



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“MODELAMIENTO MOLECULAR DE LA ADSORCIÓN EN
QUITOSANO DE CUATRO CONTAMINANTES DEL AGUA”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA
M. EN C. ROSARIO SUÁREZ REYES
NO. DE CONTROL: 0428D0210**

**DIRECTOR DE TESIS
DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México., 2/diciembre/2019

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**
DEPI-395-1126/2019

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión revisora designada para analizar la tesis denominada "MODELAMIENTO MOLECULAR DE LA ADSORCIÓN EN QUITOSANO DE CUATRO CONTAMINANTES DEL AGUA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico Doctorado en Ciencias Ambientales presenta la C. ROSARIO SUAREZ REYES con número de control 0428D0210 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE
" Educación, integridad y ciencia"



DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ
DIRECTOR DE TESIS



DR. IRINEO PEDRO ZARAGOZA RIVERA
REVISOR DE TESIS

DRA. GENEVEVA GARCÍA ROSALES
REVISORA DE TESIS



DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE
REVISORA DE TESIS



DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS
MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR DE TESIS



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



Número de registro: 0044/070
Fecha de inicio: 2017-04-10
Término de la certificación: 2020-04-10



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, **06/diciembre/2019**
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-395-1137/2019

C. ROSARIO SUÁREZ REYES
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTORA EN
CIENCIAS AMBIENTALES
PRESENTE

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "MODELAMIENTO MOLECULAR DE LA ADSORCIÓN EN QUITOSANO DE CUATRO CONTAMINANTES DEL AGUA.", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

" Educación, integridad y ciencia"


DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



JLGR/IMAB



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



Número de registro: RPrIL-072
Fecha de inicio: 2017-04-10
Término de la certificación: 2021-04-10



Dedicatorias

A Dios quien me ha bendecido con tres hermosos hijos que son mi razón de vivir y el motor que me impulsa cada día a seguir luchando para conseguir mis sueños.

Con mucho cariño a mis tres hijos: Alice, Camila y Mateo, por la paciencia que han tenido y por todo el tiempo que los he descuidado por dedicarme a realizar este proyecto. Los Amo mucho, son lo mejor de mi vida.

A Humberto Díaz por su apoyo moral y por ayudarme al cuidado de los niños, porque sin su apoyo hubiera sido más difícil lograrlo.

A mis hermanas y sobrinos, por su apoyo y por el tiempo que me apoyaron a cuidar a mis tres angelitos, gracias por ser parte de mi familia.

A mis Padres Alicia Reyes y Margarito Suárez a quienes debo todo lo que soy. Especialmente y con mucho cariño a mi mamá quien nuevamente y por tercera ocasión no estará físicamente en mi examen de grado pero quien estoy segura me sigue cuidando.

A los compañeros que me apoyaron y ayudaron durante este recorrido de cuatro años en el doctorado.

Agradecimientos

Al Dr. Juan Horacio Pacheco Sánchez por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo como tesista de doctorado.

A los doctores que formaron parte de mi comité revisor: Dr. Irineo Pedro Zaragoza Rivera, Dra. Genoveva García Rosales, Dr. Francisco Javier Illescas Martínez, Dra. Rosa Elvira Zavala Arce y al Dr. José Luis García Rivas por sus observaciones.

A la Dra. María del Carmen Díaz Nava por su apoyo en el último año de doctorado.

Al Instituto Tecnológico de Toluca, por el apoyo en mi formación como Doctora en Ciencias Ambientales dentro de sus instalaciones.

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Al COMECYT por la beca de titulación 19BTIID0050 otorgada.

Resumen

En este trabajo se desarrolló un estudio de la interacción del grupo amino del quitosano, protonado o sin protonar (NH_3^+ o NH_2 , respectivamente) con el grupo funcional del colorante azoico Rojo No.2 (SO_3^-) y con los iones metálicos cadmio, cobre y aluminio para determinar cómo se adsorben (de manera independiente cada uno) en el grupo funcional amino. Para el estudio de la interacción del grupo amino protonado del quitosano (NH_3^+) con el SO_3^- presente en el colorante Rojo No.2 el enfrentamiento se llevó a cabo de forma frontal y lateral. Se usó la teoría funcional de la Densidad (DFT), el funcional de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y spin no restringido para la obtención de las energías con las que se formaron las curvas de energía potencial. Los resultados muestran que cuando se enfrentan de forma frontal la adsorción es de tipo químico y cuando se enfrentan de forma lateral, la adsorción es de tipo físico, dados los valores de la energía de equilibrio obtenidos. La interacción NH_3^+ con el ion metálico (Cu^{++} , Cd^{++} o Al^{++}) mostró ser siempre repulsiva, mientras que las interacciones NH_2 con los iones de Cu^{++} , Cd^{++} o Al^{++} , fueron atractivas. Para la interacción NH_2-Cu^{++} y NH_2-Al^{++} los resultados dejan ver de manera clara que la interacción se debe a una quimisorción por los valores de energía obtenidos, mientras que en los resultados cuando se realiza la interacción NH_2-Cd^{++} no se puede asegurar con certeza que se trate de una quimisorción por obtenerse valores de energía cercanos al límite de los valores establecidos para quimisorción y fisisorción.

Abstract

This work developed a study of the interaction of the amino group of protonated or non-protonated chitosan (NH_3^+ or NH_2 , respectively) with a pollutant that can be either the functional group of Red Azo dye No.2 (SO_3^-) and metal ions cadmium, copper and aluminum to determine how they are adsorbed in the amino group (independently each). For the study of the interaction of the protonated amino group of chitosan (NH_3^+) with SO_3^- present in Red dye No. 2 the confrontation was carried out frontally and laterally. The Density Functional Theory (DFT), the functional of generalized gradient approach (GGA) and spin unrestricted were applied to obtain energies with which the potential energy curves were formed. The results show that when faced frontally the adsorption is chemical, and when faced laterally, the adsorption is physical, due to the equilibrium energy values obtained. The interaction NH_3^+ with the metal ion (Cu^{++} , Cd^{++} or Al^{++}) was always repulsive, while the interactions NH_2 with ions Cu^{++} , Cd^{++} or Al^{++} , were attractive. For the interaction NH_2-Cu^{++} and NH_2-Al^{++} the results clearly show that the interaction is due to the energy values obtained corresponding to chemisorption, while in the results when the interaction NH_2-Cd^{++} is achieved, it cannot be assured with certainty that it is a chemisorption because of the energy values obtained, which are in the threshold of the values established in literature for chemisorption and physisorption.

ÍNDICE

	Pág.
Introducción	1
1 Fundamentos	4
1.1 Colorantes Azoicos	4
1.1.1 Colorante Rojo No.2	5
1.2 Contaminación del agua por metales	6
1.2.1 Cobre	6
1.2.2 Cadmio	9
1.2.3 Aluminio	11
1.3 Adsorción	13
1.4 Remoción de metales a través de Quitosano	14
1.4.1 Quitosano	15
1.5 Enlace Atómico	17
1.6 Teoría del funcional de la densidad	17
1.6.1 DMol ³	20
1.6.2 Thomas-Fermi	21
1.6.3 Teorema de Hohenberg-Kohn	26
1.6.4 El método Kohn-Sham	27
1.6.5 Aproximaciones de Born Oppenheimer	32
1.6.6 Dinámica Molecular de Ehrenfest	37
1.6.7 Aproximaciones de Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)	38
1.7 Índices de reactividad global	41
2 Método	43
2.1 Interacción entre NH_3^+ y SO_3^+	43
2.1.1 Construcción y optimización de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^+	43
2.1.2 Construcción de la curva de energía potencial	44
2.1.3 Conectividad	44

2.2 Reacción entre el colorante Rojo No.2 y una unidad repetitiva de quitosano por Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)	46
2.2.1 Interacción entre el colorante Rojo No.2 y el NH ₂ de la URQ para el modelo i	48
2.2.2 Impacto del colorante Rojo No.2 sobre el OH de la URQ para el modelo ii	48
2.3 Interacción del grupo funcional amino con y sin protonación con los metales Cu⁺⁺, Cd⁺⁺, y Al⁺⁺	48
3 Resultados y Discusión	51
3.1 Interacción entre NH₃⁺ y SO₃⁺	51
3.1.1 Construcción y optimización de los grupos funcionales NH ₃ ⁺ y SO ₃ ⁺	51
3.1.2 Construcción de la curva de Energía Potencial	54
3.1.3 Conectividad	58
3.2 Reacción entre el colorante Rojo No.2 y una unidad repetitiva de quitosano por Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)	61
3.2.1 Interacción entre el colorante Rojo No.2 y el NH ₂ de la URQ para el modelo i	62
3.2.2 Impacto del colorante Rojo No.2 sobre el OH de la URQ para el modelo ii	68
3.3 Interacción NH₃⁺—Cu⁺⁺, NH₃⁺—Cd⁺⁺ y NH₃⁺—Al⁺⁺	71
3.3.1 Interacción NH ₃ ⁺ —Cu ⁺⁺	72
3.3.2 Interacción NH ₃ ⁺ —Cd ⁺⁺	76
3.3.3 Interacción NH ₃ ⁺ —Al ⁺⁺	78
3.4 Modelamiento molecular de la adsorción en el grupo funcional del quitosano de los iones metálicos Cu⁺⁺, Cd⁺⁺ y Al⁺⁺	80
3.4.1 Interacción entre el Cu ⁺⁺ y el grupo funcional NH ₂ del quitosano	81
3.4.2 Interacción entre el Cd ⁺⁺ y el grupo funcional NH ₂ del quitosano	86
3.4.3 Interacción entre el Al ⁺⁺ y el grupo funcional NH ₂ del quitosano	90
Conclusiones	94
Referencias	98
Anexos	110

Índice de Figuras	Pág.
Figura 1.1 Estructura del colorante Rojo No.2.	6
Figura 1.2 Representación esquemática de la reacción de desacetilación de la quitina.	16
Figura 1.3 Unidad repetitiva del quitosano.	17
Figura 1.4 Curva potencial.	35
Figura 3.1 a) Entrada: Distancia de 1.912 Å entre el S y el N b) Salida: Después de la optimización de geometría es observado en la forma compleja de SO_3NH_3 .	52
Figura 3.2 Complejo HSO_3NH_2 , producto de la reacción dada por la conectividad de 0.6 a 1.51 Å.	55
Figura 3.3 Enfrentamiento de forma frontal de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^- en la dirección del eje Y hacia donde se mueve el grupo funcional.	56
Figura 3.4 Curva de energía potencial de la interacción frontal de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^- .	56
Figura 3.5 Enfrentamiento de forma lateral de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^-	57
Figura 3.6 Curva de energía potencial de la interacción lateral entre NH_3^+ y SO_3^- .	58
Figura 3.7 Posición del grupo funcional que se tiene en el punto mínimo en la curva de energía potencial del lado derecho (a) antes de aplicar conectividad (b) después de aplicar conectividad.	59
Figura 3.8 Posición de los grupos funcionales que dan un máximo en la curva de energía potencial en el lado derecho (a) sin conectividad (b) con conectividad.	60
Figura 3.9 Distancia de los grupos funcionales que dan un mínimo en el lado izquierdo de la curva de energía potencial (a) sin conectividad, (b) con conectividad.	60

Figura 3.10	Resultado de la optimización por DFT de las moléculas de: (a) colorante Rojo No.2 y (b) unidad repetitiva de quitosano.	61
Figura 3.11	Molécula de colorante contra la unidad repetitiva de quitosano (a) al inicio de su estudio, (b) a 50 fs, (c) a 100 fs, (d) a 150 fs, (e) a 200 fs (f) a 230 fs para la posición atractiva, modelo i.	64
Figura 3.12	Gráfica generada de la interacción atractiva.	66
Figura 3.13	Molécula de colorante contra la unidad repetitiva de quitosano (a) al inicio de su estudio, (b) 50 fs, (c) 100 fs, (d) 150 fs, (e) 200 fs (f) 250 (g) 300 fs, (h) 350 fs y (i) 382 fs para la posición atractiva, caso i.	66
Figura 3.14	Productos de la URQ generados a los 382 fs.	69
Figura 3.15	Grafica generada de la interacción repulsiva.	70
Figura 3.16	Optimización a) Grupo funcional NH_3^+ ; b) ion Cu^{++} .	71
Figura 3.17	Posición inicial antes de aplicar la optimización de NH_3^+ y Cu^{++} .	72
Figura 3.18	Posición optimizada de la posición inicial de la Figura 3.17.	72
Figura 3.19	Optimización de la geometría del grupo funcional $NH_3^+—Cu^{++}$.	73
Figura 3.20	Curvas de energía potencial generadas a 120° $NH_3^+—Cu^{++}$ y $NH_2—Cu^{++}$.	74
Figura 3.21	Optimización de geometría entre $NH_3^+—Cd^{++}$.	76
Figura 3.22	Curvas de energía potencial generadas a 120° $NH_3^+—Cd^{++}$ y $NH_2—Cd^{++}$.	77
Figura 3.23	Optimización de geometría entre $NH_3^+—Al^{++}$.	78
Figura 3.24	Curvas de energía potencial generadas a 120° $NH_3^+—Al^{++}$ y $NH_2—Al^{++}$.	79
Figura 3.25	Geometría de la interacción $NH_2—Cu^{++}$.	80

Figura 3.26	Curvas de energía potencial $\text{Cu}^{++}\text{—NH}_2$ generadas en diferentes planos.	81
Figura 3.27	Dependencia angular de la energía de enlace $\text{NH}_2\text{—Cu}^{++}$.	83
Figura 3.28	Curvas de energía potencial $\text{NH}_2\text{—Cd}^{++}$ generadas en diferentes planos.	84
Figura 3.29	Dependencia angular de la energía de enlace $\text{NH}_2\text{—Cd}^{++}$.	87
Figura 3.30	Curvas de energía potencial $\text{NH}_2\text{—Al}^{++}$ generadas en diferentes ángulos α en el plano $\Phi=90^\circ$.	88
Figura 3.31	Dependencia angular de la energía de enlace $\text{NH}_2\text{—Al}^{++}$.	91
Figura 3.32	Dependencia angular de la energía de enlace $\text{NH}_2\text{—Al}^{++}$.	91

Índice de Tablas

		Pág.
Tabla 1.1	Ventajas y desventajas del DFT.	20
Tabla 3.1	Ángulos de entrada y salida de enlace y distancia de separación de los iones de los grupos funcionales SO_3^- y NH_3^+ .	53
Tabla 3.2	Mínimo de cada curva en el plano $\Phi=90^\circ$ de $\text{NH}_2\text{—Cu}^{++}$ para cada ángulo α . Donde $\Delta E = E_\infty - E_{\text{min}}$, GS Grupo de simetría.	85
Tabla 3.3	Mínimo de cada curva en el plano $\Phi=90^\circ$ de $\text{NH}_2\text{—Cd}^{++}$ para cada ángulo α . Donde $\Delta E = E_\infty - E_{\text{min}}$, GS Grupo de simetría.	90
Tabla 3.4	Mínimo de cada curva en el plano $\Phi=90^\circ$ de $\text{NH}_2\text{—Al}^{++}$ para cada ángulo α . Donde $\Delta E = E_\infty - E_{\text{min}}$, GS Grupo de simetría.	93
Tabla 3.5	Comparación de las energías de enlace para el Cu^{++} , Cd^{++} y Al^{++} .	93

Introducción

El objetivo de este trabajo fué estudiar la interacción entre los sitios de reacción de los contaminantes del agua Cu^{++} , Cd^{++} , Al^{++} y SO_3^- (atribuido al grupo funcional del colorante azoico Rojo No.2) con el grupo funcional amino del quitosano con y sin protonación (NH_3^+ o NH_2 respectivamente), bajo la hipótesis de que el método DFT dilucidará el tipo de adsorción cuando el contaminante se encuentre en solución acuosa, adsorbiéndose en el grupo NH_3^+ o NH_2 del quitosano.

El uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) se consideró para el estudio por ser uno de los métodos que hoy en día están siendo mejorados para permitir predecir algunas interacciones entre moléculas, con la finalidad de hacer más eficiente los cálculos. También se usó el método DFT porque hasta el momento no se ha encontrado en el estado del arte su uso en la interacción de NH_3^+ y NH_2 del quitosano con algunos contaminantes del agua como lo son Cu^{++} , Cd^{++} , Al^{++} o el grupo funcional del colorante azoico Rojo No.2.

Así, la finalidad de este estudio es demostrar por cálculos con el método DFT que el grupo funcional amino del quitosano ya sea protonado o sin protonar es capaz de unirse con algunos contaminantes del agua, tal como Cu^{++} , Cd^{++} , Al^{++} o el ion SO_3^- cuando se encuentran en solución acuosa. Además, proporcionar información geométrica y las energías en el punto de equilibrio, así como el cálculo de la electronegatividad, potencial químico, dureza, suavidad y el GAP (quien es conocido como la brecha q hay entre el orbital molecular ocupado y el desocupado la capa ocupada y la vacía) mediante las energías HOMO-LUMO (que por sus siglas en inglés son orbital molecular ocupado de más alta energía y orbital molecular no ocupado de más baja energía, respectivamente). Lo anterior debido a que estos contaminantes suelen estudiarse en su mayoría de forma experimental en el laboratorio y estos datos no tienden a obtenerse.

El interés por llevar a cabo esta investigación es porque en años recientes hemos sido testigos del crecimiento de la contaminación en el agua residual en México. Esto debido principalmente a que las empresas no tratan sus efluentes y los descargan muchas veces sin el tratamiento adecuado a los cuerpos de agua.

El agua residual es uno de los problemas ambientales más indeseables, ya que ésta es vital en la vida del ser humano por lo que este problema requiere de una solución. Las industrias textiles, por ejemplo, producen mucha agua residual, la cual contiene un gran número de contaminantes incluyendo disolventes sólidos ácidos y básicos, compuestos tóxicos, diferentes colorantes y metales pesados. Muchos de los metales pesados desechados son peligrosos y varios afectan la vida acuática causando diversos problemas y desordenes. Por ello, la remoción de colorantes y de metales pesados de los efluentes de las industrias es una de las mayores prioridades antes de su descarga al medio ambiente.

El desarrollo de procesos destinados a la remoción de contaminantes requiere de grandes costos y en muchos casos de una tecnología muy avanzada. Comercialmente se encuentra el carbón activado que es el más costoso, por ello aquí se reporta la adsorción sobre quitosano que es obtenido de la desacetilación en medio alcalino de la quitina, misma que proviene del desecho de la industria cangrejera y camaronera lo que representa más bajo costo que el uso de carbón activado u otros métodos de remoción de estos contaminantes. El quitosano se ha empleado efectivamente en la remoción de algunos contaminantes metálicos y en la adsorción de colorantes azoicos.

Este trabajo consta de cuatro apartados; en el primer apartado se presentan los fundamentos teóricos que proporcionan un panorama general acerca de la contaminación del agua por el colorante Rojo No. 2 y los metales cobre, cadmio y aluminio, así como los efectos que estos causan a la salud, sus características, métodos de remoción convencionales de estos contaminantes, y los modelos matemáticos aplicados en los programas de simulación para la obtención de las

energías de interacción. En el segundo apartado se describe la parte experimental desarrollada para cumplir los objetivos planteados. Mientras que en el tercer apartado, se presentan los resultados y la discusión de los mismos. Finalmente en el apartado cuatro se muestran las conclusiones.

1 FUNDAMENTOS

Muchas industrias, como textil, papel, plásticos y colorantes, consumen un volumen sustancial de agua, y también usan productos químicos como colorantes durante la fabricación de sus productos. Como resultado, generan una cantidad considerable de aguas residuales. Los contaminantes más frecuentes son, materia orgánica, colorantes, microorganismos, hidrocarburos, desperdicios industriales, metales pesados, plaguicidas, productos químicos domésticos y desechos radioactivos (Crini et al. 2008; Gil et al. 2012; Escalante et al. 2014).

1.1 Colorantes Azoicos

Los colorantes son sustancias capaces de teñir materiales de origen vegetal, animal y sintético. Son capaces de absorber determinadas longitudes de onda del espectro visible. También se pueden definir como sustancias que se fijan en otras y las dotan de color de manera estable ante factores físicoquímicos, como, por ejemplo: luz, lavados y agentes oxidantes (Arándiga et al. 2008).

Los colorantes pueden ser naturales, si son extraídos de una sustancia vegetal, animal, mineral o sintéticos si son productos modificados química o físicamente. Entre los colorantes naturales se distinguen los hidrosolubles (solubles en agua), los liposolubles (solubles en la grasa) y los minerales. Entre los colorantes artificiales o sintéticos se distinguen los colorantes azoicos (Sánchez, 2013).

Los colorantes azoicos forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Constituyen el grupo más extenso, de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo $-N=N-$ como cromóforo, asociados a grupos auxocromo de tipo amino o hidroxilo (Arango et al. 2009).

1.1.1 Colorante Rojo No.2

El colorante azoico Rojo No.2 también es conocido como amaranto, E123 y Rojo 9. Es un colorante aniónico sintético, ampliamente usado en alimentos y bebidas tal como lo son los vinos, repostería, cereal, ensaladas, dulces, caviar y café para hacerlo más apetecible (Zhang et al. 2013a). Es también ampliamente usado para colorear textiles, papel, madera, cuero y resinas de formaldehído-fenol, durante este proceso, el exceso de colorante llega al agua residual (Anjaneya et al. 2013; Guerrero-Coronilla et al. 2015). Si se descarga en los cuerpos de agua sin tratamiento previo, el agua residual que contiene el colorante afecta la estética y transparencia del agua, lo cual bloquea la penetración de los rayos solares y la oxigenación, lo que es muy peligroso para la vida acuática (Guerrero-Coronilla et al. 2015). Otra consecuencia que tiene el uso de colorante Rojo No.2 es que puede causar efectos adversos a la salud, tal como tumores, alergias, problemas respiratorios, defectos de nacimiento, mutaciones y cáncer entre otras cosas (Gupta et al. 2012; Zhang et al. 2013a; Zhang et al. 2013b).

El colorante aniónico Rojo No.2 es altamente soluble y estable en agua, por ello es difícil removerlo del agua residual de las industrias por métodos químicos y físicos comunes. En resumen, estas tecnologías no son significativamente efectivas o con ventajas económicas (Gupta et al. 2012). Además, los tratamientos del agua que contiene colorantes con el grupo azo por degradación con microbios aeróbicos no tienen mucho éxito y con el uso de microbios anaeróbicos producen otros productos tal como aminas aromáticas, las cuales son más tóxicas, mutagénicas y carcinogénicas que el propio colorante (Ahmad et al. 2011).

A partir de 1970 se cuestionó la seguridad del empleo del Rojo No.2, por lo que la administración estadounidense, al no considerarlo plenamente seguro, lo prohibió en 1976. en algunos países como Australia, Japón, Suecia, Noruega y todos los países de la Comunidad Europea, excepto el Reino Unido también lo prohibieron debido a los problemas de salud que provocaba (Blázquez, 2011).

El Rojo No.2 o amaranto fue sintetizado por primera vez en 1878 y es la sal trisódica del ácido azonaftalensulfónico-2-naftol-3,6-disulfónico con peso molecular de 604.5 g/mol y fórmula empírica $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$ (Cubero et al. 2002), su estructura se presenta en la Figura 1.1.

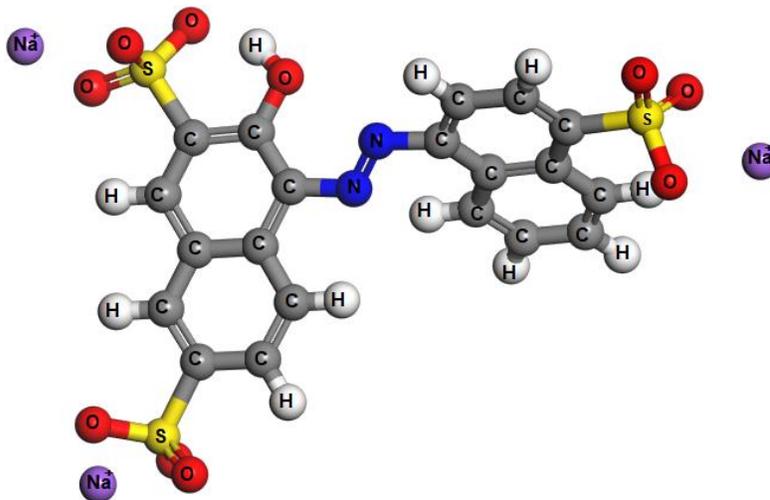


Figura 1.1. Estructura del colorante Rojo No.2 (Suárez, et al. 2018).

