

Gustavo Belletti¹, Juan Pablo Sanchez¹, Graciela Zanini^{2*}, Paola Quaino¹

¹ Instituto de Química Aplicada del Litoral (CONICET – UNL), Santa Fe, Argentina.

² INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca.

* Correo electrónico de contacto: gzanini@uns.edu.ar

INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS

La fluorescencia es una técnica espectroscópica útil en la cuantificación de sustancias, más aún si puede ser utilizada en la cuantificación in-situ de un contaminante de interés sin la necesidad de utilizar solventes o reactivos adicionales. El paraquat (PQ) es un herbicida altamente tóxico, que posee baja degradación fotoquímica y es muy perdurable en el ambiente, pero no posee una fluorescencia apreciable. Es conocido que al ser este herbicida adsorbido sobre arcillas del tipo de las bentonitas el PQ es capaz de emitir fluorescencia.

Datos experimentales ya realizados por el grupo de trabajo demuestran que al aumentar la cantidad adsorbida de PQ sobre la arcilla montmorillonita (MMT) aumenta la intensidad de fluorescencia¹. Estos datos experimentales hacen suponer que la falta de fluorescencia en solución podría estar asociada a la ausencia de rigidez molecular, la cual se hace posible luego de intercalarse entre las láminas de la MMT².

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.

MODELADO Y METODOLOGÍA

En el presente trabajo fueron utilizados métodos computacionales ab-initio para modelar la intercalación de una molécula de PQ entre las láminas del sólido MMT de fórmula $\text{NaSi}_8[\text{Al}_{3.5}\text{Mg}_{0.5}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, similar a la MMT de Wyoming, desplazando el Na y las moléculas de H_2O .

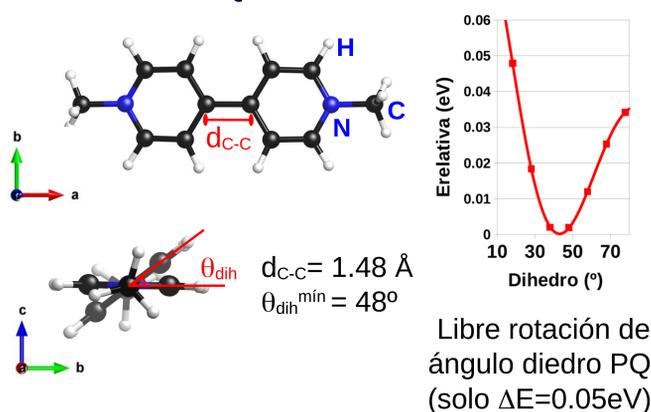
Cálculos DFT fueron realizados con el código VASP, empleando los siguientes parámetros:

- Corte de Energía: 520 eV
- Mallado de puntos k: 1x1x3
- Pseudopotenciales: GGA/PBE // HSE para DOS
- Corrección de fuerzas de Van der Waals: DFT-D3

