



COMPRENDIENDO LA FLUORESCENCIA DE PARAQUAT EN MONTMORILLONITA: UN ENFOQUE TEÓRICO-EXPERIMENTAL

Gustavo D. Belletti¹, Juan Pablo Sánchez¹, Mariana Etcheverry², Graciela Zanini² y Paola Quaino¹

¹ IQAL (CONICET-UNL), Santiago del Estero 2829, Santa Fe, Argentina

² INQUISUR (CONICET-UNS) - Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Correo electrónico de contacto: pquaino@fiq.unl.edu.ar

El paraquat (PQ) es un herbicida ampliamente utilizado en muchos países del mundo y prohibido en otros debido a su toxicidad. Este herbicida es conocido por ser altamente tóxico, con una LC50 de 150 mg kg⁻¹, y tanto las ingestas accidentales como intencionales han provocado un gran número de muertes. A su vez, en los últimos años también se ha reportado que es responsable de enfermedades degenerativas como el Parkinson. En relación a esto, se ha encontrado que empleando la arcilla montmorillonita (MMT) se ha logrado inmovilizar y eliminar PQ del agua, demostrado por múltiples investigaciones que buscan estudiar dicho efecto.

Sin duda, es crucial no solo eliminar el PQ de los sistemas acuosos, sino también detectarlo y cuantificarlo de manera fácil y efectiva. La emisión de fluorescencia es una técnica muy deseable para este propósito, ya que es sencilla, económica y evita el uso de disolventes orgánicos. Aunque el PQ no es fluorescente en soluciones acuosas, recientemente se logró su cuantificación mediante fluorescencia al adsorberlo en MMT [1]. Villamure et al. atribuyeron la emisión de fluorescencia del PQ adsorbido en MMT al aumento de rigidez molecular resultante de la adsorción [2]. Estos sugieren que la emisión fluorescente se debe a la rigidez molecular inducida por la intercalación del PQ entre las capas de arcilla, inhibiendo la rotación de sus anillos aromáticos y promoviendo la emisión no radiativa. Sin embargo, esto no ha sido confirmado teóricamente. El objetivo de este trabajo es mediante el empleo de cálculos de primeros principios y experimentos de difracción de rayos X, UV-vis y luminiscencia explicar las propiedades electrónicas, geométricas y espectroscópicas del PQ libre e intercalado en MMT, proporcionando una comprensión más profunda de los fenómenos de fluorescencia.

Los resultados obtenidos del modelado y cálculo teórico del sistema coinciden con el comportamiento experimental de absorción UV-vis y luminiscencia observado del PQ adsorbido en MMT. Se ha encontrado mediante el análisis de las densidades de estados (DOS) del sistema PQ+MMT que las transiciones electrónicas de relajación y excitación involucran principalmente al PQ y no a los estados de la MMT, cuya perturbación (electrónica) es mínima cuando se inserta. A su vez, la ausencia de luminiscencia en solución parece deberse a la posibilidad de desactivación del PQ libre, debido a las múltiples estructuras y estados electrónicos posibles por la rotación libre de sus anillos aromáticos a temperatura ambiente. Sin embargo, dentro de la MMT, nuestros resultados muestran que esta rotación libre se restringe, limitando la posibilidad de rotación y permitiendo que el estado excitado persista lo suficiente como para relajarse y emitir luz.

Referencias

- [1] Domínguez, M. A.; Insausti, M.; Ilari, R.; Zanini, G. P. *Analyst*, **2019**, *144*(10), 3357.
[2] Villemure, G.; Detellier, C.; Szabo, A. G. *Langmuir*, **1991**, *7*(6), 1215.