. C.; Fornes, V.; Garcia, H.; *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 5852. b) Calzaferrri, G.; *Catal. Today* **1997**, *39*, 145. c) Ramamurthy, V.; Turro, N. J.; *J. Includ. Phenon. Mol.* **1995**, *21*, 239.
- Gomes, C. F.; *Argilas – o que são e para que servem*; Fund. Caloust Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- Santos, P. S.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*; Edgard Blücher, São Paulo, 1989; v. 1, 2^a ed.
- a) Van Olphen, H. E.; Fripiat, J. J. *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*; Pergamon, Oxford, 1979. b) Van Olphen, H. E.; *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*; Wiley Interscience, New York, 1977; 2nd ed.
- Yariv, S. In *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*; Schröder, M.; Loeb, G., Eds.; Plenum Press, New York, 1992.
- Schubert, M.; Levine, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *11*, 4197.
- Rabinovitch, E.; Epstein, L. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 69.
- Burdett, B. C. In *Aggregation Processes In Solution*; Jones, E. W.; Gormally, J., Eds., Elsevier, Amsterdam, 1983, Ch. 10, p 241.
- Vitagliano, V. In *Aggregation Processes In Solution*; Jones, E. W.; Gormally, J., Eds., Elsevier, Amsterdam, 1983, Ch. 11, p 271.
- Cenens, J.; Schoonheydt, R. A.; *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 214.
- Shirai, M.; Nagatsuka, T.; Tanaka, M.; *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 173.
- Schubert, M.; Pal, M. K.; *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1821.
- Bradley, D. F.; Wolff, M.; *Proc. Natl. Accad. Sci. USA* **1959**, *45*, 944.
- Handa, T.; Ichihashi, C.; Yamamoto, J.; Nakagaki, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 2548.
- Schramm, L.; Kwak, J. C. T.; *Clays Clay Miner.* **1982**, *30*, 40.
- Bergmann, K.; O'Konski, C. T.; *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2169.
- Ghosh, D. N.; Mukherjee, S. K.; *Indian J. Chem.* **1972**, *10*, 835.
- Yariv, S.; Lurie, D.; *Isr. J. Chem.* **1971**, *9*, 537.
- Grauer, Z.; Avnir, D.; Yariv, S.; *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1889.
- Yariv, S.; Nasser, A.; Bar-On, P.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1990**, *86*, 1593.
- Garfinkel-Shweky, D.; Yariv, S.; *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 453.
- Garfinkel-Shweky, D.; Yariv, S.; *Clay Miner.* **1997**, *32*, 653.
- Schramm, L. L.; Yariv, S.; Ghosh, D. K.; Hepler, L. G.; *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1868.
- Schoonheydt, R. A. In *Spectroscopy and Chemistry in Small Domains*; Masuhara, H. et al., Eds., Elsevier, New York, 1994, p 469.
- Arbeloa, F. L.; Martínez, J. M. H.; Arbeloa, T. L.; Arbeloa, I. L.; *Langmuir* **1998**, *14*, 4566.
- Bujdák, J.; Komadel, P.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9065.
- Bujdák, J.; Janek M.; Madejova, J.; Komadel P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3487.
- Cardoso, M.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Paulo, SP, 1996.
- Brindley, G. W.; Thompson T. D.; *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 409.
- Ferreira, H. C.; Souza Santos, P.; *Ceramic* **1974**, *20*, 5.
- Gessner, F.; Schmitt, C. C.; Neumann, M. G.; *Langmuir* **1994**, *10*, 3749.
- Neumann, M. G.; Schmitt, C. C.; Gessner, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 495.
- Cione, A. P. P., Neumann, M. G.; Gessner, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *198*, 106.
- Sartori, R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, 1998.
- Ferreira, J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, 1998.
- Nakazone, S.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, 1999.
- Cavalheiro, C. C. S.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, 1995.
- Sato, T.; Watanabe, T.; Otsuka, R.; *Clays Clay Miner.* **1992**, *40*, 103.
- Boyd, S. A.; Jaynes, W. F.; *CMS Workshop Lectures. Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. The Clay Minerals Society, 1994, v. 6, p 47-77.
- Mao, P.; Thomas, J. K.; *Langmuir* **1993**, *9*, 1504.
- a) Lagaly, G.; *CMS Workshop Lectures. Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. The Clay Minerals Society, 1994, v 6, p 1-46. b) Lagaly, G.; *Clays Clay Miner.* **1979**, *27*, 1. c) Lagaly, G.; *Clay Miner.* **1981**, *16*, 1. d) Lagaly, G.; *Clays Clay Miner.* **1982**, *40*, 215.
- Barrer, R. M.; *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press, London, 1978.