1.2 Contaminación del agua por metales

Los metales pesados son considerados entre los contaminantes más serios de los ecosistemas acuáticos, ya que generalmente no son eliminados por procesos naturales como los contaminantes orgánicos y estos pueden entrar en las cadenas alimenticias mediante los procesos de bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación. Los elementos tóxicos como Hg, Cd, Pb, Cr, Cu y As, son acumulados en el sedimento donde este puede ser resuspendido en formas químicas biodisponibles produciendo intoxicaciones agudas o crónicas (Jin et al. 2002).

1.2.1 Cobre

El cobre es uno de los metales ampliamente utilizados en la industria debido a sus excelentes conductividades eléctricas y térmicas, su facilidad de trabajo mecánico y sus propiedades relativamente nobles. Es un metal noble generalmente en la atmósfera seca, a la vez que se corroe fácilmente por el ácido y las soluciones alcalinas fuertes. Esto limita su aplicación en la práctica, especialmente en el sistema de calefacción y refrigeración, que generalmente se limpia mediante procesos de decapado ácido, utilizando ácido clorhídrico. Por lo tanto, la protección contra la corrosión del cobre siempre ha sido el foco de la academia de ciencias. La mayoría de los inhibidores ácidos son compuestos orgánicos que contienen oxígeno, nitrógeno y/o azufre. Estos compuestos se adsorben en la superficie metálica bloqueando los sitios de corrosión activa (Mahmoud et al. 2013).

Dicho elemento se obtiene de sulfuros minerales como es el caso de la covelita (CuS), la calcocita (Cu_2S), la calcopirita (CuFeS_2) y la bornita (Cu_3FeS_3); o de óxidos, como la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$); la crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Estrucplan, 2010). A bajas concentraciones es un micronutriente para todos los seres vivos. El adulto promedio tiene entre 60 y 110 mg de cobre en el cuerpo. El hígado controla el almacenamiento de este elemento y cualquier exceso se elimina por la bilis (ASTDR, 2004).

La exposición a dosis altas de este elemento puede ser perjudicial para la salud del ser humano. La exposición prolongada a polvos de cobre puede irritar la nariz, boca, ojos y causar dolores de cabeza, mareo, náusea y diarrea. Si este es ingerido en el agua puede causar náuseas, vómitos, calambres estomacales o diarrea. Un envenenamiento por cobre puede causar desde daños al hígado y riñones hasta la muerte (Davis et al. 2003; ATSDR, 2004; OMS, 2006).

La Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006) en su *Guía de la calidad del agua potable* recomienda un nivel máximo de 2 mg/L. El mismo valor ha sido adoptado en

la Unión Europea como valor límite en agua potable, mientras que en Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental ha establecido un máximo de 1.3 mg/L.

En cuanto a la normatividad mexicana, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece un límite permisible de calidad del agua para uso y consumo humano de 2 mg/L y la NOM-001-SEMARNAT-1996 marca como límite máximo permitido (LMP) una concentración de 4 a 6 mg/L en agua para diversos usos.

Debido a las diversas propiedades tales como resistencia a la corrosión, ductilidad y maleabilidad, el cobre tiene amplios y diversos usos, ya que se emplea en la industria del transporte, la electrónica, construcción, agricultura, energía, salud y es un actor fundamental en la explotación minera, la producción de aleaciones, la fabricación de utensilios de cocina, equipos químicos y farmacéuticos, monedas y dispositivos anticonceptivos intrauterinos, entre otras aplicaciones (ASTDR, 2004). Actualmente, dicho elemento es un material esencial para la vida cotidiana del hombre, ya que es el principal conductor de la energía eléctrica y es, además, material indispensable para la fabricación de maquinaria industrial (Torres, 2005).

Derivado de la gran cantidad de usos que tiene el cobre y a que muchas de las industrias que lo utilizan no tienen el debido cuidado en el manejo y tratamiento de sus residuos, esto representa una contaminación importante, principalmente por filtración de mantos acuíferos o vertido directo en cuerpos hidrológicos. Algunos ejemplos de las actividades que contribuyen a la liberación del cobre son: la producción de madera y fertilizantes fosfatados (ATSDR, 2005), por tal razón este elemento entra a la cadena trófica y se encuentra disponible para su ingestión en exceso.

Entre los tratamientos para los efluentes que contienen este metal están: la precipitación (Romero et al. 2010), separación de membranas (Bringas, 2008) y electrodeposición (Romero et al, 2007). Aunque estos tratamientos son efectivos para la remoción de metales pesados en altas concentraciones, aun es necesario

desarrollar un nuevo método para tratar agua residual con cantidades diluidas de metales pesados. El intercambio de iones y la ósmosis inversa han mostrado resultados prometedores en el tratamiento de soluciones diluidas de metales, pero con un costo alto de operación. Por lo que la adsorción ha venido a ser una técnica alternativa en la remoción de metales pesados diluidos en las soluciones. Algunos materiales de origen biológico han sido usados como adsorbentes para remover metales del agua en efluentes industriales (Wan, et al. 2008).

1.2.2 Cadmio

El cadmio es un metal que forma parte del grupo IIB de la tabla periódica, con un peso atómico de 112.41; su forma iónica (Cd^{2+}) esta usualmente combinada con formas iónicas del oxígeno (óxido de cadmio CdO_2), cloruro (cloruro de cadmio, CdCl_2) o sulfuros (sulfato de cadmio CdSO_4) (Nava-Ruíz et al. 2011). Es un metal dúctil, de color blanco argentino con un ligero matiz azulado. Hay ocho isótopos estables en la naturaleza y se han descrito once radioisótopos inestables de tipo artificial. El cadmio es divalente en todos sus compuestos estables y su ion es incoloro (Pérez et al. 2012).

El cadmio no se encuentra en estado libre en la naturaleza, y la greenockita (sulfuro de cadmio), único mineral de cadmio, no es una fuente comercial del metal. Casi todo el que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de zinc, los cuales por lo general contienen de 0.2 a 0.4% (Sharpe, 1993). Estados Unidos, Canadá, México, Australia, Bélgica, Luxemburgo y República de Corea son fuentes importantes, aunque no todos son productores (Lenntech, 2016). En el pasado, un uso comercial importante del cadmio fue como cubierta electrodepositada sobre hierro o acero para protegerlos contra la corrosión. La segunda aplicación es en baterías de níquel-cadmio y la tercera como reactivo químico y pigmento. Se recurre a cantidades apreciables en aleaciones de bajo punto de fusión semejantes a las del metal de Wood, en rociadoras automáticas contra el fuego y en cantidad menor, en aleaciones de latón, soldaduras y cojinetes. Los compuestos de

cadmio se emplean como estabilizadores de plásticos y en la producción de cadmio fosforado. Por su gran capacidad de absorber neutrones, en especial el isótopo 113, se usa en barras de control y recubrimiento de reactores nucleares (Lenntech, 2016).

1.2.2.1 Efectos ambientales del cadmio

De forma natural grandes cantidades de cadmio son liberadas al ambiente, se ha estimado que 300,000 toneladas de este metal son liberadas al medio ambiente cada año de las cuales 4,000 a 13,000 toneladas son derivadas de las actividades humanas (Nava-Ruiz et al. 2011) como es la manufacturación en plantas electrónicas, fundidoras, fabricación de aleaciones, pigmentos, plásticos, pilas y procesos de refinación (Tejada-Tovar et al. 2015), el resto, es liberado en los ríos a través de la descomposición de rocas y una parte es liberado al aire a través de fuegos forestales y volcanes. Las aguas residuales con cadmio procedentes de las industrias mayoritariamente terminan en suelos (Programa de Naciones Unidas para el Medio, 2010). El cadmio de las corrientes residuales puede también entrar en él a través de la quema de residuos urbanos y de la quema de combustibles fósiles. Debido a las regulaciones sólo una pequeña cantidad de este contaminante entra en el agua, a través del vertido de casas o industrias. Otra fuente importante de emisión es la producción de fertilizantes fosfatados artificiales. Parte de éste metal terminará en el suelo después de que el fertilizante es aplicado en las granjas y el resto terminará en las aguas superficiales cuando los residuos del fertilizante se viertan por las compañías productoras. Además, puede ser transportado a grandes distancias cuando es absorbido por el lodo. Este lodo rico en cadmio puede contaminar las aguas superficiales y los suelos, siendo fuertemente adsorbido por la materia orgánica de la superficie. Cuando el Cd está presente en el suelo este puede ser extremadamente peligroso, especialmente si son ácidos, porque la toma a través de la comida puede incrementar, debido a la cadena alimenticia. Esto es un daño potencial para los seres vivos (Nava-Ruiz et al. 2011).

1.2.2.2 Efectos del Cadmio sobre la salud

Una exposición a niveles significativamente altos del cadmio ocurre cuando la gente fuma. El humo del tabaco lo transporta a los pulmones. La sangre lo transportará al resto del cuerpo donde puede incrementar los efectos por su potenciación que está ya presente por comer comida que lo contiene (Pérez, et al 2012). Otra alta exposición puede ocurrir con gente que vive cerca de los vertederos de residuos peligrosos o fábricas que lo liberan en el aire y gente que trabaja en las industrias de refinerías del metal. Cuando la gente lo respira se pueden dañar severamente sus pulmones. Esto puede incluso causar la muerte (Lenntech, 2016). Lleva bastante tiempo antes de que el cadmio que ha sido acumulado en los riñones sea excretado del cuerpo humano. Otros efectos sobre la salud que pueden ser causados por él son: Diarreas, dolor de estómago y vómitos severos, fractura de huesos, fallos en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad, daño al sistema nervioso central y al sistema inmune, además, desordenes psicológicos, posible daño en el ADN o desarrollo de cáncer (Lenntech, 2016).

1.2.3 Aluminio

El aluminio es el elemento metálico más abundante y constituye alrededor del 8% de la corteza terrestre (Cervantes et al. 2012). Es frecuente la utilización de sus sales en el tratamiento del agua como coagulantes para reducir el color, la turbidez, y el contenido de materia orgánica y de microorganismos. Este uso puede incrementar su concentración en el agua tratada; una concentración residual alta puede conferir al agua color y turbidez no deseables. La concentración de aluminio que da lugar a estos problemas es, en gran medida, función de varios parámetros de calidad del agua y factores relativos al funcionamiento de la planta de tratamiento del agua. La principal vía de exposición a él por parte de la población en general es por el consumo de alimentos, sobre todo de los que contienen compuestos de aluminio utilizados como

aditivos alimentarios. La contribución del agua de consumo a la exposición total por vía oral al aluminio suele ser menor que el 5% de la ingesta total (OMS, 2003).

Al parecer, el ser humano absorbe mal el aluminio y sus compuestos, aunque la tasa y grado de absorción no se han estudiado adecuadamente para todos los sectores de la población (Torrellas, 2012). El grado de absorción es función de varios parámetros, como el tipo de sal administrada, el pH (que influye en la especiación y solubilidad), la biodisponibilidad y factores nutricionales. Estos parámetros deben tenerse en cuenta en la dosimetría de tejidos y evaluación de la respuesta. Debido a estas consideraciones específicas acerca de la toxicocinética y toxicodinámica del aluminio, no es adecuado determinar un valor de referencia basado en los estudios con animales disponibles actualmente (OMS, 2003).

Hay escasos indicios de que la ingestión de aluminio por vía oral produzca toxicidad aguda en el ser humano, a pesar de la frecuente presencia del elemento en alimentos, agua de consumo y numerosos antiácidos. Se ha sugerido la hipótesis de que la exposición a este metal es un factor de riesgo para el desarrollo o aparición temprana de la enfermedad de Alzheimer en el ser humano (Torrellas, 2012; OMS, 2003).

La monografía de la OMS de 1997 sobre el aluminio de la serie Criterios de Salud Ambiental (CSA) concluye que:

- En definitiva, la correlación positiva entre el aluminio del agua de consumo y la enfermedad de Alzheimer, detectada en varios estudios epidemiológicos, no se puede descartar totalmente. No obstante, es preciso plantear reservas importantes respecto de la inferencia de una relación causal, dado que estos estudios no han tenido en cuenta factores de confusión demostrados ni la ingesta total de todas las fuentes.

- En su conjunto, los riesgos relativos de enfermedad de Alzheimer por exposición a concentraciones del contaminante en cuestión en el agua de consumo mayores que 100 µg/L, según determinan estos estudios, son bajos (menores que 2,0). Pero, dado que las estimaciones del riesgo son imprecisas, por diversos motivos de tipo metodológico, no se puede calcular con precisión un riesgo atribuible poblacional. Estas predicciones imprecisas pueden, no obstante, ser útiles para adoptar decisiones relativas a la necesidad de controlar la exposición a el por parte de la población general.

1.3 Adsorción

La adsorción es la adherencia o la retención de una capa fina de moléculas de un gas o una mezcla líquida en contacto con una superficie sólida, resultado del campo de fuerzas en esa superficie. La superficie del sorbente puede presentar afinidades diferentes a los diversos componentes del fluido, y provoca que la composición de la capa adsorbida sea diferente a la composición del seno del fluido. Este fenómeno es un excelente medio de remoción de contaminantes, ya que se retiran los componentes no deseados de una mezcla fluida, además de que las cantidades retiradas pueden ser muy altas con respecto a otros métodos (Rivera, 2013).

Generalmente la adsorción se ve favorecida por la disminución de la temperatura, aumento de la presión y el aumento de la concentración del contaminante. Por lo contrario, la desorción, que es la operación inversa, permite recuperar el contaminante adsorbido, invirtiendo estos parámetros, especialmente aumentando la temperatura (Castells, 2012).

Existen dos tipos de adsorción, la física y la química. La primera, también denominada fisisorción se debe a fuerzas de atracción secundarias (Van der Waals), como las interacciones dipolo-dipolo y se asemeja a la condensación de los grupos funcionales de un vapor sobre un líquido de la misma composición. La adsorción química o

quimisorción implica la formación de enlaces químicos, se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. La importancia de la quimisorción es capital pues casi todas las reacciones catalizadas por un sólido requieren, como etapa intermedia en el proceso global, la quimisorción de uno o más reactantes. Identificar y conocer cómo se comportan las especies quimisorbidas es básico para comprender mecanismos catalíticos reales (Izquierdo et al. 2004; Cortés, 2009).

La adsorción se da preferentemente por afinidad de grupos funcionales a iones, ya sean metálicos o de colorantes. Ejemplo de ello es para los ligandos: NH_3 , N_2 , RNH_2 , R_2NH , $=N-$, $-CO-N-R$, O_2 , O_2^{2-} que tienen afinidad a los siguientes iones intermedios Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As (Tejada-Tovar et al. 2015).

El tipo de adsorción existente puede ser calculada con el conocimiento de que el rango de 5 a 40 KJ/mol en la energía de activación corresponde a un mecanismo de fisorción y el rango de 40 a 800 KJ/mol un mecanismo de quimisorción (Pacheco-Sánchez et al. 2015), y esto concuerda con lo reportado por Atkins, donde los valores de entalpía de fisorción están en la región de 20 KJ/mol y la entalpía de quimisorción corresponde a valores que se encuentran en la región de 200 KJ/mol (Atkins et al. 2010).

1.4 Remoción de metales a través de Quitosano

Recientemente y como una respuesta a la problemática de los metales pesados se han desarrollado procedimientos para tratar de contrarrestar la contaminación en los cuerpos de agua. Entre estos, se encuentra la bioadsorción que es una propiedad de superficie mediante la cual ciertos sólidos (de origen biológico) captan con preferencia determinados metales de una solución concentrándolos en su superficie. Para lo cual muchos materiales de origen biológico han sido estudiados como adsorbentes para

remover iones metálicos del agua en efluentes industriales (Bayrammoglu et al. 2002). Uno de esos materiales es el quitosano, polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos y en los exoesqueletos de crustáceos (Díaz de Apodaca et al. 2007).

1.4.1 Quitosano

La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza. Se encuentra en los crustáceos, en el exoesqueleto de algunos insectos y en las paredes celulares de muchos hongos y algas, el quitosano es su derivado.

La quitina es un subproducto importante de varias industrias como la pesquera y la cervecera. La quitina y el quitosano son biopolímeros que en los últimos años han encontrado una gran cantidad de aplicaciones, especialmente en la industria alimentaria y en la biotecnológica. La quitina está formada por unidades de 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucosa unidas por enlaces β -(1 \rightarrow 4). (Rivera-Cruz, 2013).

La principal fuente de producción del quitosano es a partir de la desacetilación de la quitina en medio alcalino proveniente de los desechos de la industria cangrejera y camaronera (Chávez et al. 2012), esto ante la limitada presencia en forma natural del quitosano, en comparación con la quitina. Dado lo anterior es evidente la importancia de los procesos de desacetilación de la quitina desarrollados para su obtención, los cuales se realizan generalmente en fase heterogénea, mediante el tratamiento de la quitina con solución concentrada de NaOH (Mármol et al. 2011).

La desacetilación de la quitina se realiza dejando libre el grupo amino del carbono 2, este proceso nunca llega al 100%. Es por ello que el quitosano es un copolímero de β -(1-4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopiranososa y β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopiranososa. En la Figura 1.2 se presenta la reacción de desacetilación de la quitina para obtener quitosano. El grado de desacetilación (DA) puede ser determinado por

espectroscopia de resonancia magnético nuclear (NMR), o por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR): en el quitosano, el DA está en el rango de 60-100% (Crini et al. 2008; Mármol et al. 2011; Colina et al. 2014).

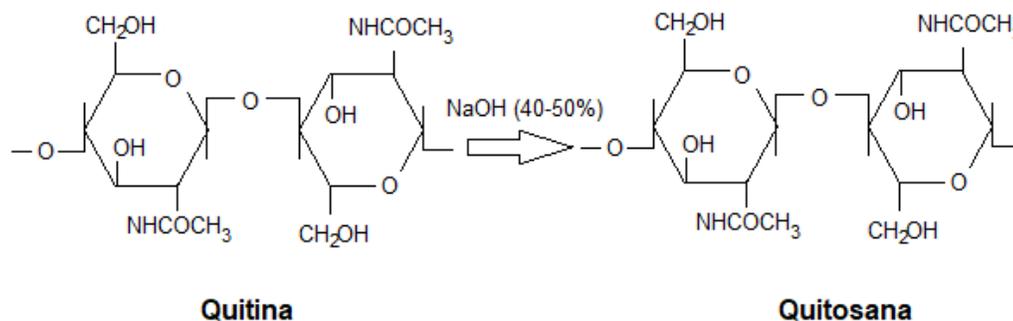


Figura 1.2. Representación esquemática de la reacción de desacetilación de la quitina (Crini et al. 2008).

El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos (Chávez et al. 2012). Hoppe-Seyler la denominó “quitosano” en 1894 (también se conoce como quitosana en algunos lugares). En la Figura 1.3 se presenta su estructura (Suárez, et al. 2018).

El quitosano en medio ácido se protona y el grupo amino al que se le atribuye la adsorción de contaminantes pasa de NH_2 a NH_3^+ , a éste último se le realizará el estudio hacia los contaminantes metálicos y colorantes azoicos por lo que se verificará la forma de enlace que se lleva a cabo (Crini et al. 2008; Suárez et al. 2017).

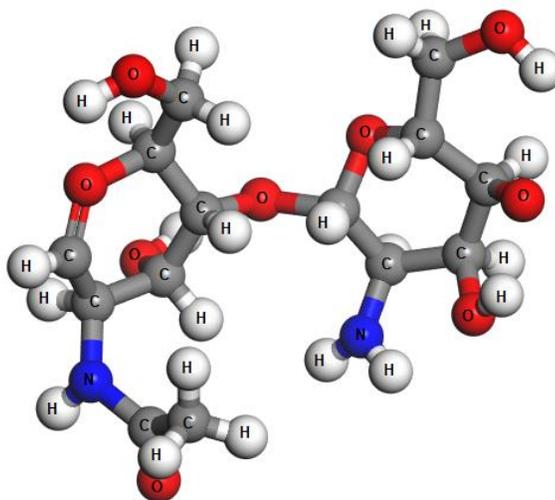


Figura 1.3. Unidad repetitiva del quitosano (Suárez, et al. 2018).

1.5 Enlace Atómico

Un enlace atómico es un enlace químico. El enlace químico es el proceso físico responsable de las interacciones entre átomos y moléculas. Hay cuatro tipos de enlaces atómicos en la naturaleza: el enlace metálico, enlace iónico, enlace covalente y de Van der Waals. También se conocen como enlaces cohesivos (Matus et al. 2011).

1.6 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (o DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica.

La DFT proporciona una alternativa económica para la determinación de átomos, moléculas y sólidos (Parr et al. 1989, Dreizler et al. 1990), también facilita los cálculos

de uno o más grupos funcionales que se desea obtener. Uno de los métodos del DFT es la densidad local de aproximación (LDA), la cual toma el funcionamiento de la densidad como un gas uniforme del electrón. Generalmente esto permite determinar las propiedades moleculares (Lowe et al. 2006). La DFT incluye el funcional GGA que tiene una posibilidad que va más allá de la densidad local de aproximación en ese contexto de la teoría del funcional de la densidad. La teoría DFT es una herramienta que calcula la energía como un funcional de la densidad electrónica molecular.

Los orígenes de la teoría del funcional de la densidad electrónica se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920 al resolver la ecuación de Schrödinger para el problema de una partícula en una caja tridimensional. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 1960 cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente. En 1998, Walter Kohn recibió el premio Nobel de Química por sus aportes al desarrollo de esta teoría (The Nobel Foundation, 1998; Gázquez et al. 2016).

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica (Gázquez et al. 2016). Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o, menos aun analíticamente.

La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de onda de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la

densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados.

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, y se habla de la TD-DFT o Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo y del dominio relativista. Entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados (Laurent et al. 2013).

Como ya se ha visto, la Teoría Funcional de la Densidad se ha ido desarrollando a lo largo del tiempo y ha sido perfeccionada cada vez más. Sin embargo, hoy en día, aun cuenta con ciertas desventajas por lo que se elaboró una tabla donde se aprecian algunas ventajas y desventajas, además de algunas aplicaciones. ver la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de la DFT

VENTAJAS	APLICACIONES	DESVENTAJAS
Para muchos métodos más sofisticados se utiliza como punto de partida los resultados de la DFT	Los resultados son muy satisfactorios, y que, por su bajo costo computacional, es la única forma de abordar sistemas más allá de cierta complejidad.	Se trabaja con la densidad electrónica y hay que encontrar el funcional adecuado para el sistema en estudio.
		En física se le considera método <i>ab initio</i> .
		No se requiere ningún tipo de parámetro adicional ni ajuste obtenido de resultados experimentales.
		Para obtener resultados confiables en sistemas moleculares que sean fácilmente optimizables.

1.6.1 DMol³

DMol³ permite dar forma a la estructura electrónica y energética de los grupos funcionales, sólidos y superficies utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT). Esto produce resultados muy precisos, mientras se mantiene el coste computacional bastante bajo para un método *ab initio*. Se puede estudiar una amplia gama de sistemas que utilizan DMol³, incluyendo moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales moleculares, sólidos covalentes, sólidos metálicos y superficies de un material. Con DMol³, se puede predecir la estructura, las energías de reacción, las barreras de reacción, propiedades termodinámicas, la óptica y los espectros de vibración.

El módulo DMol³ permite dar forma a la estructura electrónica y energética de moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales moleculares, sólidos covalentes, sólidos

metálicos y superficies infinitas. Actualmente DMol³ puede realizar varias tareas diferentes:

- Cálculo de la energía de punto único
- Optimización de la geometría
- La dinámica molecular
- Búsqueda del estado de transición
- Optimización del estado de transición
- Después de un camino de reacción
- Cálculos constantes elásticas
- Cálculos cinéticos de reacciones
- Cálculos de transporte de electrones

Cada uno de estos cálculos se puede configurar para que genere propiedades físicas y químicas especificadas. Una tarea adicional, conocida como un cálculo de propiedades, le permite reiniciar un trabajo terminado para calcular propiedades adicionales que no se calculan como parte de la ejecución original.

1.6.2 Thomas-Fermi

La teoría funcional de la densidad de la estructura electrónica, es una teoría notable que permite sustituir la complicada función de onda $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ y la asociada ecuación de Schrödinger por la mucha más simple densidad electrónica $\rho(r)$ y su esquema de cálculo asociada (Parr et al. 1989). Hay una larga historia de tales teorías, que hasta 1964 sólo habían estado como modelos. La historia comienza con las obras de Thomas y Fermi en la década de 1920 (Parr et al. 1989). Estos autores se dieron cuenta de que las consideraciones estadísticas pueden ser utilizadas para aproximar la distribución de los electrones en un átomo. Los supuestos establecidos por Thomas son los siguientes: "Los electrones se distribuyen uniformemente en el espacio de las

fases de seis dimensiones para el movimiento de un electrón a razón de dos por cada h^3 de volumen" y que no es un campo potencial efectivo que " está a su vez determinada por la carga nuclear y esta distribución de los electrones". La fórmula Thomas-Fermi de densidad de electrones se puede derivar de estos supuestos (Parr et al. 1989).