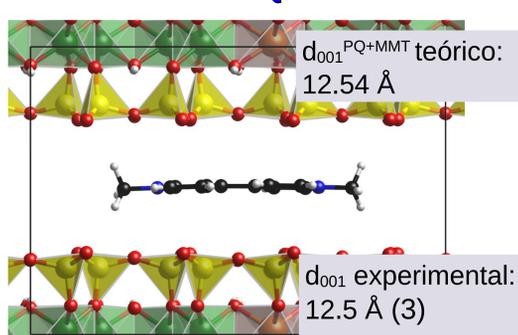
RESULTADOS

Modelos de sistemas

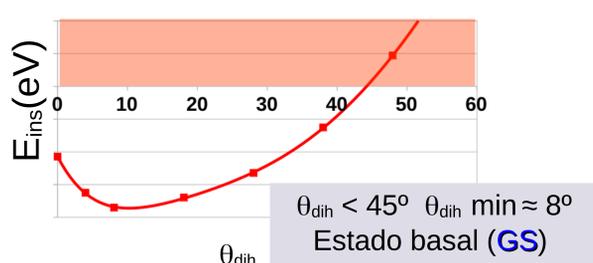
PARAQUAT



SISTEMA PQ + MMT

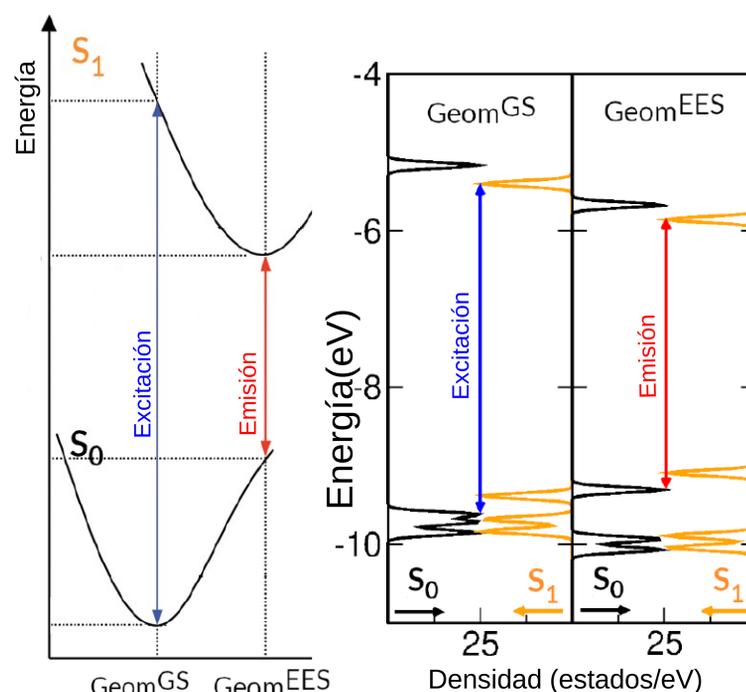


Restricción de rotación de PQ dentro de la MMT



Estudio de fluorescencia de PQ en MMT

Densidad de estados



GS (Estado Basal)

Excitación

$$E_{\text{exc}} = E_{S1}^{\text{GeomGS}} - E_{S0}^{\text{GeomGS}} = 4.38 \text{ eV} = 283 \text{ nm} (\lambda_{\text{exc}})$$

$\lambda_{\text{exc}}^{\text{EXPERIMENTAL}} = 280 \text{ nm}$

EES (Estado Excitado)

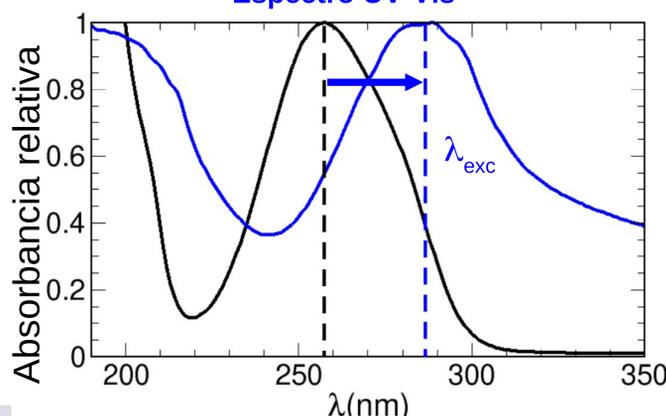
Emisión

geometría PQ para Estado Excitado (EES) \rightarrow $d_{\text{C-C}} = 1.42 \text{ \AA}$
 $\theta_{\text{dih}} = 2^\circ$

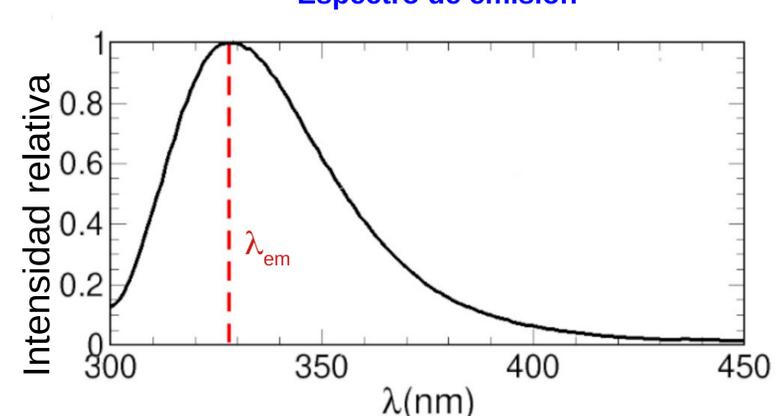
$$E_{\text{em}} = E_{S1}^{\text{GeomEES}} - E_{S0}^{\text{GeomEES}} = 3.89 \text{ eV} = 319 \text{ nm} (\lambda_{\text{em}})$$

$\lambda_{\text{em}}^{\text{EXPERIMENTAL}} = 320 \text{ nm}$

Espectro UV-Vis



Espectro de emisión



AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ-UNL), a la Universidad Nacional del Sur y al financiamiento del PICT-2017-1342, PICT-2019-2019-03392, del CONICET y de la UNL.

REFERENCIAS

- 1) Domínguez, M., Insausti, M., Illari, R., Zanini, G., Analyst, 2019, 144, 3357-3363.
- 2) Villemure, G.; Detellier, C.; Szabo, A. G. Langmuir, 1991, 7(6), 1215.
- 3) Bérend, I.; Cases, J.-M.; Francois, M.; et al. Clays Clay Miner. 1995, 43, 324-336.

CONCLUSIONES

Nuestros resultados indican que la inserción de PQ en MMT es energéticamente favorable. Se encontró que la distancia interlamina de la MMT es coincidente con la reportada experimentalmente, sin observarse cambios significativos luego de la inserción de la molécula en la estructura del sólido. Además, el PQ mostró que la conformación más estable presenta una geometría pseudoplanar con un ángulo diedro de $\approx 8^\circ$, menor al encontrado para la molécula libre (ángulo diedro de $\approx 49^\circ$). Además, los resultados coinciden con el comportamiento experimental de absorción UV-vis y luminiscencia observado 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. A su vez, la ausencia de luminiscencia en solución parece deberse a la posibilidad de desactivación del PQ libre 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.