Se divide el espacio en muchos pequeños cubos (celdas), cada uno de lado l y el volumen $\Delta V = l^3$, conteniendo cada uno un número fijo de electrones ΔN (que puede tener diferentes valores para diferentes celdas), y se supone que los electrones en cada celda se comportan como fermiones independientes a la temperatura de 0 K, con las celdas independientes el uno del otro.

Los niveles de energía de una partícula en un pozo infinito en tres dimensiones están dados por la fórmula

$$\begin{aligned}\varepsilon(n_x, n_y, n_z) &= \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2, n_y^2, n_z^2) \\ &= \varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2\end{aligned}\quad 1.1$$

Donde $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$, y la segunda igualdad define la cantidad R . Para números cuánticos altos, es decir, para la gran R , el número de los niveles de energía distintos con energía menor que ε se puede aproximar por el volumen de un octante de una esfera de radio R en el espacio (n_x, n_y, n_z) . Este número es

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2 \varepsilon}{h^2} \right)^{3/2}\quad 1.2$$

El número de niveles de energía entre ε y $\delta\varepsilon$ es consecuencia

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon)$$

$$= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2) \quad 1.3$$

donde la función $g(\varepsilon)$ es la densidad de estados en energía ε .

Para calcular la energía total de la celda con ΔN electrones, tenemos que la probabilidad de que el estado con energía ε , para ser ocupados, lo que llamamos $f(\varepsilon)$. Esta es la distribución Fermi-Dirac,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad 1.4$$

los cuales a 0 K se reduce a una función escalón:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon \geq \varepsilon_F \end{cases} \quad \text{como } \beta \rightarrow \infty \quad 1.5$$

Donde ε_F es la llamada energía de Fermi. Todos los estados con energía menor que ε_F están ocupados y los que tienen la energía mayor que ε_F están desocupados. La energía de Fermi ε_F es el límite de temperatura cero del potencial químico μ .

Ahora nos encontramos con la energía total de los electrones en esta celda sumando las contribuciones de los diferentes estados de energía:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{3/2} \end{aligned} \quad 1.6$$

donde el factor 2 entra, ya que cada nivel de energía está ocupado por partida doble, por un electrón con espín α y otro con un spin β . La energía de Fermi ε_F está relacionada con el número de electrones ΔN en la celda, a través de la fórmula

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{3/2}\end{aligned}\quad 1.7$$

La eliminación de ε_F de la ecuación 1.6 por .1.7 obtiene

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_F \\ \Delta E &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}\end{aligned}\quad 1.8$$

La ecuación 1.8 es una relación entre la energía cinética total y la densidad de electrones $\rho = \Delta N / l^3 = \Delta N / \Delta V$ para cada celda en el espacio. Debe tenerse en cuenta que las diferentes celdas pueden tener diferentes valores de densidad (ρ) y en la adición de las contribuciones de todas ellas, se encuentra la energía cinética total en unidades atómicas,

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871 \quad 1.9$$

Donde el límite $\Delta V \rightarrow 0$, con $\rho = \Delta N / \Delta V = \rho(r)$ finita, se ha adoptado para dar una integración en lugar de una suma. Esta es la famosa energía cinética de Thomas-Fermi funcional, que Thomas y Fermi se atrevieron a aplicar a los electrones en los átomos, de la manera que se explica a continuación. Nos encontramos aquí en primer lugar una de las ideas más importantes de la moderna teoría funcional de la densidad, la aproximación de densidad local (LDA). En esta aproximación, las propiedades electrónicas se determinan como funcionales de la densidad de electrones aplicando

localmente relaciones apropiadas para un sistema electrónico homogéneo. LDA se emplea para las características distintas de la energía cinética (Parr et al. 1989).

Si sólo se tienen en cuenta las energías electrostáticas clásicas de atracción de electrón—núcleo y repulsión electrón-electrón, se obtiene, una fórmula de la energía de un átomo en términos de densidad de electrones solo:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C \int_F \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad 1.10$$

Esta es la energía funcional de la teoría de Thomas-Fermi de los átomos. Para los grupos funcionales, el segundo término es modificado apropiadamente.

Ahora suponemos que para el estado fundamental de un átomo de interés de la densidad electrónica minimiza la energía funcional $E_{TF}[\rho(r)]$, bajo la restricción

$$N = N[\rho(r)] = \int \rho(r) dr \quad 1.11$$

Donde N es el número total de electrones en el átomo. La densidad electrónica del estado fundamental debe satisfacer el principio variacional.

$$\delta \{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} (\int \rho(r) dr - N) \} = 0 \quad 1.12$$

que produce la ecuación de Euler-LaGrange

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(r) - \phi(r) \quad 1.13$$

Donde $\phi(r)$ es el potencial electrostático en el punto r debido al núcleo y toda la distribución de electrones:

$$\phi(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(r_2)}{|r - r_2|} dr_2 \quad 1.14$$

La ecuación 1.13 se puede resolver en relación con la restricción 1.11, y la densidad de electrones resultante se inserta en 1.10 para dar la energía total. Esta es la teoría Thomas-Fermi del átomo.

Innumerables modificaciones y mejoras de la teoría de Thomas-Fermi se han hecho en los últimos años por el hecho de que la exactitud de los átomos no es tan alta como con otros métodos. Esto hizo que el método no llegara a ser visto como un modelo simplista de no mucha importancia real para predicciones cuantitativas en física atómica o molecular o de estado sólido.

Sin embargo, la situación cambió con la publicación del artículo de referencia por Hohenberg y Kohn (1964). Se proporcionan los teoremas fundamentales que muestran que para estados fundamentales del modelo de Thomas-Fermi puede considerarse como una aproximación a una teoría exacta, la teoría de la densidad funcional. Existe un funcional exacto de energía $E[\rho]$ y existe también un principio variacional exacto (ecuaciones 1.1—1.12) (Parr et al. 1989).

1.6.3 Teorema de Hohenberg-Kohn

El método DFT está basado en los teoremas de Hohenberg-Kohn, los cuales permiten escribir la energía total del sistema en términos de la densidad de carga; sin embargo, la aplicación práctica de este es únicamente posible por la ecuación de Kohn-Sham la cual mapea el problema de muchos cuerpos a uno de partículas independientes, donde toda la información del sistema cuántico de los electrones que interactúan está incluida en el término de correlación e intercambio. De este modo el intercambio y correlación funcional contiene todas las interacciones cuánticas del electrón. Como primera aproximación los enfoques funcionales de intercambio y correlación hacen uso

de un gas de electrones homogénea, esto se conoce como la aproximación de densidad local (LDA). El enfoque LDA generalmente funciona bien para la mayoría de los sistemas, en particular para la predicción de parámetros geométricos. El siguiente nivel es la aproximación de gradiente generalizado (GGA), que considera las variaciones de densidad a través de los derivados de esta cantidad (Pacheco-Sánchez et al. 2015).

1.6.4 El método Kohn-Sham

Es atractivo que la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico se puede obtener como el mínimo de la energía funcional

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho] \quad 1.15$$

Donde

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad 1.16$$

La densidad electrónica del estado fundamental es la densidad que minimiza $E[\rho]$ y por lo tanto satisface la ecuación de Euler

$$\mu = v(r) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad 1.17$$

Donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado con la restricción

$$\int \rho(r)dr = N \quad 1.18$$

Entre todas las posibles soluciones de la ecuación 1.17, se toma el que minimiza $E[\rho]$ (en oposición a los asociados con otra extrema).

Thomas-Fermi y los modelos relacionados constituyen un enfoque directo, mediante el cual se construyen formas aproximadas explícitas para $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$. Esto produce una simplicidad de las ecuaciones que implican solo la densidad de electrones. Sin embargo, hay dificultades aparentemente insuperables en ir más allá del nivel de aproximación en bruto. En un cambio de la simplicidad de la precisión, Kohn y Sham

(1965) propusieron un enfoque indirecto ingenioso a la energía cinética $T[\rho]$, conocido como método Kohn-Sham (KS). De ese modo se volvió la teoría funcional de la densidad en una herramienta práctica para los cálculos rigurosos.

Kohn y Sham proponen la introducción de los orbitales en el problema de tal manera que la energía cinética se puede calcular simplemente para una buena precisión, dejando una pequeña corrección residual que se maneja por separado. Para entender lo que está involucrado y qué hicieron Kohn y Sham, es conveniente comenzar con la fórmula exacta para la energía cinética del estado fundamental,

$$T = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad 1.19$$

Donde ψ_i y n_i son, espín-orbitales naturales y sus números de ocupación, respectivamente. El principio de exclusión de Pauli requiere que $0 \leq n_i \leq 1$; en la teoría Hohenberg-Kohn T es una función de la densidad total de electrones.

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad 1.20$$

Para cualquier sistema de interacción de interés, hay un número infinito de términos en la ecuación 1.19 o 1.20, que es la más eficaz. Kohn y Sham (1965) mostraron que se puede construir una teoría usando fórmulas simples a saber:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad 1.21$$

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad 1.22$$

Las ecuaciones 1.21 y 1.22 son el caso especial de la ecuación 1.19 y 1.20 teniendo $n_i = 1$ para N orbitales y $n_i = 0$ para el resto; esta representación de la energía cinética y la densidad es válida para la función de onda determinantal que describe exactamente N electrones no interactuantes.

Se sabe que cualquier densidad ρ no negativa, continua y normalizada es N -representable y siempre se puede descomponer según la ecuación 1.22.

En analogía con la definición Hohenberg-Kohn de la función universal, Kohn y Sham demandan un sistema de referencia no interactuante y que corresponde, con el Hamiltoniano

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(r) \quad 1.23$$

en el que no hay términos de repulsión electrón-electrón, y para el cual la densidad electrónica del estado fundamental es exactamente ρ . Para este sistema habrá una función de onda exacta del estado fundamental determinantal exacto.

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N] \quad 1.24$$

Donde el ψ_i son los N estados propios más bajos del Hamiltoniano de un electrón \hat{h}_s

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - v_s(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad 1.25$$

La energía cinética es $T_s[\rho]$ dada por 1.21

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \langle \Psi_s | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_s \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad 1.26$$

y la densidad se descompone como la ecuación 1.22.

La definición anterior de $T_s[\rho]$ deja una restricción indeseable en la densidad que tiene que ser no interactuante v -representable, es decir, debe existir un estado fundamental no interactuante con la propuesta $\rho[r]$. Esta restricción en el dominio de definición de

$T_s[\rho]$ puede ser levantada y $T_s[\rho]$ de la forma de la ecuación 1.21 se puede definir para cualquier densidad derivada de una función de onda antisimétrica.

La cantidad $T_s[\rho]$, aunque se define de forma única para cualquier densidad, todavía no es la energía cinética exacta funcional $T_s[\rho]$. La idea muy inteligente de Kohn y Sham (1965) es la creación de un problema de interés de una manera tal que $T_s[\rho]$ es el componente de energía cinética exacta. La teoría resultante, como se verá de inmediato, resulta ser de la forma de partículas independientes. Sin embargo, es exacta (Pacheco, 2009).

Para producir la separación deseada de $T_s[\rho]$ como el componente de la energía cinética, se reescribe como

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 1.27$$

Donde

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad 1.28$$

La cantidad definida $E_{xc}[\rho]$ se llama la energía de intercambio-correlación; que contiene la diferencia entre T y T_s presumiblemente bastante pequeño y la parte no clásica de $V_{ee}[\rho]$.

La ecuación de Euler ahora se convierte

$$\mu = v_{ef}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad 1.29$$

en el que el potencial efectivo se define por KS

$$\begin{aligned} v_{eff}(r) &= v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \\ &= v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \end{aligned} \quad 1.30$$

con el potencial de cambio de correlación

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad 1.31$$

La ecuación 1.29 no es más que un reordenamiento de la ecuación 1.17, y la forma explícita de $T_s[\rho]$ en términos de densidad es aún desconocida. Por el contrario, seguimos el enfoque indirecto diseñado por Kohn y Sham; para una aproximación directa.

El tratamiento de Kohn-Sham es como sigue. La ecuación 1.29 con 1.18 (como restricción) es precisamente la misma ecuación que se obtiene a partir de la teoría convencional del funcional de cuando uno se aplica a un sistema de electrones no interactuante en movimiento en el potencial externo $v_s(r) = v_{eff}(r)$. Por lo tanto, para un $v_{eff}(r)$, se obtiene el $\rho(r)$ que satisface la ecuación 1.29 simplemente mediante la resolución de las N ecuaciones de un electrón.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad 1.32$$

y el establecimiento

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r,s)|^2 \quad 1.33$$

Aquí, v_{eff} depende de $\rho(r)$ a través de la ecuación 1.31, por lo tanto, las ecuaciones 1.30, 1.32 y 1.33 deben ser resueltas auto-consistentemente. Se inicia con una suposición $\rho(r)$, de las construcciones de $v_{eff}(r)$ de la ecuación 1.30, y luego se encuentra un nuevo $\rho(r)$ de las ecuaciones 1.32 y 1.33. La energía total se puede calcular directamente a partir de la ecuación 1.15 con la ecuación 1.27, o indirectamente de la ecuación 1.24 (Parr et al. 1989). Las ecuaciones 1.30 a 1.33 son las célebres ecuaciones de Kohn-Sham.

1.6.5 Aproximaciones de Born Oppenheimer

Los orbitales moleculares y las superficies de energía de las interacciones $NH_3^+ + SO_3^-$, $NH_3^+ + Cu^{++}$, $NH_3^+ + Cd^{++}$, $NH_3^+ + Al^{++}$, se pueden encontrar resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas multielectrónicos. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está dada por:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad 1.34$$

Donde H es el operador Hamiltoniano de un sistema molecular (constituido de N electrones y S núcleos). E es la energía del sistema y ψ es la función de onda del sistema. El Hamiltoniano completo (en unidades atómicas) está descrito por la siguiente expresión:

$$H = -\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{2M_k} - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu \geq 1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{k \geq 1}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad 1.35$$

En esta expresión, M_k es el cociente entre la masa del núcleo y la masa del electrón, y Z_k es el número atómico del núcleo k . Los operadores laplacianos ∇_{μ}^2 y ∇_k^2 indican diferenciación con respecto a las coordenadas μ -ésimo electrón y el k -ésimo núcleo respectivamente. La distancia entre el μ -ésimo electrón y el k -ésimo núcleo es $r_{\mu k}$; R_{kl} representa la distancia entre el k -ésimo núcleo y el l -ésimo núcleo y $r_{\mu\nu}$ es la distancia entre el μ -ésimo y el ν -ésimo electrón. El primer término del Hamiltoniano es el operador de energía cinética de los electrones, el segundo término representa el operador de energía cinética de los núcleos, el tercer término representa la energía potencial de la atracción coulombiana entre los electrones y los núcleos, el cuarto representa la energía potencial de la repulsión entre electrones y el quinto término representa la energía potencial de repulsión entre núcleos.

Debido a la gran diferencia entre las masas de los electrones y las masas de los núcleos, los electrones pueden responder casi instantáneamente al desplazamiento del núcleo, y por lo tanto los núcleos se mueven más lentamente y se pueden considerar casi fijos, mientras que los electrones en una molécula se mueven en el campo de estos núcleos fijos. Este es el primer paso de la aproximación de Born-Oppenheimer (Pacheco, 2009).

Bajo esta aproximación, el operador de energía cinética de los núcleos se puede despreciar, entonces la energía potencial de la repulsión de los núcleos se considera como una constante. Los términos que sobreviven a esta simplificación constituyen el Hamiltoniano electrónico que describe el movimiento de N electrones en el campo producido por S núcleos fijos (Atkins et al. 1997), esta ecuación corresponde únicamente a la contribución electrónica (Hamiltoniano electrónico) y para considerar la energía total del sistema es necesario adicionar la energía de los núcleos

$$H = -\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu \geq 1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad 1.36$$

Entonces la ecuación de Schrödinger electrónica está dada por

$$H_{elect} \psi_{elect} = E_{elect} \psi_{elect} \quad 1.37$$

Donde ψ_{elect} es la función de onda electrónica

$$\psi_{elect} = \psi_{elect}(r_{\mu}, R_k) \quad 1.38$$

La cual contiene información física acerca de los electrones de la molécula. Esta función depende explícitamente de las coordenadas electrónicas r_{μ} e implícitamente de las coordenadas R_k de los núcleos, de manera similar que la energía electrónica

$$E_{elect} = E_{elect} R_k \quad 1.39$$

La energía total en la aproximación de núcleos fijos viene dada por

$$E_{total} = E_{elect} \sum_{k=1}^S \sum_{l \geq 1}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad 1.40$$

Donde la repulsión nuclear es constante. Entonces, la ecuación 1.39 conforma el problema electrónico de una molécula.

Para el tratamiento del movimiento de los núcleos que es el segundo paso de la aproximación Born-Oppenheimer se procede de la misma forma que en el problema electrónico, reemplazando las coordenadas electrónicas por los valores del promedio obtenido sobre la función de onda electrónica. Lo anterior genera un Hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos dentro del campo promedio de los electrones.

$$\begin{aligned} H_{nuclear} &= -\sum_{k=1}^N \frac{\nabla_K^2}{2M_k} + \left\langle -\sum_{\mu=1}^S \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu' \geq 1}^N \frac{1}{r_{\mu\mu'}} \right\rangle + \sum_{k=1}^S \sum_{l \geq k}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \\ &= -\sum_{k=1}^S \frac{\nabla_K^2}{2M_k} + E_{elect}(R_k) + \sum_{k=1}^S \sum_{l \geq k}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \end{aligned}$$

De donde:

$$H_{nuclear} = -\sum_{k=1}^S \frac{\nabla_K^2}{2M_k} + E_{total}(R_k) \quad 1.41$$

La $E_{total}(R_k)$ proporciona una energía potencial para el movimiento de los núcleos. En general, esta función constituye una superficie de energía potencial como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.4.

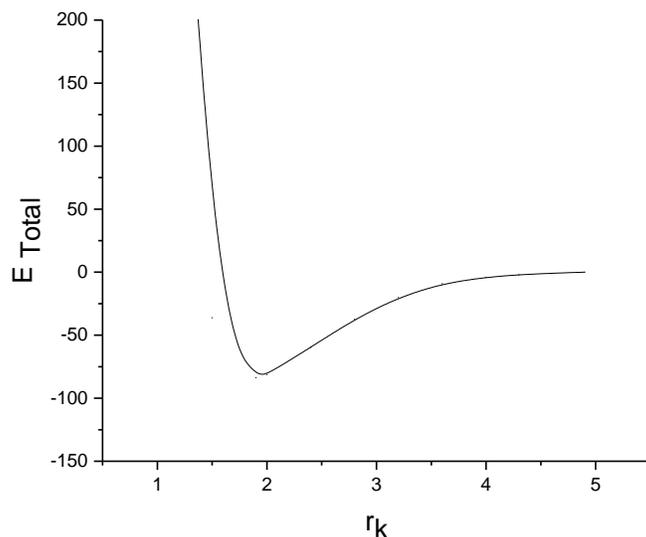


Figura 1.4. Esquema de una curva potencial E_{Total} contra r_k .

Las soluciones que proporcionan la ecuación de Schrödinger nuclear:

$$H_{\text{nuclear}}\psi_{\text{nuclear}} = \xi\psi_{\text{nuclear}} \quad 1.42$$

describen la vibración, la rotación y la traslación de una molécula, donde la función de onda es:

$$H_{\text{nuclear}} = \psi_{\text{nuclear}}(R_k) \quad 1.43$$

y ξ es la aproximación de Born-Oppenheimer a la energía total de la ecuación 1.34 e incluye la energía electrónica, vibracional, rotacional y traslacional del sistema en consideración. La aproximación correspondiente a la función de onda de la ecuación 1.34 es:

$$\psi(r_\mu, R_k) = \psi_{\text{elect}}(r_\mu, R_k)\psi_{\text{nuclear}}(R_k) \quad 1.44$$

Debido a que en el primer paso de la aproximación de Born-Oppenheimer se considera que los núcleos “están fijos” (movimiento lento respecto a los electrones) y que la

contribución por repulsión de los núcleos es “constante”, en lo que sigue, se considerará solo la parte electrónica de la ecuación 1.40. En estas expresiones tanto el Hamiltoniano electrónico como la función de onda electrónica se presentan sin el subíndice *elect*, esto por el uso de la aproximación de Born-Oppenheimer y por lo tanto la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica está determinada por:

$$H\psi(\bar{r}, \bar{R}) = E(\bar{R})\psi(\bar{r}, \bar{R}) \quad 1.45a$$

Para un conjunto fijo de núcleos localizados en \bar{R} . Así, el Hamiltoniano está dado por:

$$H = -\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{v \geq 1}^N \frac{1}{r_{\mu v}} + cte. \quad 1.45b$$

En cálculos de estructura molecular es conveniente no incluir la energía de repulsión núcleo-núcleo en H , y sumarla únicamente al final del cálculo como un término constante para cada configuración de los núcleos (Pacheco, 2009). Existen básicamente dos metodologías principales para resolver esta ecuación:

La primera, relacionada con los cálculos *ab initio*, donde se escoge un modelo para la función de onda electrónica y se resuelven las ecuaciones 1.45a y 1.45b, utilizando como entrada sólo los valores de las constantes fundamentales y los números atómicos de los núcleos. La precisión está determinada fundamentalmente por el método seleccionado para dicha función de onda. Es importante mencionar que para grupos funcionales mayores los cálculos *ab initio* son computacionalmente muy largos, dando lugar al desarrollo de los métodos conocidos como semiempíricos o aproximados para tratar una variedad más amplia de especies moleculares. El uso de pseudopotenciales permite mantener el estudio *ab-initio* por lo menos de los electrones de valencia, *i.e.*, aquellos que toman parte en la formación de las ligaduras del sistema molecular o supermolecular.

La segunda metodología tiene que ver precisamente con los métodos semiempíricos, en éstos se hace uso de una forma simplificada del Hamiltoniano, así como de parámetros ajustables con valores obtenidos de datos experimentales (Pacheco, 2009).

1.6.6 Dinámica Molecular de Ehrenfest

Una manera de salir del cuello de botella de la dimensionalidad que no sea aproximarse a la superficie de energía potencial global o reducir el número de grados activos de libertad es tomar en serio la aproximación clásica de núcleos a las ecuaciones TDSC (Ecuación 1.46 y 1.47).

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \int dr \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi \quad 1.46$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}_e(\{r_i\}, \{R_I(t)\}) \Psi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) \quad 1.47$$

Esto equivale a calcular la fuerza Ehrenfest resolviendo realmente de forma numérica:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \int dr \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi \quad 1.48$$

$$= \nabla_I \langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle$$

$$= -\nabla_I \langle \mathcal{H}_e \rangle$$

$$= -\nabla_I V_e^E$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\sum \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathcal{H}_e \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{r_i\}, \{R_I(t)\}) \right] \Psi$$

$$= \mathcal{H}_e \Psi \quad 1.49$$

Por lo tanto, se considera que el enfoque de Ehrenfest incluye transiciones adiabáticas no rigurosamente entre diferentes estados electrónicos Ψ_k y Ψ_l dentro del marco del movimiento nuclear clásico y la aproximación del campo medio (TDSCF) a la

estructura electrónica, para revisiones y, por ejemplo, para una implementación en términos de teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (Marx et al. 2000).

La restricción a un estado electrónico en la ecuación de expansión, que en la mayoría de los casos es el estado fundamental 0, conduce a la ecuación 1.50.

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle \quad 1.50$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = \mathcal{H}_e \Psi_0 \quad 1.51$$

como un caso especial de las ecuaciones 1.48-1.49; tenga en cuenta que \mathcal{H}_e es dependiente del tiempo de las coordenadas nucleares $\{\ddot{R}_I(t)\}$. Un punto que vale la pena mencionar aquí es que la propagación de la función de onda es unitaria, es decir, la función de onda conserva su norma y el conjunto de sustrato orbital para construir la función de onda permanecerá ortonormal (Marx et al. 2000).

La dinámica molecular de Ehrenfest es sin duda el enfoque más antiguo de la dinámica molecular y es utilizada de forma atípica para problemas de tipo de colisión y dispersión. Sin embargo, nunca se usó ampliamente para sistemas con muchos grados de libertad activos, típicos de problemas de materia condensada (Marx et al. 2000).

1.6.7 Aproximaciones de Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)

Un enfoque alternativo para incluir la estructura electrónica en las simulaciones de dinámica molecular consiste en resolver directamente el problema de la estructura electrónica estática en cada paso de dinámica molecular dado el conjunto de posiciones nucleares fijas en el tiempo. Así, la estructura electrónica se reduce a la hora de resolver el problema cuántico independiente, por ejemplo, resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo simultáneamente a la propagación

de los núcleos a través de la dinámica molecular clásica. Por lo tanto, la dependencia del tiempo de la estructura electrónica es una consecuencia del movimiento nuclear y no intrínsecas en dinámica molecular de Ehrenfest (Marx et al. 2000). El método resultante de dinámica molecular de Born Oppenheimer está definido por:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \{\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle\} \quad 1.52$$

$$E_0 \Psi_0 = \mathcal{H}_e \Psi_0 \quad 1.53$$

para el estado fundamental electrónico. Una profunda diferencia con respecto a la dinámica de Ehrenfest con respecto a la necesidad de movimiento del núcleo es que el mínimo de $\langle H_e \rangle$ tiene que ser alcanzado en cada paso de dinámica molecular de Born-Oppenheimer según a la ecuación (1.52). En la dinámica de Ehrenfest, por otro lado, una función de onda que minimizaba inicialmente a $\langle H_e \rangle$ también se mantendrá en su mínimo respectivo a medida que los núcleos se mueven de acuerdo con la ecuación 1.50 (Marx et al. 2000; Zaragoza, et al. 2005).

Una extensión natural y directa del estado fundamental de la dinámica Born-Oppenheimer es aplicar el mismo esquema a cualquier estado electrónico excitado Ψ_K sin considerar las interferencias. En particular, esto significa que también los "términos de corrección diagonal".

$$D_I^{kk}(\{R_I(t)\}) = -\int dr \Psi_I^* \nabla_I^2 \Psi_k \quad 1.54$$

siempre se descuidan. Estos términos renormalizan la superficie de energía potencial de Born-Oppenheimer o "núcleo sujeto" E_k de un estado dado Ψ_k (que también podría ser el estado fundamental Ψ_0) y conducen a la llamada "superficie de energía potencial adiabática" de ese estado. De ahí que la dinámica molecular de Born-Oppenheimer no debería llamarse "dinámica molecular adiabática", como se hace algunas veces (Marx et al. 2000; Kühne et al. 2008).

Es útil, en aras de una referencia posterior, formular las ecuaciones de movimiento de Born-Oppenheimer para el caso especial de los hamiltonianos de una partícula efectiva. Esta podría ser la aproximación de Hartree Fock definida como el mínimo variacional del valor de expectativa $\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle$ de energía dado un solo determinante de Slater $\Psi_0 = \det\{\psi_i\}$ sujeto a la restricción de que los orbitales de una partícula i son ortonormales $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. La restricción correspondiente a la minimización de la energía total con respecto a los orbitales (Marx et al. 2000; Zaragoza, et al. 2017)

$$\min_{\psi_i} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle \} |_{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}} \quad 1.55$$

puede ser lanzado al formalismo de Lagrange

$$\mathcal{L} = -\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{i,j}) \quad 1.56$$

donde $\Lambda_{i,j}$ son asociados a los multiplicadores lagrangianos. Variación sin restricciones de este lagrangiano con respecto a los orbitales

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad 1.57$$

conduce a las ecuaciones conocidas de Hartree-Fock

$$\mathcal{H}_e^{HF} \psi_i = \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad 1.58$$

la forma canónica diagonal $\mathcal{H}_e^{HF} \psi_i = \epsilon_i \psi_i$ se obtiene después de una transformación unitaria y \mathcal{H}_e^{HF} denota el hamiltoniano efectivo de una partícula. Las ecuaciones de movimiento correspondientes a las ecuaciones 1.52-153 se leen:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min_{\psi_i} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e^{HF} | \Psi_0 \rangle \} \quad 1.59$$

$$0 = \mathcal{H}_e^{HF} \psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad 1.60$$

para el caso Hartree-Fock. Se obtiene un conjunto similar de ecuaciones si se utiliza la teoría funcional de la densidad de Hohenberg-Kohn-Sham, donde \mathcal{H}_e^{HF} tiene que ser reemplazado por el Hamiltoniano H_e^{KS} eficaz de una partícula de Kohn-Sham. En lugar de diagonalizar el Hamiltoniano de una partícula, un enfoque alternativo pero equivalente consiste en realizar directamente la minimización de la restricción de acuerdo con la ecuación 1.55 a través de técnicas de optimización no lineal.

Las primeras aplicaciones de la dinámica molecular de Born-Oppenheimer se realizaron en el marco de una aproximación semi-empírica al problema de la estructura electrónica. Pero solo unos años más tarde se implementó un enfoque de *ab initio* dentro de la aproximación Hartree-Fock 365. La dinámica de Born-Oppenheimer comenzó a hacerse popular a principios de los años noventa con la disponibilidad de códigos de estructura electrónica más eficientes junto con suficiente potencia de computadora para resolver "problemas interesantes" (Marx et al. 2000; Zaragoza, et al. 2017).

Sin lugar a dudas, el avance de la teoría funcional de la densidad de Hohenberg-Kohn-Sham en el ámbito de la química, que tuvo lugar aproximadamente al mismo tiempo, también ayudó mucho a mejorar en gran medida la "relación precio-rendimiento" de la parte de la estructura electrónica. Una tercera y posiblemente la razón crucial que impulsó la dinámica molecular del campo de acción inicial, fue la introducción pionera del enfoque Car-Parrinello. Esta técnica abrió nuevas vías para tratar problemas a gran escala a través de dinámicas moleculares *ab initio* y catalizó todo el campo al hacer posibles "cálculos interesantes" (Kühne et al. 2008).

1.7 Índices de reactividad global

Los índices de reactividad global se calculan mediante las fórmulas propuestas por Koopmans (Luo et al. 2006; Esquivel et al. 2019) a partir de las energías de los orbitales HOMO y LUMO. Dichos índices comprenden: el potencial químico (μ), dureza global (η), suavidad global (S), electronegatividad (χ) y electrofilicidad (ω).

El potencial químico está relacionado con la electronegatividad, el cual indica que la densidad electrónica del sistema puede variar y los electrones pueden fluir de una región de alto potencial o mayor electronegatividad a uno de menor potencial o menor electronegatividad (Blanco-Acuña et al. 2018). Por otro lado, la dureza global, corresponde a la separación entre el HOMO y LUMO, cuanto mayor es la brecha de energía orbital HOMO-LUMO, más dura es la molécula, lo que indica claramente que si la brecha de energía es mayor, la molécula será más dura, es decir, mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica o polarizarse, por lo que se le ha asociado con la estabilidad del sistema químico. La suavidad puede medir el grado de reactividad química del compuesto y la electrofilicidad mide el cambio en la energía de un electrófilo cuando este se satura de electrones (López et al. 2013).

2 Método

Hoy en día las simulaciones computacionales se han vuelto una herramienta muy poderosa porque permite modelar y comprender sistemas físicos de interés. Los resultados que se obtienen se pueden validar con los teórico-experimentales, además de complementar información del sistema en estudio como el punto de equilibrio en la adsorción, orbitales HOMO-LUMO, GAP, potencial químico, electronegatividad, dureza y suavidad.

En este trabajo la simulación se desarrollara con la herramienta DMol³ que permite dar forma a la estructura molecular y energética de los sistemas en estudio, utilizando la teoría DFT con resultados que se pueden comparar con los experimentales. Para ello hay una serie de pasos que participarán en la ejecución de un cálculo DMol³, tal como la definición de la estructura, configuración del cálculo, análisis de resultados y energía, entre otros.

2.1 Interacción entre NH_3^+ y SO_3^-

La simulación de la adsorción del colorante Rojo No.2 sobre el quitosano se lleva a cabo haciendo interactuar en DFT el NH_3^+ quien representa al quitosano por ser el grupo funcional al que se le atribuye la adsorción de los colorante Rojo No.2 en medio ácido, con el SO_3^- quien a su vez representa el grupo funcional del colorante, para ello se realizó lo que se describe en los puntos 2.1.1 a 2.1.3.

2.1.1 Construcción y optimización de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^-

Primeramente, para estudiar la física de los sistemas moleculares diferentes, se construyó y optimizó la geometría del NH_3^+ y del SO_3^- , para ello, se usaron las herramientas propias en el visualizador de moléculas del programa DMol³, por lo que en las opciones del cálculo de optimización de geometría se eligió una calidad media

y funcional GGA PW91 con spin no restringido. Una vez definida la estructura se llevó a cabo la interacción entre el SO_3^- , sitio de reacción del colorante Rojo No.2 (adsorbato) con NH_3^+ , sitio de reacción del quitosano (adsorbente) para la obtención de energía y construcción de la curva de energía potencial como a continuación se indica.

2.1.2 Construcción de la curva de energía potencial

El funcional de intercambio-correlación contiene todas las interacciones cuánticas del electrón, por lo que como una primera aproximación el funcional de intercambio-correlación que se usó fue el de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) por dar buenos resultados en la predicción de parámetros geométricos y porque considera variaciones de densidad a través de los derivados de esta cantidad. Posteriormente con GGA se llevaron a cabo los cálculos, en este caso se lograron por medio de Materials Studio Biovia DMol³, un programa propuesto por Delley (Delley et al. 1990). Esto se utilizó para estructuras moleculares pequeñas con GGA para calcular el potencial de intercambio y correlación y el potencial local de PW91 gradiente corregido. Se utilizó un conjunto de funciones de base radial numérica DND para calcular la interacción intermolecular entre los grupos funcionales NH_3^+ del quitosano y SO_3^- del colorante azoico Rojo No.2 (Pastor de Abram, 2004), y también se utilizó spin-orbital no restringido para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

Con lo anterior fueron obtenidas diferentes energías al fijar el grupo funcional NH_3^+ y acercarse a paso el grupo funcional del contaminante (SO_3^-) hacia esta para construir la curva de energía potencial.

2.1.3 Conectividad

La conectividad se calculó utilizando *Bonding Scheme-No bonding to s-and f-Shell*, dicha opción no considera los enlaces en la capa s y f además especifica la desviación de la longitud de enlace ideal que se tolera para la formación de un enlace entre dos

átomos y permite el recálculo automático de la conectividad de los enlaces en el modelo de la estructura geométrica optimizada proporcionando los criterios más utilizados para la formación de enlaces químicos covalentes.

Cabe mencionar que la longitud de enlace ideal se define como la suma de los radios covalentes de los dos átomos que forman el enlace. La mínima tolerancia determina la menor distancia entre dos átomos para los que puede formarse un enlace. La distancia entre los átomos tiene que ser al menos la longitud de enlace ideal cuyo rango esté de 0 a 2. La máxima tolerancia determina la mayor distancia entre dos átomos para los que puede formarse un enlace. La distancia entre los átomos tiene que ser menor que la longitud de la unión ideal y el rango es de 0 a 2.

Para que se lleven a cabo los enlaces entre dos átomos, y de acuerdo con la teoría de los cálculos de enlaces se debe cumplir con lo siguiente:

1. Ninguno de los átomos debe estar excluido de formar enlaces, es decir, no están en la lista de exclusión de elementos.
2. La suma de los radios covalentes de los átomos cumple el criterio de longitud de enlace.

$$\text{Tol}_{\min} \times \text{distancia ideal} < \text{distancia} < \text{Tol}_{\max} \times \text{distancia ideal}$$

Dónde

Distancia = Longitud entre los dos átomos que forman el enlace.

Tol_{min} = Factor de tolerancia menor. El factor de tolerancia inferior se ajusta utilizando las opciones de tolerancia de longitud de enlace en el diálogo de cálculo de enlaces.

Tol_{max} = Factor de tolerancia superior. El factor de tolerancia superior se ajusta utilizando las opciones de Tolerancia de longitud de enlace en el cuadro de diálogo cálculo de enlaces.

$$\text{Distancia ideal} = \text{Rcov}(\text{Atom1}) + \text{Rcov}(\text{Atom2})$$

Dónde R_{cov} denota el radio covalente del átomo.

Para lo anterior se utilizó el criterio de $Tol_{min} = 0.6 \text{ \AA}$ y de $Tol_{max} = 1.15 \text{ \AA}$ (Estrada, 2002) proporcionada al elegir *No bonding to s-and f-Shell*.

2.2 Reacción entre el colorante Rojo No.2 y una unidad repetitiva de quitosano por Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)

Para obtener las estructuras estables, se realizaron los cálculos de optimización de la geometría a las moléculas modelo asociado al colorante Rojo No.2 y de la URQ, utilizando DFT. Las moléculas optimizadas se consideraron para desarrollar los cálculos de dinámica y determinar las propiedades estructurales y electrónicas de la interacción para los modelos i y ii.

Los cálculos incluyen los efectos de la correlación electrónica, además de las correcciones del spin orbital en el nivel DFT. El código implementado en el software NWChem (High-Performance Computational Chemistry Group, 2002) presenta acceso a diferentes módulos entre ellos está el de dinámica. En el archivo de entrada, en la tarea donde se utiliza DFT, se elige el método de corrección del gradiente con el funcional de intercambio Becke 88 (Becke, 1988) y el funcional Lee Yang-Parr (LYP) (Lee, et al. 1988) para la correlación. Unidos conforman el funcional de intercambio y correlación, Becke88-LYP que es el mismo que se utiliza para la optimización de la geometría, así como en el estudio de la interacción dinámica. Las funciones base que se consideraron con doble zeta numérica con polarización (DZVP) útiles en este tipo de cálculos de interacción entre moléculas.

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) es apropiada para determinar los cambios estructurales y de propiedad electrónica con excelente precisión. En el caso de la URQ interaccionando con la molécula de colorante Rojo No.2, fueron utilizados

para estudiar la interacción dinámica, el punto inicial es considerado cuando se tiene una separación entre las dos moléculas representativas. Se eligieron en el intervalo de un paso cartesiano máximo 0.0015 Bohr y una convergencia 0.0015 Hartree/Bohr para los gradientes de energía.

En la interacción se elige que la dinámica permita conocer la naturaleza de las partículas que están asociadas a los núcleos, es en este punto cuando se obtiene una comprensión más profunda del mecanismo de disociación y la unión de los enlaces sobre el sistema atómico (Ahmed, 1996). Estos cambios de los enlaces pueden asociarse como mecanismos de reacción, bajo el esquema de la aproximación Born-Oppenheimer (Zaragoza, et al. 2005; Zaragoza, et al. 2017).

Otra de las selecciones es que a todo el sistema no está cargando implicando carga neutra, y con multiplicidad de 1. La función de onda electrónica se obtiene bajo una suposición donde los electrones están inmersos en un campo de núcleos instantáneamente fijos, indicando que los núcleos están inmersos en un campo electrónico promedio. Para los núcleos sus masas y la parte espacial son relativamente cortas en comparación con los electrones, esto simplifica la metodología al considerar a los núcleos como partícula clásica. En el análisis de la dinámica, cada núcleo sigue una trayectoria newtoniana debido a las fuerzas cuánticas derivadas del potencial del electrón más la fuerza electrostática ejercida por las otras partículas nucleares. El paso de tiempo en la dinámica es 1 fs. El enfoque autoconsistente se considera convergido o terminado cuando se obtiene una tolerancia de 10^{-5} tanto para la energía como para la densidad (Zaragoza, et al. 2018).

2.2.1 Interacción entre el colorante Rojo No.2 y el NH_2 de la URQ para el modelo i

La molécula del colorante y la de la unidad repetitiva del quitosano fueron colocadas con una separación considerable poniendo el SO_3 del colorante frente al NH_2 de la unidad repetitiva del quitosano para llevar a cabo la reacción.

2.2.2 Impacto del colorante Rojo No.2 sobre el OH de la URQ para el modelo ii

En forma equivalente al modelo i, tanto la molécula del colorante como la de la unidad repetitiva del quitosano fueron colocadas con una separación considerable poniendo el SO_3 del colorante frente al OH de la unidad repetitiva del quitosano.

2.3 Interacción del grupo funcional amino con y sin protonación con los metales Cu^{++} , Cd^{++} , y Al^{++}

Se construyó y optimizó la geometría del sitio activo del quitosano, NH_3^+ y NH_2 . Los cálculos en este caso se lograron por medio del DMol³, teniendo conocimiento que fue diseñada para calcular las propiedades del estado fundamental, se utilizó para estructuras no periódicas con una aproximación de gradiente generalizado (GGA), con el funcional BOP (un parámetro de Becke) para calcular el potencial de intercambio de la correlación se eligió una calidad media y un conjunto de bases DNP, también se utilizó para llevar a cabo los cálculos all-electron y spin-orbital no restringido donde hay diferentes orbitales para diferentes spines para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

Una vez definida la estructura se llevó a cabo la optimización entre el sitio de reacción del quitosano (adsorbente), con el sitio de reacción del contaminante metálico (adsorbato), esto es: $\text{NH}_3^+ - \text{Cu}^{++}$, $\text{NH}_3^+ - \text{Cd}^{++}$ y $\text{NH}_3^+ - \text{Al}^{++}$. Para ello se situó el

contaminante metálico en varias posiciones con respecto a los hidrógenos y nitrógeno del NH_3^+ con la finalidad de lograr que el cálculo convergiera.

Una vez que se detectó que no es posible llevar a cabo la optimización de geometría entre el grupo amino protonado NH_3^+ con los iones metálicos, se procedió a realizar cálculos de energía punto a punto del grupo amino sin protonar NH_2 con Cu^{++} , Cd^{++} o Al^{++} .

En el estudio de la interacción del grupo amino con los iones metálicos siempre se consideró el grupo amino NH_2 en el plano XY con el átomo de nitrógeno en el origen y los dos átomos de hidrógeno colocados simétricamente con respecto a la parte positiva del eje Y. La distancia de enlace NH para el NH_2 usada fue de 1.015 Å con un ángulo HNH de 105.725° que fueron tomados de la optimización realizada. El grupo de simetría apropiado del átomo del metal hacia el átomo de nitrógeno de NH_2 se investigó considerando el ataque de Cu^{++} , Cd^{++} o Al^{++} , hacia el grupo funcional NH_2 desde varios ángulos con respecto a los ejes principales. Dependiendo de la orientación se investigó el grupo de simetría apropiado (C_1 , C_{2v} o C_s) a través del programa DFT de estructura electrónica propuesto por Delley (1990), para lo cual se consideraron diferentes coordenadas esféricas α , θ y ϕ . Con los datos de energía obtenidos se construyeron las curvas de energía potencial para los planos donde $\phi = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ y 90° en el caso del Cu^{++} , Cd^{++} . Para el aluminio solo se utilizó $\phi = 90^\circ$. Al punto más bajo en cada curva se le atribuye el punto de equilibrio entre el metal y el grupo funcional.

En el punto donde se obtiene la energía de equilibrio para cada ángulo estudiado se calculó la electronegatividad, el potencial químico, la dureza y la suavidad, sabiendo que la electronegatividad (χ) es igual al negativo del potencial químico (μ) y se calculan con la primera derivada de la energía E con respecto a N-electrones (Geerlings, et al. 2003; Kinkar, et al. 2010; Esquivel, et al. 2019).

$$\mu = -\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad 2.1$$

La dureza η se calcula con la segunda derivada de la energía E con respecto a N -electrones

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad 2.2$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \quad 2.3$$

Empleando las siguientes ecuaciones:

$$\mu = -\chi = \frac{I+A}{2} \quad 2.4$$

Donde I se refiere a la Energía de Ionización y A es la Afinidad electrónica, dicha ecuación puede expresarse de la siguiente manera:

$$\mu = -\chi = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad 2.5$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad 2.6$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad 2.7$$

La suavidad es el inverso de la dureza y se expresa de la siguiente manera:

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad 2.8$$

El GAP es calculado mediante la diferencia de $E_{LUMO} - E_{HOMO}$

La electrofilicidad global (ω) puede determinarse a partir de la relación entre el potencial químico y la dureza (Parr, et al. 1999)

$$\omega \equiv \frac{\mu^2}{2\eta} \quad 2.9$$

3 Resultados y discusión

Los cálculos con DFT fueron realizados con la finalidad de construir la curva de energía potencial al interaccionar los grupos funcionales de NH_3^+ y del contaminante. Los resultados se muestran a continuación.

3.1 Interacción entre NH_3^+ y SO_3^-

Para llevar a cabo la interacción entre los grupos funcionales del quitosano (NH_3^+) y el colorante (SO_3^-) se requirió primeramente de la construcción y optimización de los grupos funcionales y los átomos, posteriormente la construcción de la curva de energía potencial y la aplicación de conectividad, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

3.1.1 Construcción y optimización de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^-

Una optimización de la geometría se llevó a cabo de forma independiente para cada grupo funcional y luego estos grupos funcionales fueron de configuración para una separación inicial de 1.912 Å entre azufre y nitrógeno del SO_3^- y el ion amonio NH_3^+ , respectivamente. Por lo tanto, la geometría observada en la Figura 3.1a corresponde a la entrada (input). Donde el grupo funcional NH_3^+ tiene una forma piramidal con los tres átomos de hidrógeno en el mismo plano en un ángulo de $37,2^\circ \pm 0,1^\circ$, el ángulo HNH es $105,55^\circ \pm 0,15^\circ$ y el tamaño NH enlace es 1.027 ± 0.002 Å en la entrada. Inicialmente, en el grupo funcional SO_3^- , tanto el átomo de azufre como los tres átomos de oxígeno están en el mismo plano, la longitud del enlace SO es 1.46 Å, ángulos OSO son $120^\circ \pm 0,4^\circ$, y los ángulos de SOO son $30^\circ \pm 0,2^\circ$.

La optimización de la geometría de la Figura 3.1a se observa en la Figura 3.1b, y corresponde a la salida, que exhibe una repulsión y una inserción de un oxígeno de

SO_3^- en un enlace NH de NH_3^+ . La distancia entre el azufre y el nitrógeno aumentó a 3.093 Å, con un incremento del 62 %. Además, un incremento del 83 % de la longitud del enlace SO a 2.667 Å y el 94 % de la longitud de enlaces NH 1.989 Å. Los otros dos enlaces SO en el grupo funcional SO_3^- , ahora en una forma piramidal, tienen una longitud de 1.48 Å, y el átomo de azufre SOO hace ángulos de 26.413 °, 28,776 ° y 30.955 ° con el plano en el que los tres átomos de oxígeno son ubicados, mientras que los ángulos OSO son 117.923 °, 100.302 ° y 91.536 °.

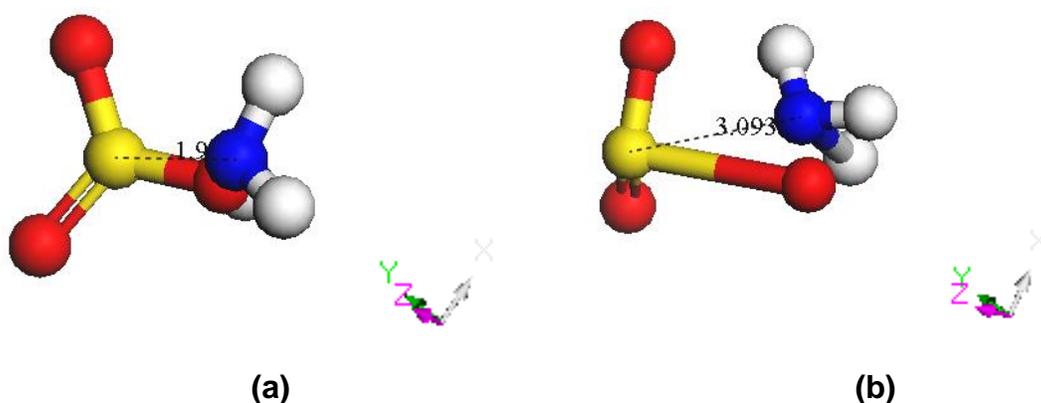


Figura 3.1. a) Entrada: Distancia de 1.912 Å entre el S y el N b) Salida: Después de la optimización de geometría es observado en la forma compleja de SO_3NH_3 .

El grupo funcional NH_3^+ tiene forma piramidal con tres hidrógenos en un plano que forman ángulos NHH de 27.836 ° 36.047, y 26.863 °, mientras que los ángulos HNH son 107.848 °, 88.026 ° y 92.444 ° respectivamente. El tamaño de los enlaces NH son 1.032Å, 1.031Å y 1.989Å.

En la Tabla 3.1 se encuentran resumidos los ángulos de entrada y de salida que se describieron anteriormente durante la discusión de las Figuras 5a y 5b. En la primera columna se encuentran los átomos que lo conformaron. En la segunda columna se encuentra el tamaño de los ángulos en la entrada, es decir antes de llevar a cabo la

optimización de geometría y finalmente en la tercer columna se observa el valor que se obtiene a la salida o al terminar la optimización.

Tabla 3.1. Ángulos de entrada y salida de enlace y distancia de separación de los iones de los grupos funcionales SO_3^- y NH_3^+ .

	ENTRADA	SALIDA		
	Ángulos [grados]	Ángulos [grados]		
SOO	30.0±0.2	26.413	28.776	30.955
OSO	120.0 ± 0.4	117.923	100.302	91.536
NHH	37.2 ± 0.1	27.836	36.047	26.863
HNH	105.55 ± 0.15	107.848	88.026	92.444
	Enlace [Å]	Enlace [Å]		
SO	1.46 1.407 ^a	1.487	1.480	2.667
NH	1.027 1.005 ^a	1.032	1.031	1.989
	Distancia [Å]	Distancia [Å]		
SN	1.912 1.912 ^a 1.76 ^b	3.093		

Se aplicó una optimización de la geometría de 29 pasos, en el que aparece el equilibrio a una distancia de 0,6816 Å entre los iones H^+ y O^- para un potencial de energía de enlace $E_b = -654.471$ Kcal/mol o -28.33998 eV, y se obtuvo una distancia de equilibrio de 3.093 Å entre los núcleos N de NH_3^+ y S de SO_3^- . Se observa un alargamiento natural correspondiente a los iones de cada grupo funcional. La distancia de 0.6816 Å entre los iones H^+ y O^- es obtenida midiendo los lados del triángulo: H^+O^- , H^+N y N^-O de 0.987, 1.989 y 1.446 Å respectivamente, con un ángulo de 43.676 ° de O^-HN^+ . Aplicamos ley de los senos para obtener la distancia más cercana entre los iones H^+ y O^- . La energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) es 6.681 eV. El número orbital que se obtiene es de 50-HOMO y 51-LUMO, con una simetría C_1 .

3.1.2 Construcción de la curva de Energía Potencial

Las consideraciones electrostáticas son suficientes para averiguar el tipo de adsorción, cuando se compara la resistencia de la unión obtenida por la profundidad del pozo de potencial, en contra de la gama de fisisorción o quimisorción manejado en la literatura. Teniendo en cuenta que sólo se observa un átomo de oxígeno del ion trióxido de azufre anclado en un enlace NH de ion amonio, al hacer un cálculo de conectividad de enlaces con una tolerancia de longitud de enlace de 0,6 a 1,507 Å en nuestro modelo optimizado de la Figura 3.1b, se obtiene una molécula compleja H_2NOHSO_2 .

Dado lo anterior, la molécula de colorante se puede adsorber sobre la molécula del quitosano sin alterar las distancias a las que crecieron después de la optimización de geometría: 3.093 Å de distancia de enlace de NS y 2.667 Å de longitud de enlace de SO del colorante, y 1,989 Å de enlace de NH de la molécula del quitosano.

Después de un cálculo de conectividad, el enlace NH se convierte en dos enlaces: 1.446 Å en el enlace NO y 0.987 Å en el enlace OH, formando un ángulo de 108,2 ° en NOH. Este es el único caso en el que tenemos una forma neutra del ácido $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ a través del isómero de ácido sulfámico HSO_3NH_2 con enlaces covalentes, como se muestra en la Figura 3.2; por lo tanto, hay una quimisorción.

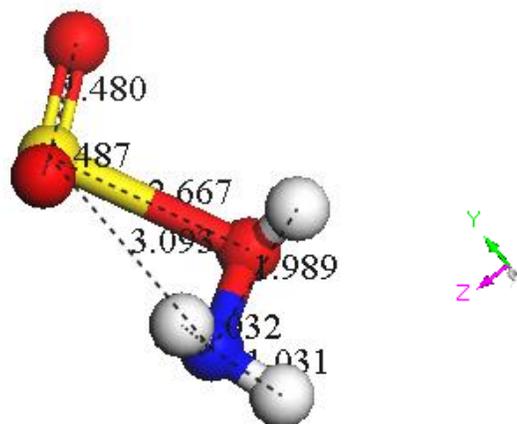


Figura 3.2. Complejo HSO_3NH_2 , producto de la reacción dada por la conectividad de 0.6 a 1.51 Å.

Este hecho acerca de una quimisorción del ion oxígeno sobre el ion diatómico molecular OH, también es apoyado por la conectividad en la longitud de tolerancia de enlaces de 0,6 a 1,507 Å sobre los átomos, debido a los índices de conectividad molecular que han sido desarrollados para enlaces covalentes (Estrada, 2002). De manera que, el tipo fuerte de adsorción en el que los grupos funcionales no son intercambiadas, pero los electrones si pueden intercambiarse, llevan a una quimisorción como el principal mecanismo para la adsorción de colorantes aniónicos en condiciones ácidas en quitosano (Crini et al. 2008).

Para construir la curva de energía potencial se consideró mover SO_3^- a lo largo del eje Y de la Figura 3.3, desde el infinito hacia un enlace NH en el grupo funcional NH_3^+ , para enfrentarlos de forma frontal, correspondiente al cruzar el eje X desde sus valores positivos a los valores negativos a diferentes distancias r, obteniendo así diferentes valores de energía.

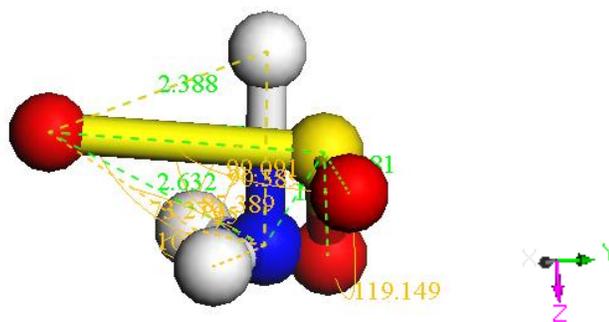


Figura 3.3. Enfrentamiento de forma frontal de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^- en la dirección del eje Y hacia donde se mueve el grupo funcional.

La gráfica de la curva de energía potencial mostrada en la Figura 3.4 es el resultado de mover SO_3^- en el eje Y hacia el NH_3^+ . La gráfica expone dos mínimos que se produjeron. El mínimo en el lado positivo de r corresponde a una distancia de equilibrio $R_e = 0.61 \text{ \AA}$ y una energía de equilibrio $E_e = -152.03 \text{ Kcal mol}^{-1}$, mientras que una energía potencial de unión eV -28.2 se calcula mediante la optimización de la geometría. La energía se calculó por medio de la optimización de la geometría.

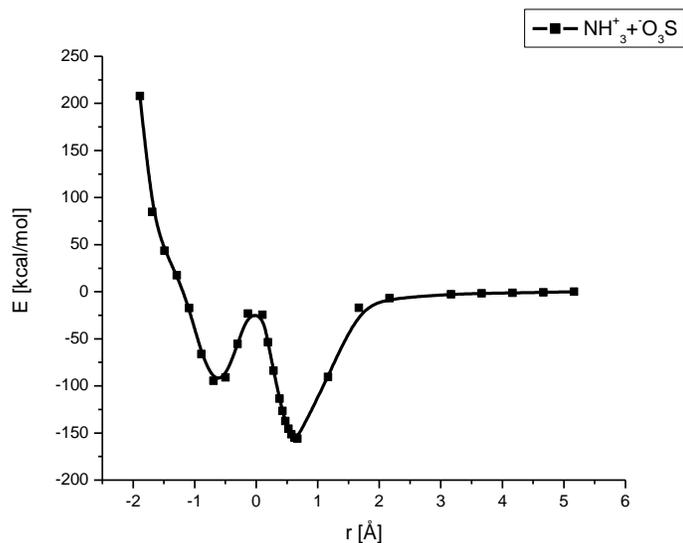


Figura 3.4. Curva de energía potencial de la interacción frontal de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^- .

En el lado negativo del eje r se encuentra el otro mínimo y corresponde a $R_e = -0.61 \text{ \AA}$ y $E_e = -94.47 \text{ Kcal/mol}$, con un potencial de unión $eV = -25.77$. De acuerdo con la bibliografía, estas energías de equilibrio E_e corresponden a una quimisorción (Atkins, 2001; Crini et al. 2008). La energía que tiende a infinito para $r < -2 \text{ \AA}$ conforme sus núcleos se acercan en esta orientación se debe a la interacción entre los átomos de oxígeno y nitrógeno de los iones de los grupos funcionales correspondientes.

La Figura 3.5 se usó para realizar la curva de energía potencial al enfrentarse de forma lateral los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^- . Para ello, se movió en dirección del eje X paso a paso el grupo funcional sulfónico a diferentes distancias r , manteniendo fija la del grupo amino protonado (NH_3^+) para obtener la energía a través de puntos individuales.

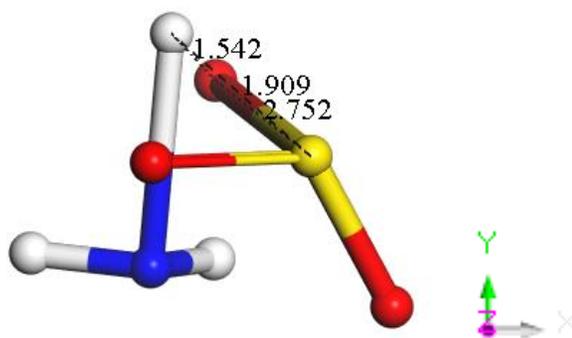


Figura 3.5. Enfrentamiento de forma lateral de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^-

Con las energías obtenidas a través de los puntos individuales del enfrentamiento en forma lateral de los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^- se construyó el gráfico de la Figura 3.6. En este enfoque, es evidente que los átomos pasan estrechamente entre sí, y no hay ninguna unión de los grupos funcionales tanto en la parte izquierda como en la parte derecha, esta es la razón para tener este tipo de función de distribución.

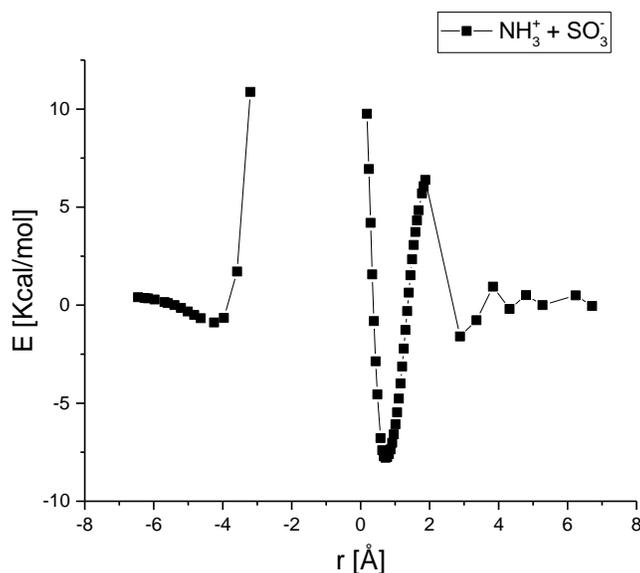


Figura 3.6. Curva de energía potencial de la interacción lateral entre NH_3^+ y SO_3^- .

El punto de equilibrio en el lado positivo del eje r está situado en $R_e = 0.723$ Å y $E_e = -7.785$ Kcal/mol, mientras que en el lado negativo del eje r en $R_e = -4.251$ Å y $E_e = -0.885$ Kcal/mol, por lo tanto, ambos puntos corresponden a una fisisorción. Así mismo puede notarse que R_e para el lado izquierdo está más alejado del cero que el del lado derecho lo que puede deberse a la posición del grupo funcional SO_3^- con respecto a NH_3^+ , lo que implicaría que la posición en la que se encuentra el grupo funcional SO_3^- del lado derecho tiene mayor atracción de los dos oxígenos con el nitrógeno del adsorbente y para el lado izquierdo estos sitios activos se encuentran más alejados pudiendo tener únicamente la interacción de un oxígeno con el nitrógeno.

3.1.3 Conectividad

La Figura 3.7a corresponde al punto mínimo del lado derecho de la curva de energía potencial de la Figura 3.6, después de aplicarle conectividad se obtiene la Figura 3.7b, el resultado que se tiene es solo de fuerzas de atracción de Van der Waals para la formación del complejo molecular ya que no se observa la formación de ningún enlace

covalente entre ellas, más bien se observa el rompimiento de un enlace SO, por lo tanto, se tiene una fisisorción entre los iones, lo cual se confirma por la energía $E = 7.785$ Kcal/mol que se obtuvo. También se ve la separación de un átomo de oxígeno del grupo funcional original de SO_3^- quedando ahora unido por fuerzas de Van der Waals posiblemente porque a esa distancia tiene mayor estabilidad en los enlaces covalentes de SO_2 que en su forma SO_3^- , debido a la interacción que tiene con el grupo funcional NH_3^+ .

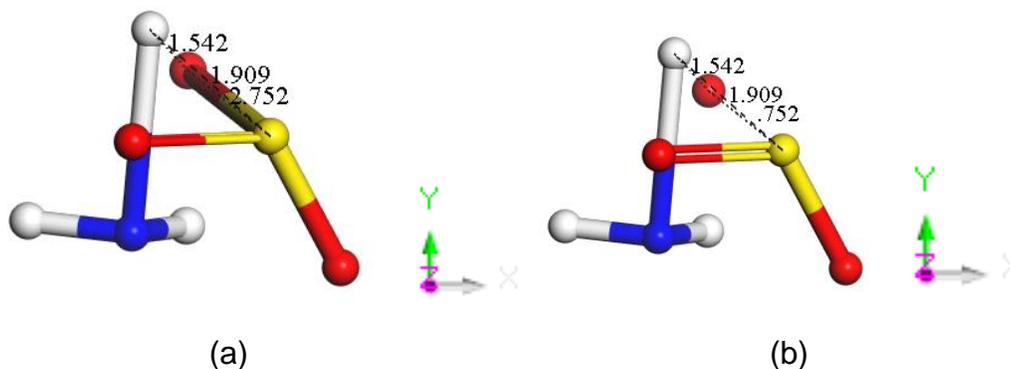


Figura 3.7. Posición del grupo funcional que se tiene en el punto mínimo en la curva de energía potencial del lado derecho: (a) antes de aplicar conectividad, (b) después de aplicar conectividad.

En la Figura 3.8 se observa la distancia a la cual se encuentran los grupos funcionales cuando se tiene el máximo del lado derecho de la curva de energía potencial de la Figura 3.6, cuando $r = 1.8752$ Å y $E = 6.391$ Kcal/mol en el que un átomo de oxígeno se separa después de la aplicación de la conectividad (Figura 3.8b). Los valores de energía de $E = -7,785$ Kcal/mol y $E = 6.391$ Kcal/mol corresponden a una fisisorción cuando los grupos funcionales tienen estas posiciones y también se observa que ya no hay enlace químico entre uno de los átomos de oxígeno con el azufre encontrándose ahora unido por fuerzas de Van der Waals.

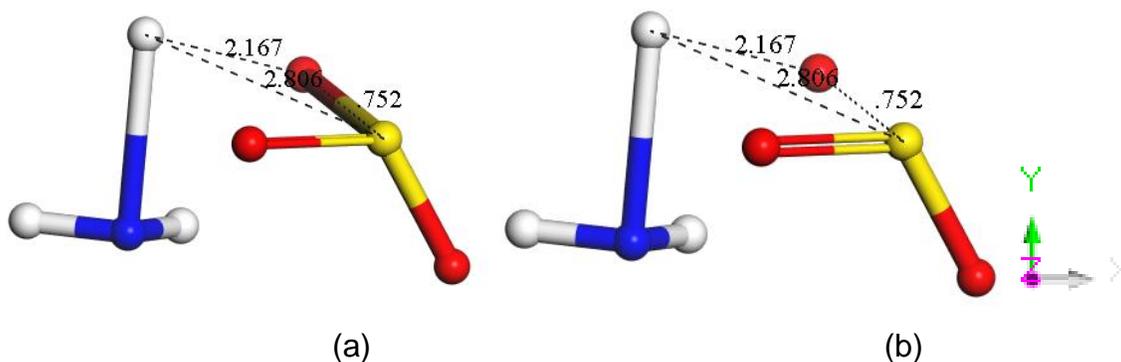


Figura 3.8. Posición de los grupos funcionales que dan un máximo en la curva de energía potencial en el lado derecho: (a) sin conectividad, (b) con conectividad.

En la Figura 3.9a se observa la distancia a la que se encuentran los grupos funcionales entre sí cuando se tiene un mínimo en el lado izquierdo de la curva de energía potencial de la Figura 3.6. Este mínimo nos está indicando que existe la formación de un complejo molecular, por lo que, al aplicarle conectividad a la Figura 3.9a resulta la Figura 3.9b en la que se observa un desprendimiento de un átomo de oxígeno del grupo funcional SO_3^- y de un hidrógeno del grupo funcional NH_3^+ , el desprendimiento de estos átomos muestra que no existe enlace covalente entre ellas y que se están dando fuerzas de atracción de tipo Van der Waals lo que implica que estas distancias están fuera del alcance de la conectividad de estos grupos funcionales, por lo tanto se tiene una fisisorción entre ellos.

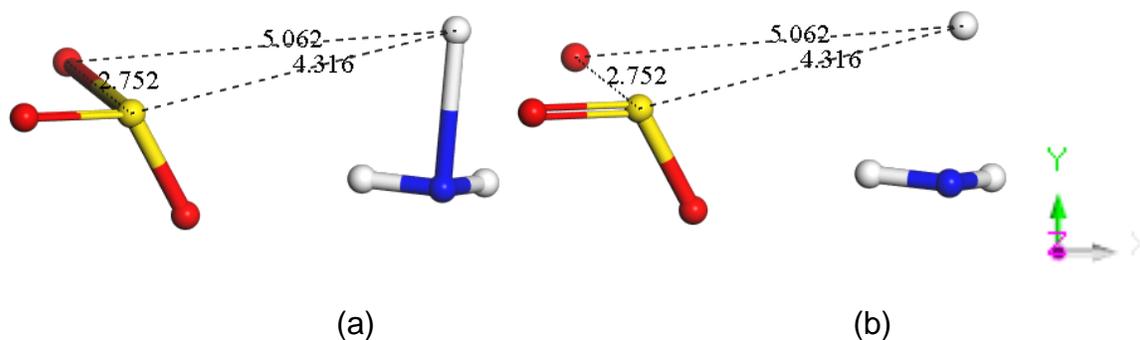


Figura 3.9. Distancia de los grupos funcionales que dan un mínimo en el lado izquierdo de la curva de energía potencial: (a) sin conectividad, (b) con conectividad.

Por otro lado, para la curva de energía potencial mostrada en la Figura 3.6 cuando $r < -2,31 \text{ \AA}$ el cálculo no convergió más, por lo que se utilizó un valor pequeño smearing (0.005 Ha aproximadamente 1579 K) para recuperar la convergencia.

3.2 Reacción entre el colorante Rojo No.2 y una unidad repetitiva de quitosano por Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)

Las estructuras estables obtenidas mediante los cálculos de optimización de la geometría del colorante Rojo No.2 y de la unidad repetitiva de quitosano URQ, utilizando DFT se muestran en la Figura 3.10. En la Figura 3.10(a) se observa como posterior a la optimización de la molécula de colorante el átomo de sodio se desprende por estabilidad de la molécula pero se mantiene cerca del oxígeno por fuerzas de Van der Waals. La Figura 3.10(b) muestra el resultado de la optimización de la unidad repetitiva de quitosano por DFT. Ambas moléculas son de las que se partió inicialmente para el estudio de la dinámica.

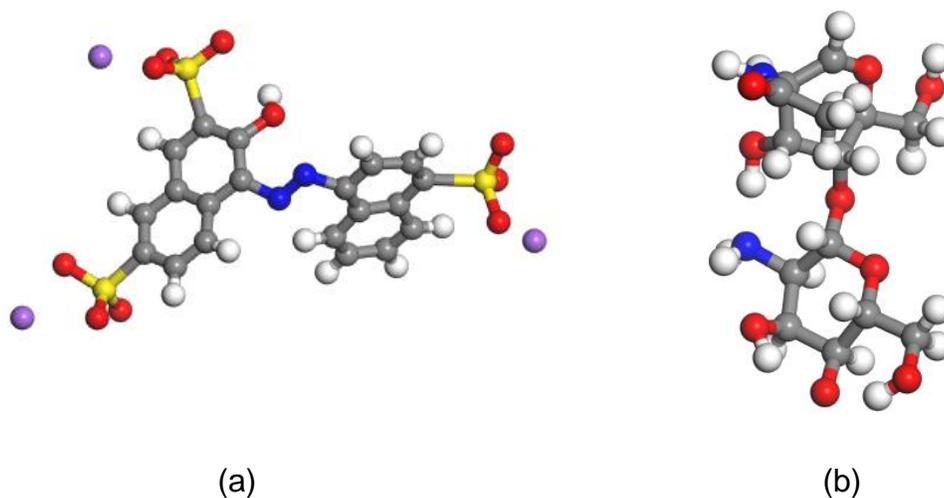


Figura 3.10. Resultado de la optimización por DFT de las moléculas de: (a) colorante Rojo No.2 y (b) unidad repetitiva de quitosano.

En el estudio de la dinámica se consideró por un lado colocar en una orientación seleccionando que al frente se encuentren los grupos funcionales SO_3 del colorante en una dirección de colisión frente al NH_2 del quitosano para el modelo i. La selección de la orientación como punto inicial se consideró el SO_3 frente al OH de la URQ para el modelo ii, con una separación considerable entre ambas, simulando un estado gaseoso del sistema. Durante la dinámica fueron calculados los valores de energía los cuales son reportados en la gráfica de la Figura 3. Las variables son la energía total y por el otro el tiempo. Las gráficas de la energía total en función del tiempo se realizaron tanto para el modelo i como para el ii, las moléculas presentan diferentes cambios en la estructura molecular del colorante y de la URQ, considerando la cantidad de átomos involucrados en la interacción por su tamaño es importante tomar criterios en la dirección preferencial para la interacción de las moléculas.

3.2.1 Interacción entre el colorante Rojo No.2 y el NH_2 de la URQ para el modelo i

Las moléculas de la URQ y la del colorante Rojo No.2 se ha mencionado que para considerarse como el modelo i, se seleccionó la posible colisión en dirección a los grupos funcionales SO_3 del colorante y en la dirección frente al NH_2 del quitosano. En la Figura 3.11 se reportan los diferentes cambios estructurales que ocurren cuando interaccionan las moléculas. Durante todo el tiempo que dura la dinámica en el análisis se observan cambios en la longitud de los enlaces atómicos involucrados y al final los posibles productos de reacción. Este análisis considera intervalos de 50 fs como se describe a continuación:

Como punto inicial se tiene a las moléculas separadas a una cierta distancia (Figura 3.11a), entre SO_3 y NH_2 es alrededor de 6.5 Å y se observa instantes después en el cálculo de la dinámica, la distancia de $\text{S1—O3} = 9.7$ Å, $\text{S1—H10} = 9.6$ Å, $\text{O1—O3} = 10$ Å, $\text{O1—H10} = 9.8$ Å, $\text{O2—O3} = 9.8$ Å, $\text{O2—H10} = 9.7$ Å y $\text{O3—H10} = 8.4$ Å, se

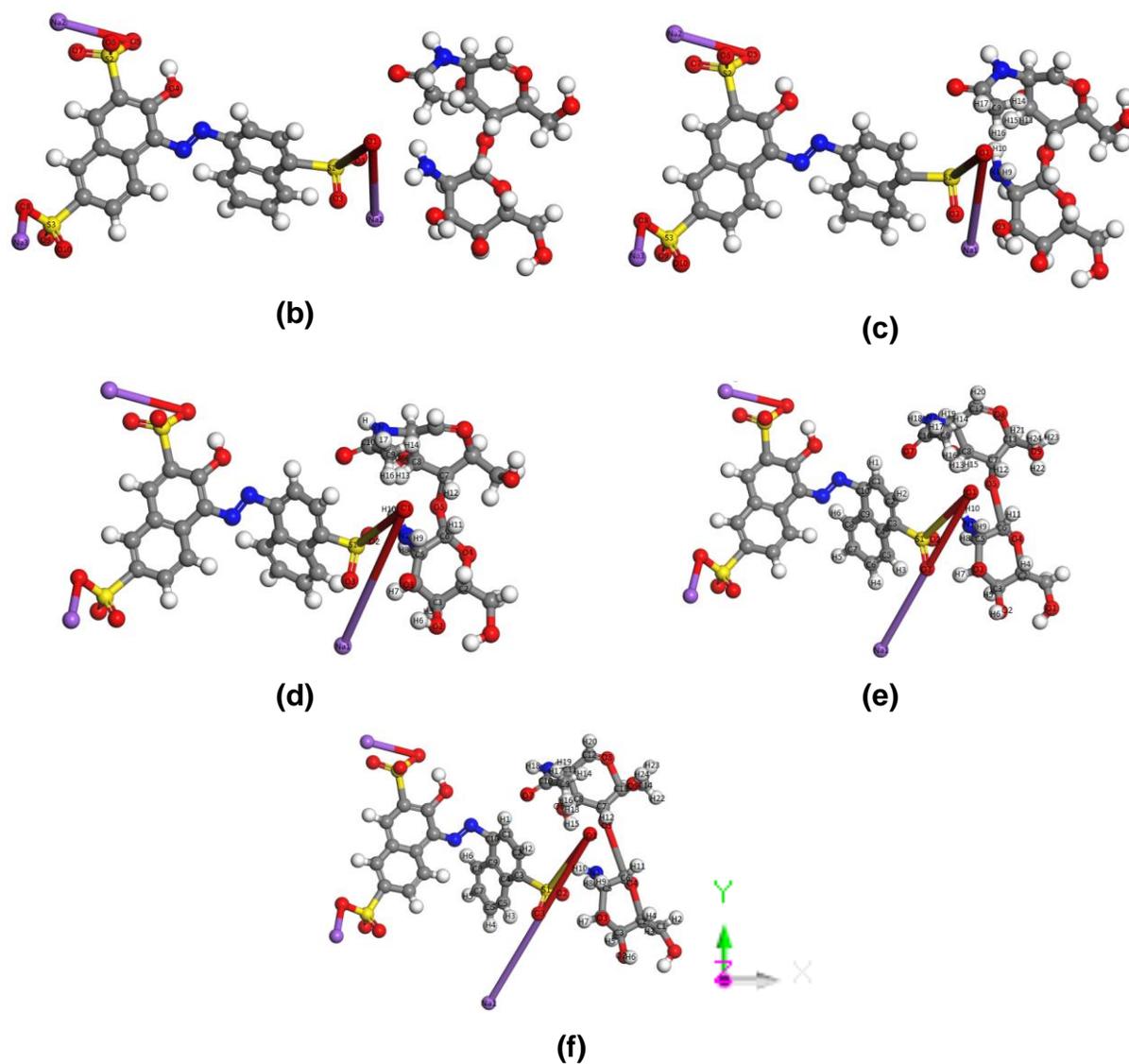


Figura 3.11. Molécula de colorante contra la unidad repetitiva de quitosano (a) al inicio de su estudio, (b) a 50 fs, (c) a 100 fs, (d) a 150 fs, (e) a 200 fs (f) a 230 fs para la posición atractiva, modelo i.

Los cambios ocurridos por las moléculas del colorante Rojo No.2 y la URQ descritos anteriormente se resumen en la siguiente reacción:

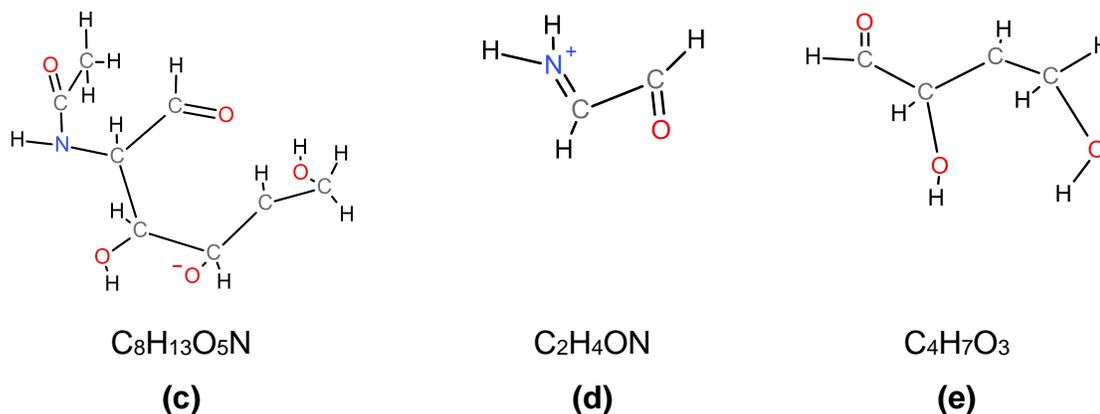


Figura 3.12. Productos generados en la reacción: a y b) 200 fs; c, d y e) 229 fs

La interacción que simula una posible adsorción se representa en forma gráfica por los cambios en la energía debido a cambios de estructura electrónica y de longitud de enlaces (Figura 3.13). Los cambios de energía están asociados tanto por los tamaños de enlaces como por la deformación que se muestra de los mismos y de sus ángulos debido a la interacción de los grupos funcionales. En la Figura 3.13 se muestran las energías obtenidas con respecto al tiempo al llevar a cabo la interacción de la URQ con el colorante Rojo No.2 para el primer modelo. El NH_2 del quitosano es uno de los sitios de adsorción de los contaminantes aniónico.

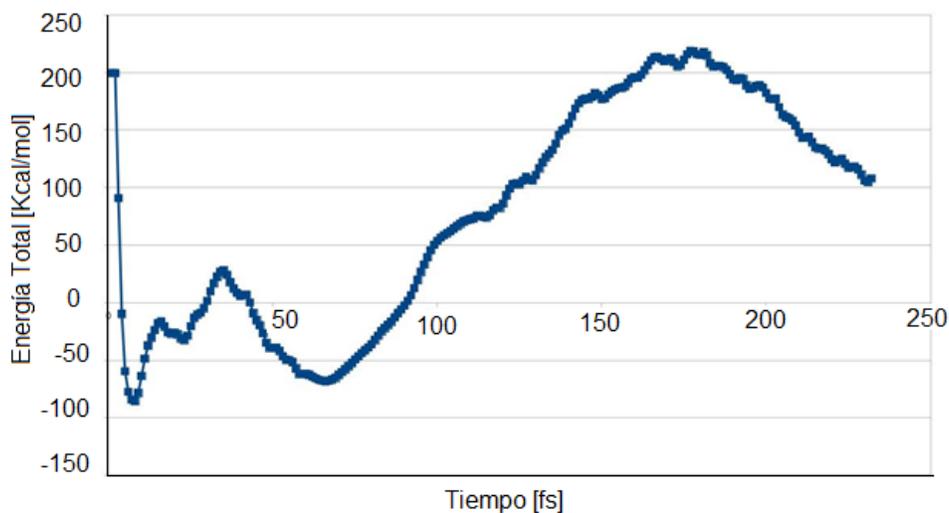


Figura 3.13. Gráfica generada de la interacción atractiva entre el colorante Rojo No. 2 y la URQ.

En la etapa inicial de la dinámica, los enlaces NH_2 mantienen una longitud estable, mientras que las longitudes de los enlaces SO_3Na aumentan conforme la distancia entre las dos moléculas disminuye. En los valores de energía se observa un valor mínimo en el intervalo de 0 a 15 fs cuando se inicia la interacción, y este se asocia con el movimiento de los átomos del oxígeno, carbono e hidrógeno de la molécula del colorante Rojo No.2 con un valor de -87 Kcal/mol entre los 20 a 50 fs se obtiene un valor máximo asociado al acercamiento de la URQ hacia el colorante por lo que los hidrógenos, oxígenos y carbonos del colorante empiezan a vibrar con mayor intensidad. Los valores representativos mostrados se deben principalmente a la variación de los enlaces del SO_3Na del colorante que esta frente a la URQ donde ocurre un alargamiento de enlace del oxígeno y reducción de enlace de otro oxígeno que se encuentra unido al sodio del colorante. El máximo de energía 25 Kcal/mol está indicando una modificación en la longitud de los enlaces, se alarga un enlace del oxígeno con el azufre del colorante al acercarse a la URQ.

La energía del sistema aumenta entre 75 a 175 fs gradualmente a medida que el colorante se acerca a la URQ, hasta generar una barrera de energía cuyo valor máximo es 225 Kcal/mol a los 175 fs, esto tiene lugar cuando, el SO_3Na que se encuentra frente a la molécula del adsorbente presenta cambios en sus enlaces, principalmente, el alargamiento de un enlace azufre-oxígeno, hasta considerar el rompimiento del enlace azufre-oxígeno y otro de sodio-oxígeno. En la URQ se produce la reorganización de Hidrógenos, Oxígenos y Carbonos que conforman a la molécula del colorante. Esto muestra que hay cambios justo en el sitio donde se lleva a cabo la adsorción del colorante sobre el quitosano suponiendo a las moléculas con un pH neutro, lo cual muestra porque de forma experimental se lleva la adsorción solo a pH ácido.

3.2.2 Impacto del colorante Rojo No.2 sobre el OH de la URQ para el modelo ii

En forma equivalente al modelo i, tanto la molécula del colorante como la de la URQ fueron colocadas con una separación de $S1-O3 = 9.785 \text{ \AA}$ y $S1-H10 = 9.626 \text{ \AA}$ al colocar el SO_3 del colorante frente al OH de la URQ como se muestra en la Figura 3.14a. Conforme la dinámica se ejecuta y el tiempo se incrementa, la molécula del colorante se aproxima a la URQ, causando diferentes cambios en su estructura y en la longitud de sus enlaces, pero sin llegar a un rompimiento representativo durante la dinámica. El efecto descrito anteriormente proporciona criterios para mencionar que estas dos estructuras presentan un efecto repulsivo, es decir, la molécula del colorante evitó el choque con la URQ, indicando con ello que el colorante Rojo No.2 no es afín al OH pero si al NH_2 como se mostró en el caso del modelo anterior. Además, por la trayectoria tomada por el colorante pareciera que estaba en busca del NH_2 el cual si presenta cierta afinidad para el grupo funcional SO_3 como se aprecia en la Figura 3.14b a 18i donde las moléculas del colorante Rojo No.2 y de la URQ sufren varios cambios.

Los diferentes cambios estructurales que se observan del cálculo de la dinámica son esquematizados en la Figura 3.14 y son los siguientes: La Figura 3.14a muestra cómo se encuentran las moléculas del colorante Rojo No.2 y de la URQ al inicio. La Figura 3.14b representa el cambio que hay del inicio a los 50 fs donde ya se observa que para la molécula del colorante hay un desprendimiento del SO_3 al romperse el enlace C-3—S-1. La Figura 3.14c no muestra mucho cambio con respecto a la 18b, lo cual indica que para el rango de 50 a 100 fs las variaciones son semejantes. De los 100 a 150 fs (Figura 3.14d) los grupos funcionales SO_3 del colorante Rojo No.2 se desprenden lo cual indica rompimiento de todos los enlaces carbono-azufre, es decir, se rompieron los enlaces C-3—S-1, C-13—S-2 y C-17—S-3 debido probablemente a que ente punto los átomos son repelidos entre sí por fuerzas de Coulomb.

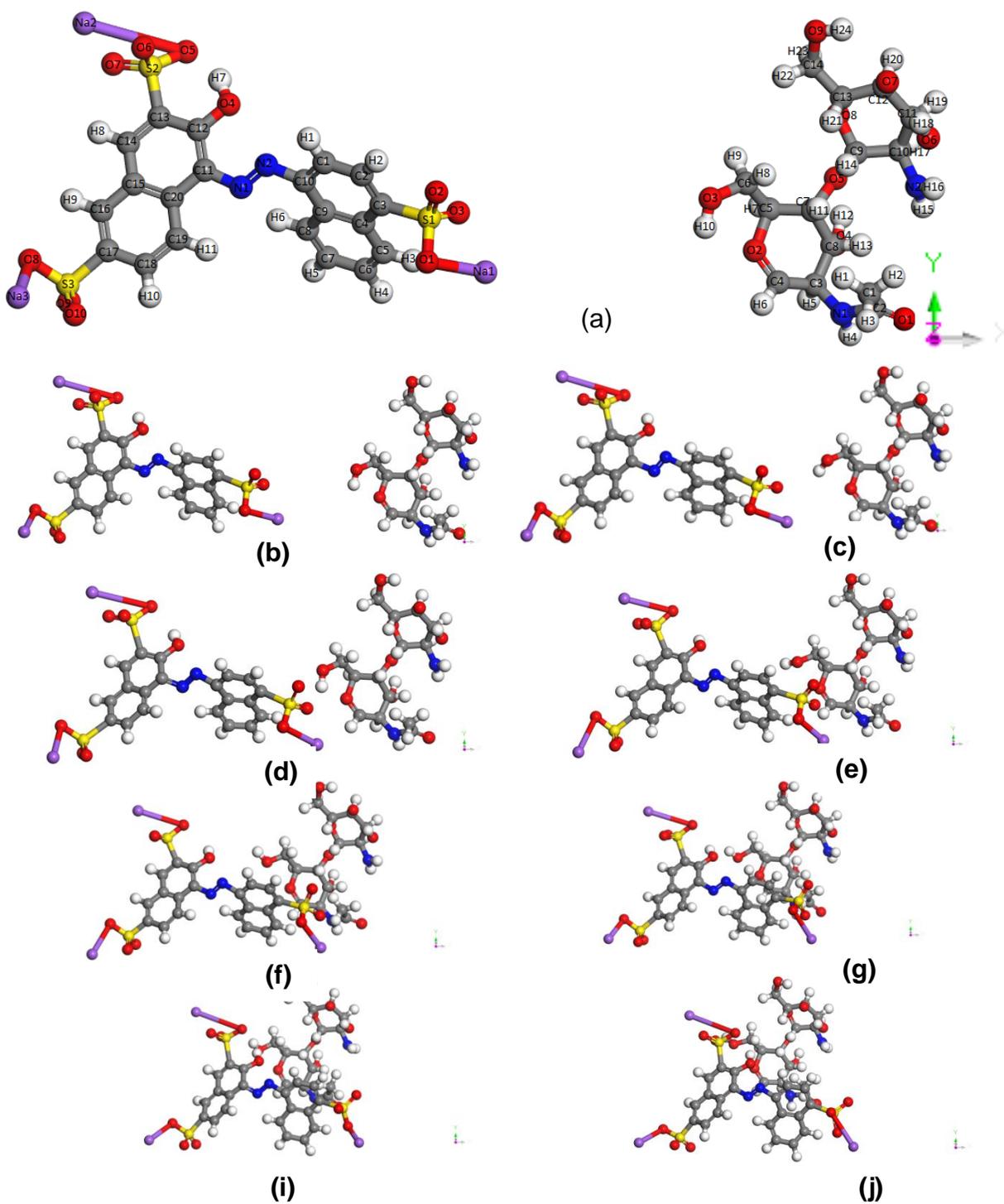


Figura 3.14. Molécula de colorante contra la unidad repetitiva de quitosano (a) al inicio de su estudio, (b) 50 fs, (c) 100 fs, (d) 150 fs, (e) 200 fs (f) 250 (g) 300 fs, (h) 350 fs y (i) 382 fs para la posición atractiva, caso i.

En la Figura 3.14e se presentan las moléculas de 150 a 200 fs donde dos de los grupos funcionales SO_3 del colorante vuelven a unirse al carbono del cual se habían separado, esto ocurre porque los enlaces C-13—S-2 y C-17—S-3 regresan a unirse; en el rango de 200 a 250 fs (Figura 3.14f) el colorante Rojo No.2 está completo nuevamente con los tres grupos funcionales unidos a él cómo estaba en principio al unirse también el enlace C-3—S-1, aunque para este punto, ya se nota como la molécula está evitando a la URQ y se dirige en busca del NH_2 . De 250 a 300 fs (Figura 3.14g) la molécula de colorante siguió avanzando sin tener afinidad por la URQ; para el rango de 300 a 350 (Figura 3.14h) los grupos funcionales del colorante (SO_3) próximos a la URQ se desprende de la molécula del colorante indicando un rompimiento de dos de los enlaces carbono-azufre (C-3—S-1 y C-13—S-2); finalmente, en la Figura 3.14i se presentan las moléculas en el rango de 350 a 382 fs donde la molécula de colorante en este punto hace que la URQ se fraccione en dos productos al romperse el enlace carbono-oxígeno (O-5—C-9), quedando $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ y $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$.

La Figura 3.15 muestra los productos generados a los 382 fs durante la dinámica, debido a un rompimiento del enlace carbono 9 con el oxígeno 5.

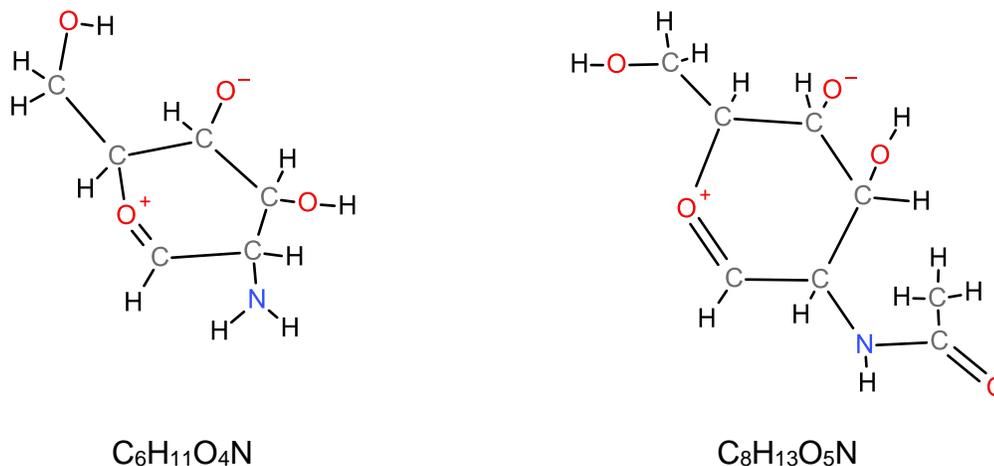


Figura 3.15. Productos de la URQ generados a los 382 fs.

En el segundo modelo, los valores de la energía se representan en un gráfico de la Figura 3.16 donde se observan los cambios en las energías obtenidas de la interacción

entre las dos moléculas todo con respecto al tiempo. Esta interacción presenta en comparación al otro modelo cambios importantes que se ven reflejados cuando se lleva a cabo la interacción de la URQ con el colorante Rojo No.2. El OH del quitosano es uno de los sitios de adsorción de los contaminantes aniónicos. Para este caso se observa que la colisión de la molécula del colorante es repelida de la URQ formando un ángulo de desviación menor a 90° .

En comparación al modelo anterior se observan varias oscilaciones a lo largo de la simulación indicando que en la simulación ambas moléculas presentan una gran variedad de valores máximos y mínimos de energía que están asociados a las vibraciones y modificaciones de enlace de átomos entre los dos grupos durante toda su exposición, lo que se ve es que los hidrógenos, carbonos, oxígenos, azufres y nitrógenos están involucrados en los cambios de energía.

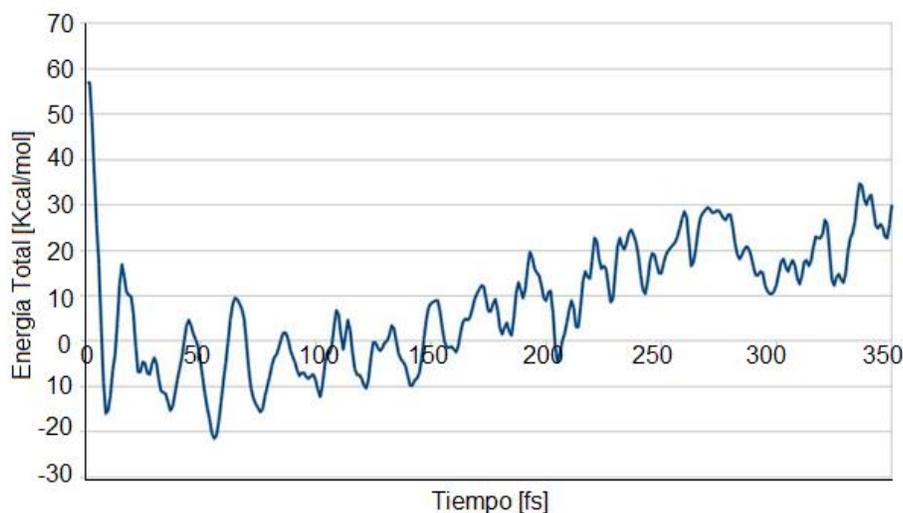


Figura 3.16. Grafica generada de la interacción repulsiva entre el colorante Rojo No. 2 y la URQ.

3.3 Interacción $NH_3^+—Cu^{++}$, $NH_3^+—Cd^{++}$ y $NH_3^+—Al^{++}$

3.3.1 Interacción $NH_3^+—Cu^{++}$

Para el enfrentamiento del grupo funcional amino protonada NH_3^+ del quitosano con el Cu^{++} , primero se optimizaron cada una por separado (Figura 3.17) y después ya optimizadas se pusieron juntas como se muestra más adelante.



Figura 3.17. Optimización a) Grupo funcional NH_3^+ ; b) ion Cu^{++} .

La optimización del grupo funcional NH_3^+ con Cu^{++} se realizó poniendo está última en diferentes posiciones, una de estas posiciones se muestra en la Figura 3.18. La razón de colocarla en diferentes sitios con respecto al NH_3^+ fué que en ninguna de las probadas pudieron optimizarse de forma satisfactoria.

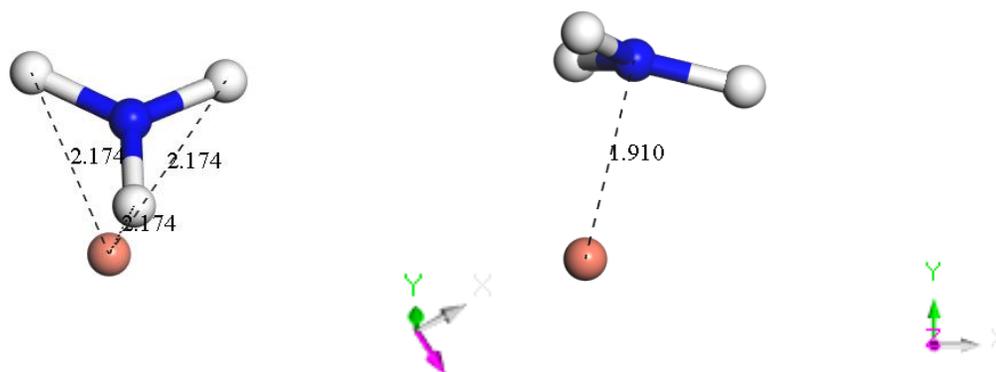


Figura 3.18. Posición inicial antes de aplicar la optimización de NH_3^+ y Cu^{++} .

La Figura 3.19 muestra el resultado que se obtiene de optimizar los grupos funcionales de la Figura 3.18 en la cual el resultado no fue satisfactorio porque no concluyó la optimización al igual que las otras posiciones probadas de Cu^{++} alrededor del grupo

funcional NH_3^+ del quitosano, debido a que los resultados siempre mostraron una repulsión entre el ion metálico y el grupos funcional protonado del quitosano debida porque ambos presentan carga positiva. En la Figura 3.19a se observan que la distancia H—Cu⁺⁺ creció de 2.174 Å a 3.390 Å y para la Figura 3.19b el enlace N—Cu⁺⁺ creció de 1.910 a 3.144 Å.

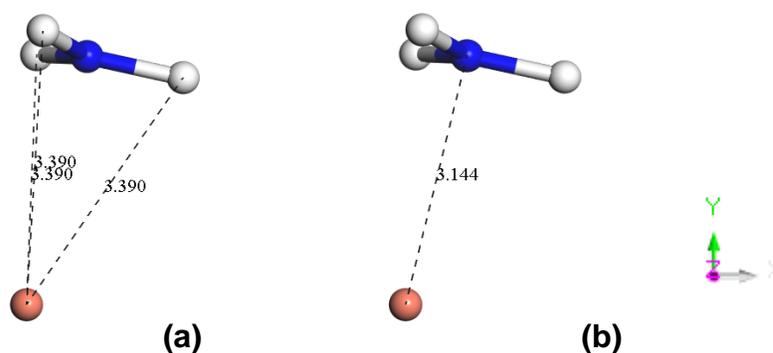


Figura 3.19. Posición optimizada de la posición inicial de la Figura 3.18.

Otras posiciones probadas del Cu^{++} con respecto al NH_3^+ se muestran en la Figura 3.20 de la cual, la Figura 3.20a es el resultado de enfrentar inicialmente al Cu^{++} con el nitrógeno del NH_3^+ . Se observó que el grupo funcional NH_3^+ que originalmente estaba en un solo plano empezó a tomar una forma piramidal, además de que se generó una repulsión entre $N—Cu^{++}$ durante la optimización, por lo que la geometría no pudo converger. En la Figura 3.20c y 24d se puso inicialmente al Cu^{++} cerca de uno de los hidrógenos respectivamente y generó una repulsión por lo que la optimización de la geometría tampoco pudo converger.

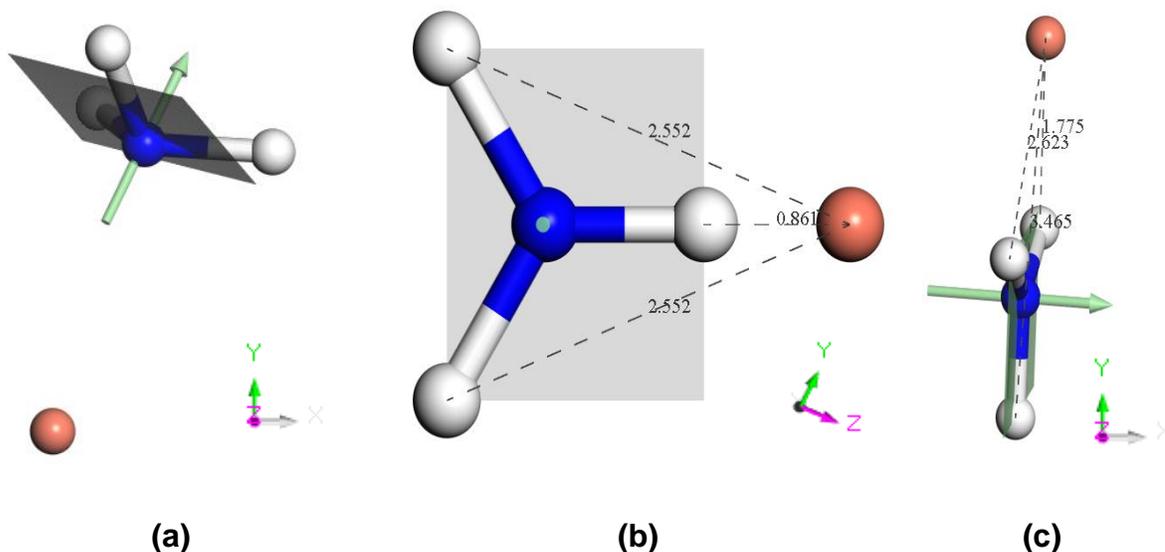


Figura 3.20. Optimización de la geometría del grupo funcional $\text{NH}_3^+ - \text{Cu}^{++}$.

Todos estos intentos fallidos al pretender optimizar la geometría $\text{NH}_3^+ - \text{Cu}^{++}$ coincide perfectamente con algunos estudios experimentales, donde el grupo amino (NH_2) del quitosano en estado ácido es protonado (NH_3^+) y no permite la adsorción del contaminante Cu^{++} , pero si es posible a pH entre 5, 6 y 7 según autores como Fu (2010) y Matus (2011) quienes han trabajado experimentalmente con quitosano para llevar a cabo la adsorción del Cu^{++} , debido a que a bajo pH se da una repulsión por las cargas positivas del grupo amino protonado con el metal y a pH mayores a 7 tiende a darse una precipitación del Cu^{++} , por ello en DFT se aprecia una repulsión entre NH_3^+ con Cu^{++} .

De esta manera el efecto del pH en la adsorción de iones metálicos se representa con la ecuación siguiente:



El equilibrio de esta reacción se dirige hacia la izquierda a concentraciones altas de iones H^+ (pH bajos), reduciendo el número de sitios disponibles de enlace para los iones metálicos. También la protonación de grupos amino en soluciones ácidas induce

una repulsión electrostática de los cationes metálicos provocando el mismo efecto que el caso anterior (Hadi et al. 2015).

Varios autores refuerzan lo anteriormente expuesto con los estudios experimentales que han realizado, por ejemplo: En los estudios cinéticos y de equilibrio realizados por Ngah et al. (2002) para la adsorción de Cu (II) en esferas de quitosano y quitosano-PVA, encontraron que la máxima adsorción en ambos materiales fue a pH 6, ya que a $\text{pH} \geq 7$ ocurrió simultáneamente la precipitación del metal estudiado, los sitios activos del adsorbente fueron protonados impidiendo la protonación con los iones metálicos (Ngah, et al. 2002) y la repulsión electrostática (Jeon y Höll, 2003). Sin embargo, con el incremento del pH, se da la deprotonación de los grupos amino del quitosano y por lo tanto el incremento en la adsorción de los iones Cu (II) presentes en la solución. Díaz de Apodaca et al. (2007) observaron que el pH óptimo de adsorción fue de pH 4.8 para el Cu^{2+} en quitosano, quitosano-glutaraldehído, quitosano-EGDE y quitosano epíclorhidrina; García-Rivas (2010) encontró experimentalmente que el material adsorbente a base de quitosano se encuentra en un rango de pH de 6-7 ($\text{pH} < 7$) debido a la alta concentración de H^+ .

En la Figura 3.21 se observan dos curvas de energía potencial en el plano XY que se realizaron con $\Phi=90$, $Z=0$ y $\alpha=120^\circ$ (con $\Theta=90-\alpha$) una de las curvas está enfrentado al metal con el grupo amino sin protonar NH_2 (simulando pH cercano al neutro) y la otra con el grupo amino protonado NH_3^+ (simulando un pH ácido). En la construcción de esta curva el NH_2 siempre se consideró fijo y el Cu^{++} lo atacó desde diferentes puntos. Posteriormente, se realizó lo mismo con los mismos puntos y se cambió el NH_2 por el NH_3^+ . El resultado muestra que cuando se enfrenta con el NH_2 la curva es atractiva mientras con el NH_3^+ es totalmente repulsiva.

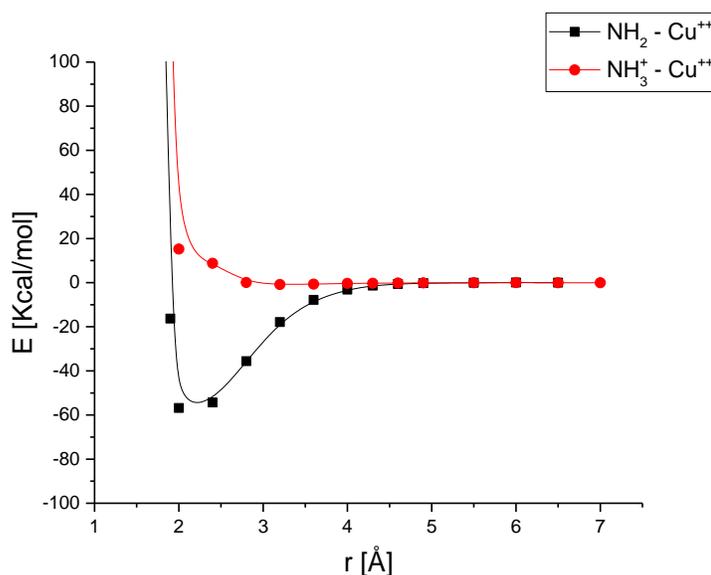


Figura 3.21. Curvas de energía potencial generadas a 120° $\text{NH}_3^+ - \text{Cu}^{++}$ y $\text{NH}_2 - \text{Cu}^{++}$.

3.3.2 Interacción $\text{NH}_3^+ - \text{Cd}^{++}$

En la Figura 3.22 se observan diferentes posiciones del Cd^{++} usadas para la optimización de la geometría y ninguna de ellas convergió, generándose una repulsión entre el NH_3^+ y el Cd^{++} , concordando con los resultados experimentales donde se ha observado que el Cd^{++} no se adsorbe sobre el grupo funcional NH_3^+ protonado del quitosano. De acuerdo con Guibal et al. 2004, a un pH de 4, el 50% de los grupos amino se encuentran protonados en la forma NH_3^+ , por lo tanto cuando el quitosano se encuentra a un pH menor a 4, los iones H^+ del grupo funcional amino protonado compiten con el Cd^{++} impidiendo su adsorción, mientras que a pH altos puede ocurrir la precipitación de los iones metálicos debido a la formación de hidróxidos metálicos (Castro, 2013).

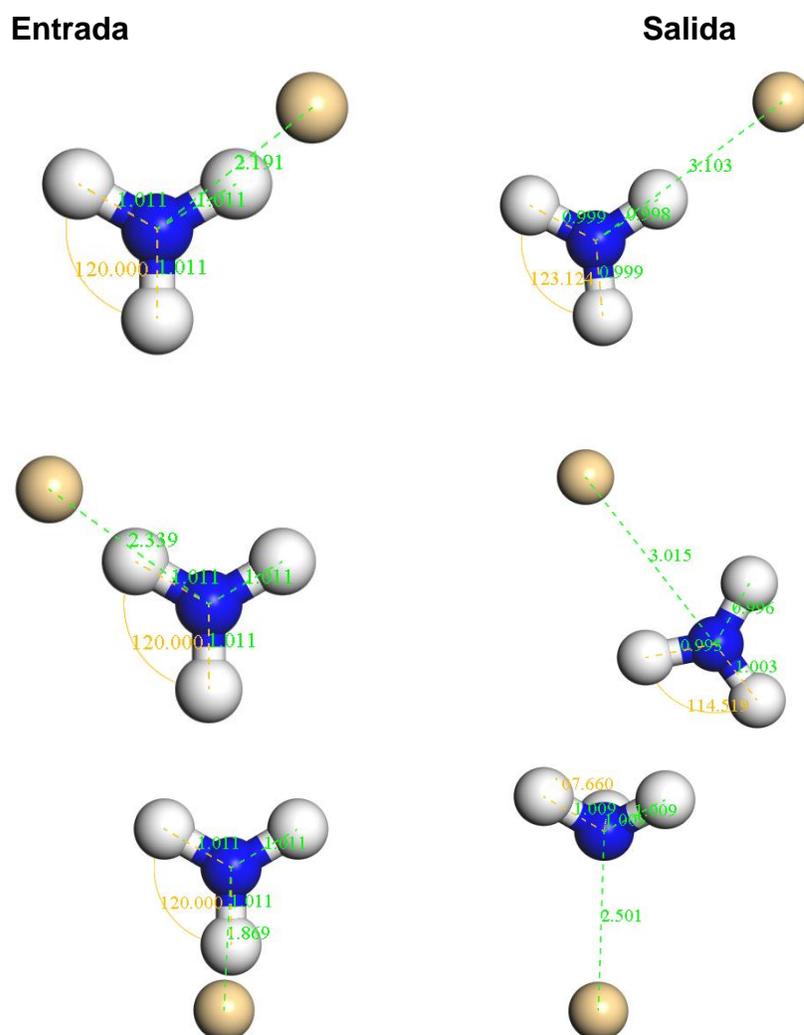


Figura 3.22. Optimización de geometría entre $NH_3^+—Cd^{++}$.

En la Figura 3.23 se observan dos curvas de energía potencial en el plano XY y se construyeron con los mismas posiciones que las del Cu^{++} , solo que se cambió este último metal por el Cd^{++} . El resultado muestra al igual que para el Cu^{++} que cuando se enfrenta con el NH_2 la curva es atractiva mientras con el NH_3^+ es repulsiva.

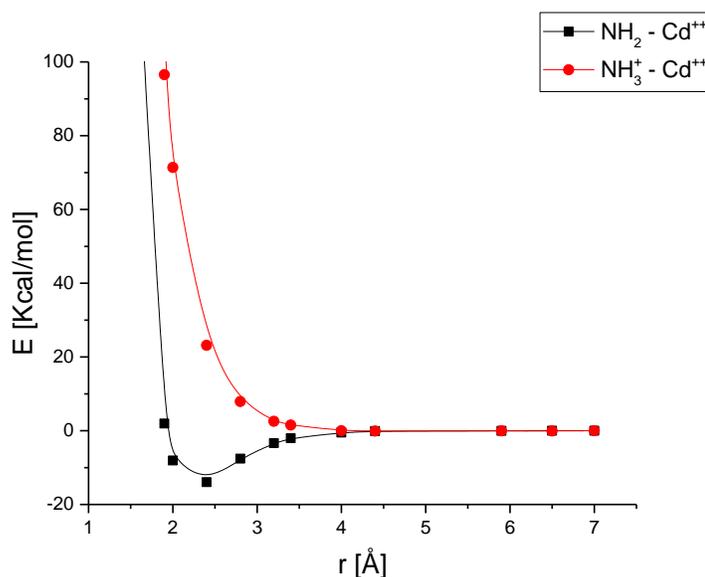


Figura 3.23. Curvas de energía potencial generadas a 120° $\text{NH}_3^+-\text{Cd}^{++}$ y $\text{NH}_2-\text{Cd}^{++}$.

3.3.3 Interacción $\text{NH}_3^+-\text{Al}^{++}$

Hasta el momento no se han encontrado estudios experimentales donde se lleve a cabo la adsorción de Al^{++} con quitosano, por lo que no se tenía un parámetro para decir si podría ser adsorbido a pH ácido, neutro o básico. Así que se realizó una primera exploración de su adsorción simulando pH bajo (entre 2 y 3), donde el grupo funcional del quitosano se encuentra protonado NH_3^+ . Para ello se llevó a cabo la optimización de geometría colocando el Al^{++} en diferentes puntos con respecto a los hidrógenos del NH_3^+ , los resultados mostraron siempre una repulsión entre el metal y el grupo funcional, además, la optimización de geometría no pudo converger en ninguno de los casos (ver Figura 3.24).

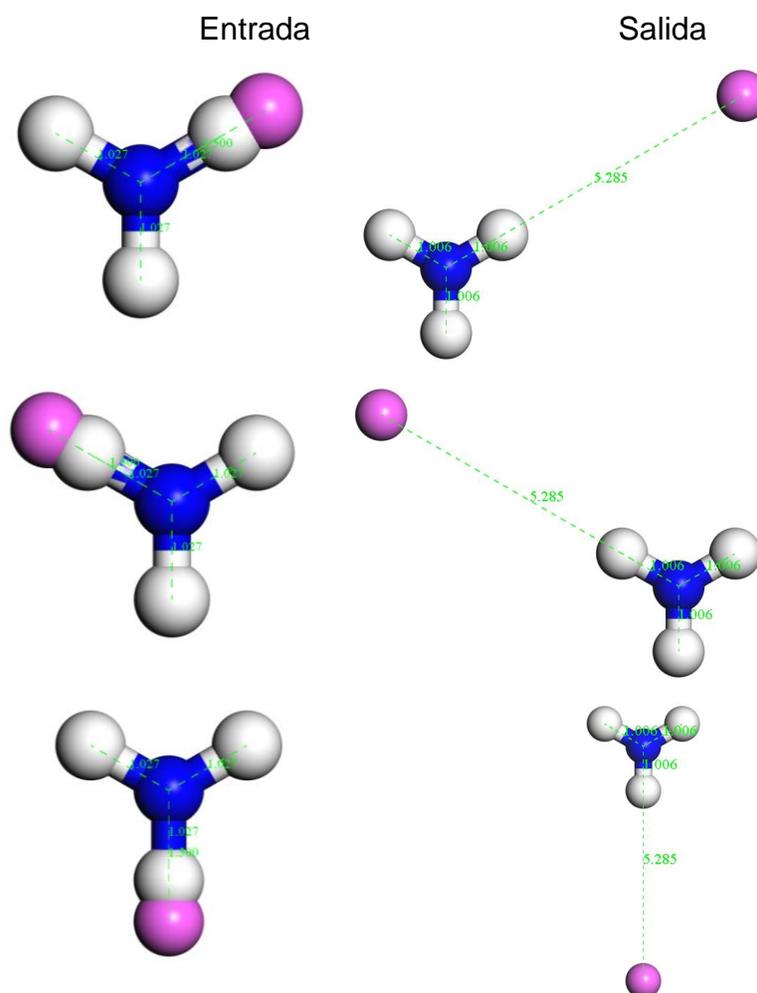


Figura 3.24. Optimización de geometría entre $NH_3^+—Al^{++}$.

Se hizo interaccionar $NH_3^+—Al^{++}$ y $NH_2—Al^{++}$, en cada caso el grupo funcional amino con y sin protonación se consideró fijo y el Al^{++} lo atacó desde diferentes puntos en el plano YZ, donde: $\phi=90$, $x=0$ y $\alpha=120^\circ$ (con $\theta=90-\alpha$). En la Figura 3.25 se observan las curvas de energía potencial obtenidas, donde para el caso $NH_3^+—Al^{++}$ se obtiene una curva repulsiva, mientras que para $NH_2—Al^{++}$ la curva es atractiva, indicándonos mayor preferencia en la adsorción.

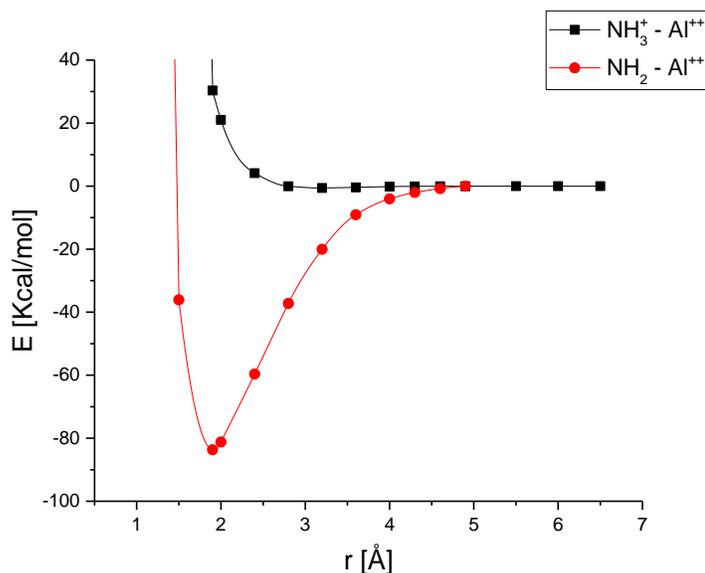


Figura 3.25. Curvas de energía potencial generadas a 120° $NH_3^+—Al^{++}$ y $NH_2—Al^{++}$.

Dados los resultados de las curvas de energía potencial se tiene que la adsorción $NH_3^+—Al^{++}$ no es viable, mientras que la $NH_2—Al^{++}$ obtiene un gran pozo en la curva, indicándonos con ello que la adsorción del Al^{++} se lleva a cabo a pH cercanos al neutro. Lo anterior llevó al enfrentamiento del grupo funcional amino con el Cd^{++} , Cu^{++} y Al^{++} en diferentes posiciones y direcciones.

3.4 Modelamiento molecular de la adsorción en el grupo funcional del quitosano de los iones metálicos Cu^{++} , Cd^{++} y Al^{++}

Para la aproximación del átomo de Cu^{++} , Cd^{++} y Al^{++} hacia el grupo funcional NH_2 a lo largo del plano $\Phi=90^\circ$ (corresponde al plano YZ) se consideraron los casos $\alpha = \{0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ\}$ y para los otros planos $\Phi \in \{0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ\}$ (Figura 3.22) con sus correspondientes casos, $\alpha = \{0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 150^\circ, 180^\circ\}$, $\alpha = \{0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ,$

45°, 60°, 120°, 135°, 150°, 180°}, $\alpha = \{0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ, 180^\circ\}$, $\alpha = \{0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 130^\circ, 145^\circ, 180^\circ\}$, respectivamente.

3.4.1 Interacción entre el Cu^{++} y el grupo funcional NH_2 del quitosano

En la Figura 3.26 se observa la geometría de la interacción $\text{NH}_2-\text{Cu}^{++}$ usada para la realización de los cálculos de energía. El grupo funcional NH_2 se colocó en el plano XY con el átomo de nitrógeno en el origen y los dos hidrógenos se colocaron simétricamente con respecto a la parte positiva del eje Y. Lo anterior se realizó para tomar en cuenta todas las orientaciones posibles para obtener las zonas y sitios de reacción en general. Los ataques del Cu^{++} hacia el NH_2 se consideraron en diferentes orientaciones r , θ , ϕ , donde, para cada plano $\phi = \text{constante}$. Por lo que se usaron los ángulos complementarios con $\alpha = 90^\circ - \theta$, variando de 0° a 180° y r de 1.5 \AA a 7 \AA para determinar las energías de interacción en el sitio y orientación seleccionada como funciones de la distancia r .

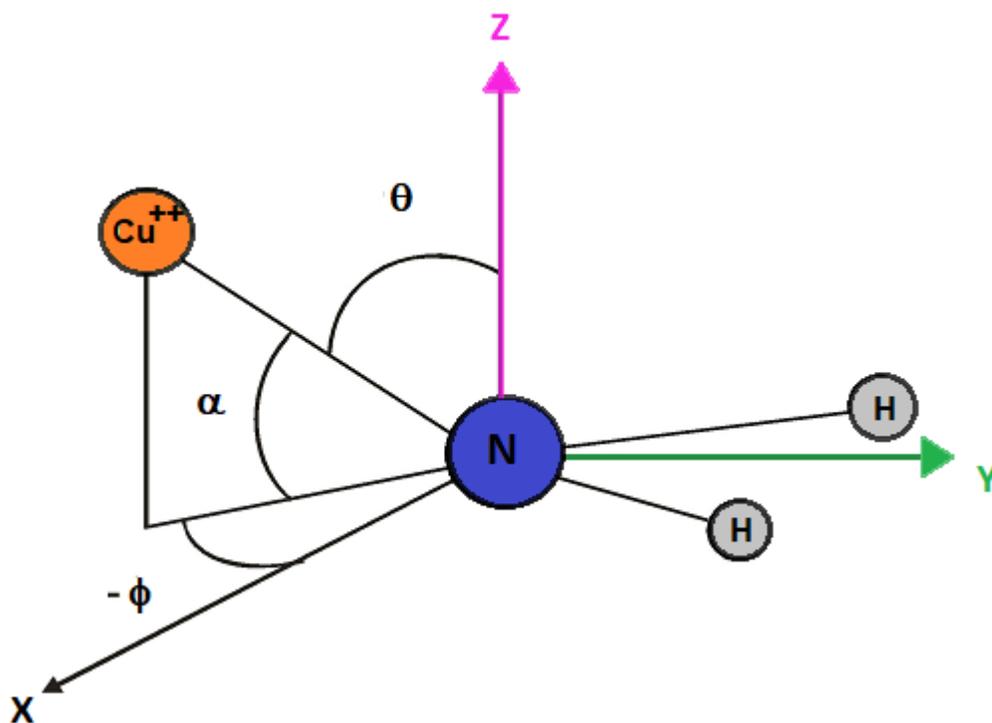
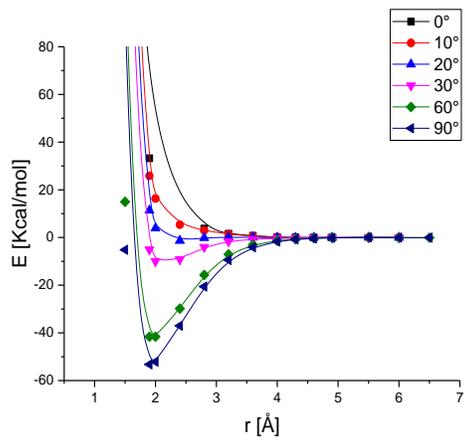


Figura 3.26. Geometría de la interacción $\text{NH}_2-\text{Cu}^{++}$.

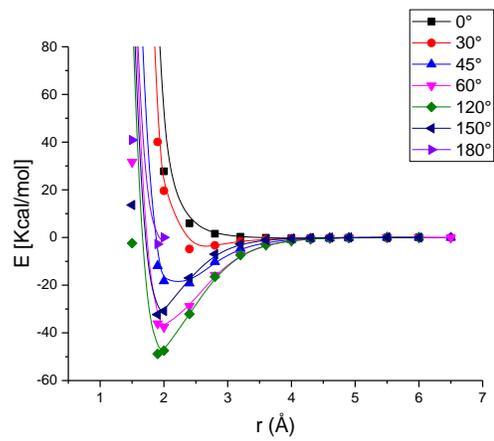
Como se vio anteriormente, a bajo pH hay un gran número de iones H^+ favoreciendo la protonación de sitios amino por lo que varios grupos funcionales NH_2 se convierten en NH_3^+ dejando con ellos pocos sitios disponibles NH_2 para la adsorción del metal debido a la competencia entre los iones metálicos y los H^+ en términos de unión con el NH_2 evitando así la interacción NH_3^+ con el Cu^{++} debido a la repulsión electrostática entre ambos. Por otro lado a valores de $pH > 6$ usualmente ocurre la precipitación de los iones metálicos por la formación de hidróxidos (Wan et al. 2010). Es por eso que se trabajó la interacción NH_2-Cu^{++} para este apartado.

La Figura 3.27 muestra los resultados obtenidos al llevar a cabo la interacción. Se observa que para los planos $\Phi = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ y 90° se obtienen curvas donde el pozo de mayor tamaño está en -53.2 Kcal/mol, -48.8 Kcal/mol, -52 Kcal/mol, -54.6 Kcal/mol y -56.8 Kcal/mol respectivamente. Estos valores de energía obtenidos indican que la interacción entre NH_2-Cu^{++} es de tipo químico de acuerdo con los propuestos por Atkins (2010).

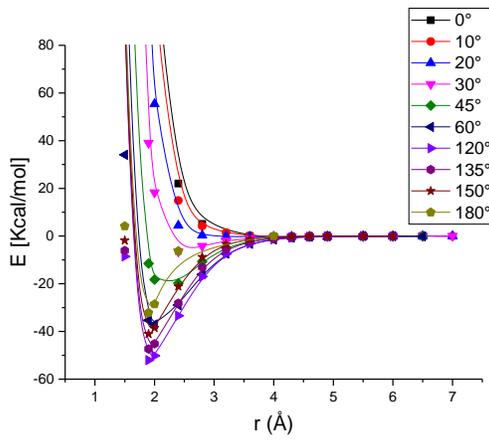
Es claro que si $\Phi = 90^\circ$ se obtiene el pozo de mayor profundidad cuando $\alpha = 120^\circ$ y el más débil cuando $\alpha = 0^\circ$ definiendo el eje de simetría de dos áreas aproximadamente cónicas, con $\alpha \in [120^\circ, 180]$, donde la fuerza de adherencia es mayor, y $\alpha \in [0, 45^\circ]$, para el enlace más débil frente a los átomos de hidrógeno



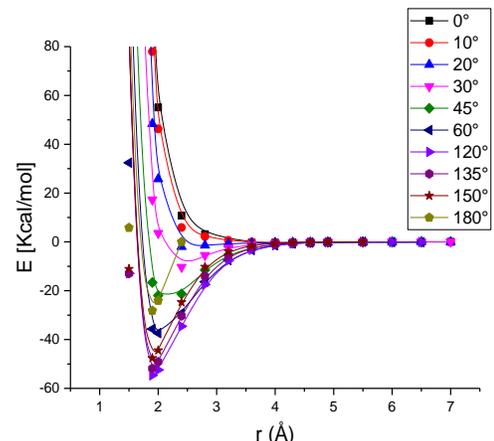
(a)



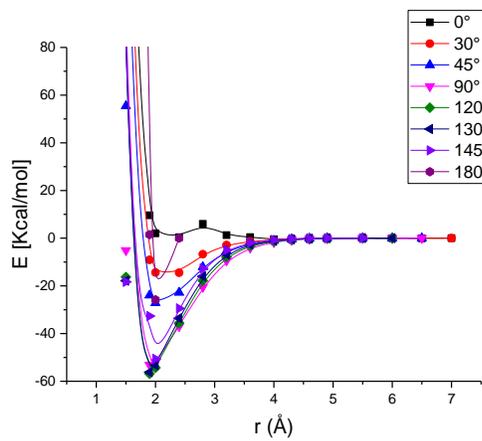
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.27. Curvas de energía potencial $\text{Cu}^{++}\text{—NH}_2$ generadas en diferentes planos: a) $\Phi=0^\circ$, b) $\Phi=30^\circ$, c) $\Phi=45^\circ$, d) $\Phi=60^\circ$, e) $\Phi=90^\circ$.

En la Figura 3.28 puede observarse que a partir de 0° la reacción empieza a dar lugar y avanza hasta llegar a 120° donde se encuentra el punto más alto, que nos muestra el estado de transición y después de ello se encuentra la zona de productos hasta 180° donde hay un mínimo y después vuelven a formarse productos en los 240° , para ambos máximos se observa que la Energía de activación es de 55 Kcal/mol, lo cual era de esperarse porque el grupo funcional NH_2 se colocó simétricamente en el eje de coordenadas.

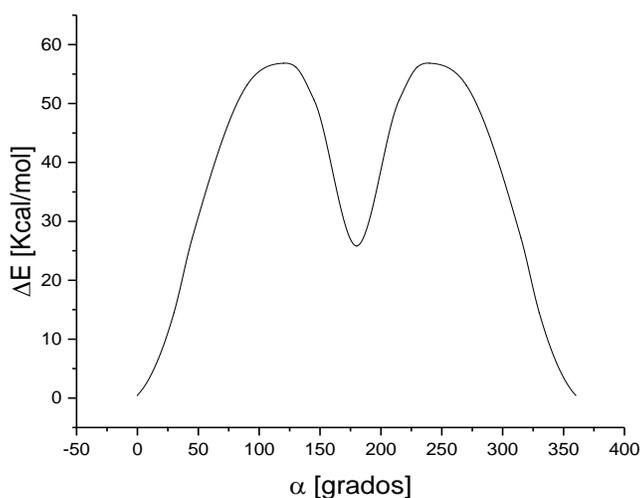


Figura 3.28. Dependencia angular de la energía de enlace $\text{NH}_2\text{—Cu}^{++}$.

Se encuentran resumidos en la Tabla 3.2 los resultados del mínimo de la energía de interacción $\text{NH}_2\text{—Cu}^{++}$ a lo largo del plano YZ, así como la distancia y los valores de energía HOMO de la base que correspondió a 38 y LUMO del ácido con un valor de 39. Los grupos de simetría fueron C_{2v} para $\alpha=0^\circ$ y 180° y C_s para los otros valores de α . El punto de adsorción donde se forman los productos intermedios tiene una simetría C_s a una distancia N—Cu^{++} de 1.9 \AA que es donde se encuentra el mínimo en el pozo de potencial de E vs r .

De acuerdo con los resultados, es posible notar que para la interacción NH_2-Cu^{++} el punto más bajo en la curva de energía para 90° , 120° y 130° a la misma distancia de 1.9 \AA . El mínimo global está en 120° , aunque los valores de energía en 90° , 120° y 130° están muy cerca entre ellos. Los descriptores globales indican valores cercanos en los potenciales químicos para 90° , 120° , 130° y 180° , donde estos valores tienen la mayor tendencia de los electrones a escapar de la nube electrónica, en comparación con los otros ángulos estudiados. En cuanto al valor de dureza, es mayor cuando la interacción NH_2-Cu^{++} se lleva a cabo a 45° , 90° y 120° , siendo ligeramente mayor a 90° . Esto indica que cuando la interacción se lleva a cabo en estas direcciones presenta una mayor resistencia al cambio en su distribución electrónica, debido a la estabilidad en la interacción NH_2-Cu^{++} en estos puntos. El índice de suavidad y electrofilicidad muestra la misma tendencia, teniendo los valores más bajos y también muy similares entre ellos en las orientaciones de 45° , 90° , 120° y 130° , lo que era de esperarse, porque si la estabilidad aumenta la reactividad de Las moléculas disminuyen.

Tabla 3.2. Mínimo de cada curva en el plano $\Phi=90^\circ$ de NH_2-Cu^{++} para cada ángulo α . Donde $\Delta E=E_\infty-E_{\min}$, GS Grupo de simetría.

α [grados]	r [\AA]	ΔE_∞ [Kcal/mol]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	GAP [eV]	μ [eV]	η [eV]	S [eV]	ω [eV]
0	4.0	-0.48	-4.58	-4.16	0.42	-4.37	0.21	2.40	45.70
30	2.4	-14.50	-5.28	-3.77	1.51	-4.52	0.76	0.66	13.53
45	2.0	-27.15	-5.49	-3.19	2.30	-4.34	1.15	0.44	8.19
90	1.9	-53.14	-5.38	-2.66	2.72	-4.02	1.36	0.37	5.94
120	1.9	-56.84	-5.02	-2.63	2.40	-3.82	1.20	0.42	6.10
130	1.9	-56.21	-4.90	-2.65	2.24	-3.77	1.12	0.45	6.36
145	2.0	-50.61	-4.68	-2.90	1.78	-3.79	0.89	0.56	8.05
180	2.0	-25.81	-4.38	-3.06	1.32	-3.72	0.66	0.76	10.44

3.4.2 Interacción entre el Cd^{++} y el grupo funcional NH_2 del quitosano

Se usó la misma geometría de interacción que para el cobre en la realización de los cálculos de energía sustituyendo en todos los casos al Cu^{++} por el Cd^{++} . De esta manera el grupo funcional NH_2 se colocó en el plano XY con el átomo de nitrógeno el origen y los dos hidrógenos se colocaron simétricamente con respecto a la parte positiva del eje Y para tomar en cuenta todas las orientaciones posibles para obtener las zonas y sitios de reacción en general. Por lo tanto, los ataques del Cu^{++} hacia el NH_2 fueron considerados en diferentes orientaciones r , θ , ϕ .

La aproximación del átomo de Cu^{++} hacia el grupo funcional NH_2 se llevó a cabo a lo largo de los planos $\Phi \in \{0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ\}$ con los mismos correspondientes casos de Cd^{++} para α . Los resultados de las interacciones NH_2-Cd^{++} se observan en la Figura 3.29, ahí se observa que para $\Phi=0^\circ$ tiene dos curvas de energía potencial atractivas cuando $\alpha=90^\circ$ y 60° y el resto son repulsivas, el pozo de mayor profundidad se tiene cuando $\alpha=90^\circ$. Para $\Phi=30^\circ$ las curvas atractivas cuando α va de 60° a 180° y el resto son repulsivas, el pozo de mayor profundidad se tiene cuando $\alpha=120^\circ$. Cuando $\Phi=45^\circ$ se observan en valores de α que van de los 45° a 150° curvas de energía potencial atractivas y para el resto de los ángulos repulsivas, el pozo de mayor profundidad se tiene cuando $\alpha=120^\circ$. El estudio realizado para $\Phi=60^\circ$ muestra que las curvas atractivas se encuentran cuando α va de los 45° a los 180° y para el resto de los ángulos de α son repulsivas, el pozo de mayor profundidad se tiene cuando $\alpha=120^\circ$. Finalmente para $\Phi=90^\circ$ se observan curvas de energía potencial atractivas cuando α va de los 45° a los 180° mientras que para 0° y 30° son repulsivas, además, se ve claramente que para este plano se obtiene el pozo de mayor profundidad cuando $\alpha=120^\circ$ y el más débil cuando $\alpha=0^\circ$. Estas dos líneas definen el eje de simetría de dos áreas aproximadamente cónicas, con $\alpha \in [120, 180]$, donde la fuerza de adherencia es mayor, y $\alpha \in [0, 45]$, para el enlace más débil frente a los átomos de hidrógeno.

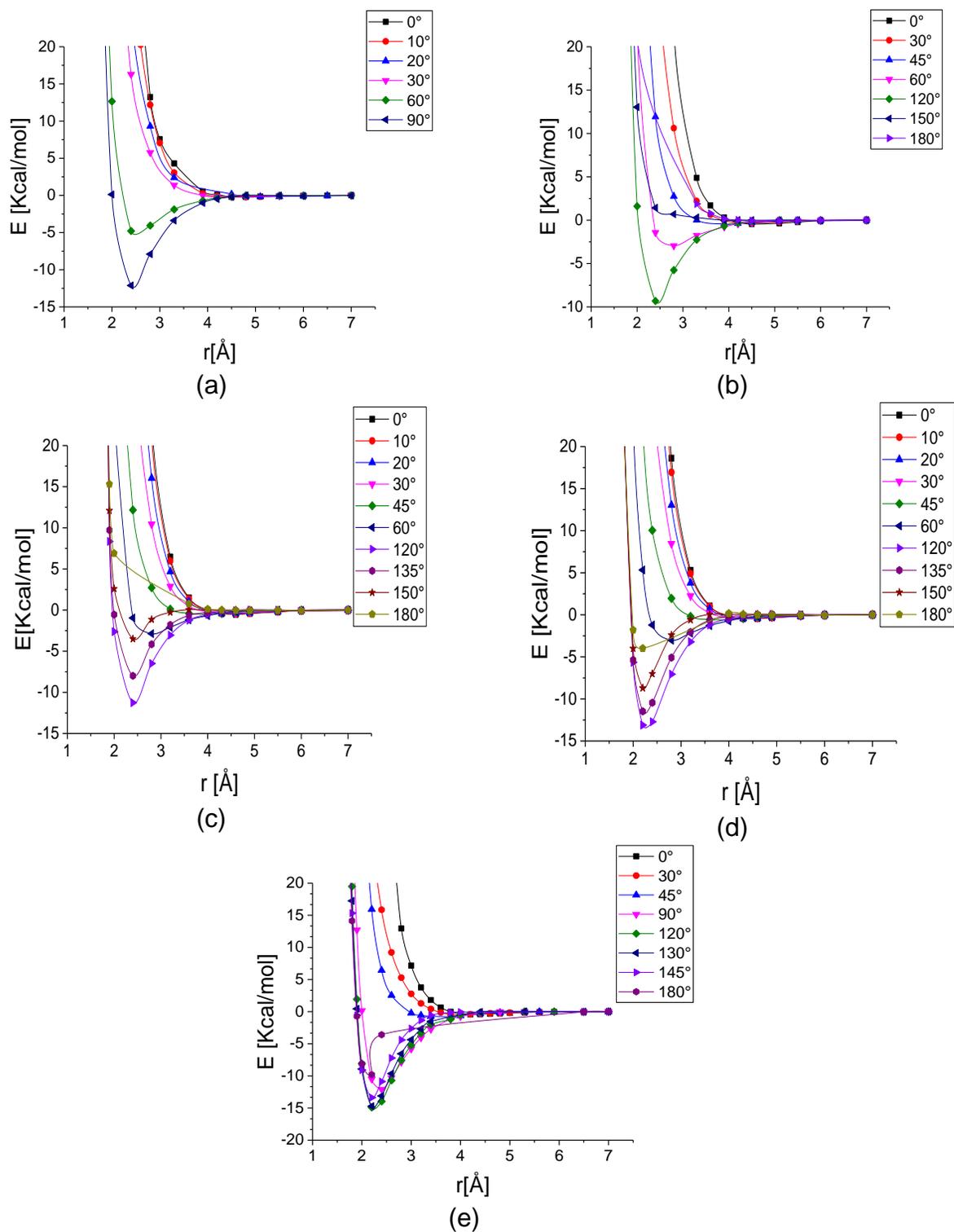


Figura 3.29. Curvas de energía potencial $NH_2—Cd^{++}$ generadas en los planos: (a) $\Phi=0^\circ$, (b) $\Phi=30^\circ$, (c) $\Phi=45^\circ$, (d) $\Phi=60^\circ$, (e) $\Phi=90^\circ$.

Los puntos más bajos en las curvas de energía potencial se observan a -14.909, -12.12, -9.319, -11.252 y -13.11 Kcal/mol para los planos $\Phi=90^\circ$, 0° , 30° , 45° y 60° respectivamente, siendo difícil definir si se trata de una adsorción de tipo físico o químico, por encontrarse los valores de energía cercanos al límite que distingue a una fisisorción de una quimisorción (Crini et al. 2008; Atkins et al. 2010; Castro et al. 2013; Suguna et al. 2017).

En la Figura 3.30 puede observarse de 0° a 119° la zona de reactivos, a 120° el punto más alto nos muestra el estado de transición y después de ello se encuentra la zona de productos. La energía de activación que se observa es de 14.5 Kcal/mol.

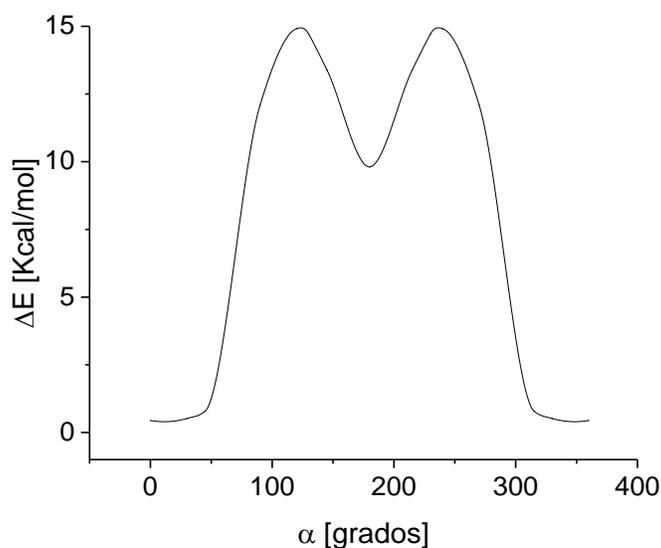


Figura 3.30. Dependencia angular de la energía de enlace $NH_2—Cd^{++}$.

En la Tabla 3.3. Se resumen los resultados del mínimo de la energía a lo largo del plano YZ, donde observan los valores numéricos para la distancia y la energía. Por lo tanto se tiene que en la interacción $NH_2—Cd^{++}$ los grupos de simetría correspondientes para $\alpha=0^\circ$ y $\alpha=180^\circ$ es de C_{2v} y C_s para los otros valores de α . El punto de adsorción donde se forman los productos intermedios tiene una simetría C_s

a una distancia $N—Cd^{++}$ de 2.2 Å que es donde se encuentra el mínimo en el pozo de potencial de E vs r.

Además, dado que el cadmio tiene un carácter ácido (aceptor) (Morales-Duarte et al. 2013), puede recibir un par de electrones en su orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de un donante base. Es decir, el HOMO de la base y el LUMO del ácido se combinan con un orbital molecular de enlace, que en nuestro caso se corresponde con el orbital 57-HOMO y el 58-LUMO, en la simetría Cs, respectivamente.

Dado que el potencial químico es una propiedad global que caracteriza la tendencia de los electrones a escapar de un sistema en equilibrio y la dureza global es la resistencia a la transferencia de carga del sistema, las cantidades μ y η , se calculan en base al teorema de Koopmans (Geerlings, et al. 2003; Luo, et al. 2006), como se indica en la metodología. Los resultados muestran que a 120 ° existe el mayor potencial químico en comparación con el resto de los ángulos estudiados, confirmando lo mismo que con la energía obtenida en ese punto es el pozo más profundo. En cuanto a la dureza en ese punto, se observa un equilibrio junto con 90 ° y 130 °, lo que indica que sus cargas son estables. La electrofilicidad representa la energía de estabilización del sistema cuando está saturado por electrones que provienen de los alrededores (Esquivel et al, 2019), esto demuestra que a 120 ° se observa el punto más bajo, lo que indica que ya no puede recibir electrones circundantes porque es la zona de equilibrio, de modo que la adsorción $NH_2—Cd^{++}$. se lleva a cabo preferiblemente a los 120°.

Tabla 3.3. Mínimo de cada curva en el plano $\Phi=90^\circ$ de NH_2-Cd^{++} para cada ángulo α . Donde $\Delta E=E_\infty-E_{\min}$, GS Grupo de simetría.

α [grados]	r [Å]	ΔE_∞ [Kcal/mol]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	GAP [eV]	μ [eV]	η [eV]	S [eV]	ω [eV]
0	4.2	0.44	-4.96	-4.13	0.83	-4.54	0.42	1.20	24.78
30	4	0.52	-5.02	-4.02	0.99	-4.52	0.49	1.01	20.54
45	3.8	0.79	-5.04	-3.93	1.11	-4.48	0.56	0.89	18.05
90	2.4	12.09	-4.29	-3.4	0.89	-3.86	0.44	1.13	16.81
120	2.2	14.91	-4.13	-3.26	0.87	-3.69	0.44	1.15	15.67
130	2.2	14.72	-4.17	-3.29	0.87	-3.73	0.44	1.15	16.01
145	2.2	13.38	-4.25	-3.38	0.87	-3.81	0.44	1.15	16.69
180	2.2	9.81	-4.45	-3.53	0.92	-3.99	0.46	1.09	17.35

3.4.3 Interacción entre el Al^{++} y el grupo funcional NH_2 del quitosano

Para la realización de los cálculos de energía se usó la misma geometría de interacción que para el cobre y el cadmio sustituyendo en todos los casos al Cu^{++} por el Al^{++} . Por lo que los ataques del Al^{++} hacia el NH_2 fueron considerados en diferentes orientaciones r , θ , ϕ para determinar las energías de interacción en el sitio y orientación seleccionada como funciones de la distancia r .

Los resultados en la simulación de adsorción se muestran en la Figura 3.31 ahí es posible apreciar que a mayor ángulo α , mayor el pozo en la curva de energía potencial, los pozos más grandes se tienen a 90° con $E = -78.757$, a 120° con $E = -87.794$, 130° con $E = -89.411$, 145° con $E = -89.614$ y 180° con $E = -90.6$ donde los valores de energía obtenidos están muy cercanos uno del otro. Sin embargo es claro que a 90° se obtiene el pozo de mayor profundidad siendo este el mínimo global, además de que se trata de una adsorción de tipo químico.

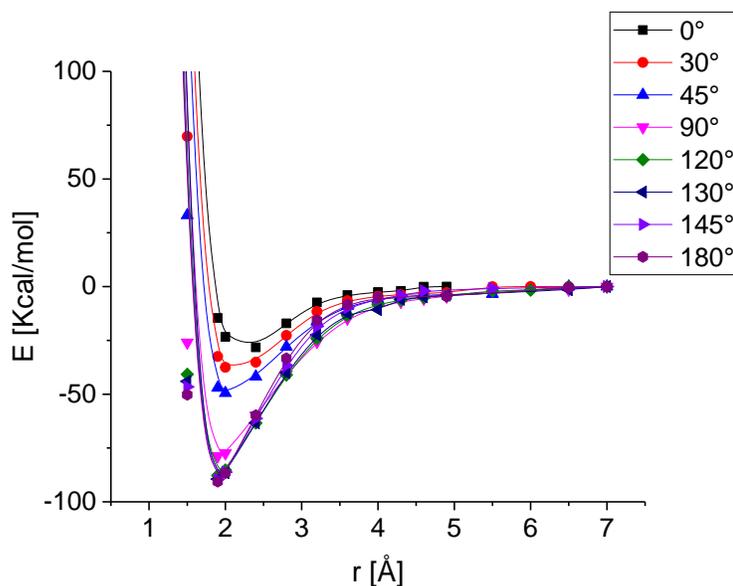


Figura 3.31. Curvas de energía potencial $NH_2—Al^{++}$ generadas en diferentes ángulos α en el plano $\Phi=90^\circ$.

En la Figura 3.32 se grafican los valores de energía contra el ángulo α . Podemos ver que hay únicamente un máximo cuando $\alpha=180^\circ$ y tiende a ser repulsivo cuando el ángulo se varia de la parte negativa a la parte positiva del eje Y.

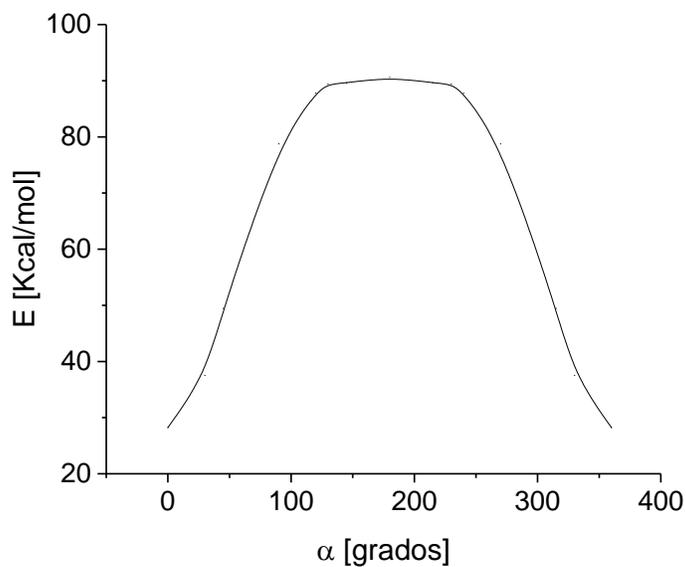


Figura 3.32. Dependencia angular de la energía de enlace $NH_2—Al^{++}$.

El grupo de simetría para la formación de productos intermedios es C_{2v} y comienzan en los máximos de la curva cuando $\alpha=180^\circ$ a 1.9 Å, ahí se observa que la energía de activación es de 90.6 Kcal/mol y tiene su punto más estable en los mínimos de la misma. El grupo de simetría para el resto de los valores es C_s .

En la Tabla 3.4 se resumen los resultados del mínimo de la energía de cada curva generada en la interacción $NH_2—Al^{++}$ a lo largo del plano YZ así como la distancia de equilibrio y los índices de reactividad μ , η , S y ω . La adsorción del Al^{++} podría ser descrita de acuerdo con la teoría ácido-base de Lewis, donde el ácido es el aceptor de un par de electrones dados por la base (Rhazi et al. 2002; Juárez et al. 2013). De esta manera podemos decir que el Al^{++} actúa como un ácido (aceptor) siendo 23 su valor de LUMO y 22 el valor de HOMO de la base, que en este caso es el grupo funcional NH_2 (Morales-Duarte et al. 2013). El grupo de simetría es C_{2v} para $\alpha=0^\circ$ y 180° y C_s para el resto de los ángulos. Por otro lado, los índices de reactividad muestran que el μ tiende a disminuir conforme aumenta el ángulo manteniéndose estable a partir de los 120° , mientras que la η tiende a aumentar conforme aumenta el ángulo, por lo tanto, el valor más alto de dureza se tiene a los 180° y por consiguiente a este ángulo se tiene el valor más bajo de suavidad. La ω tiende a disminuir conforme aumentan el ángulo por lo que a 180° se muestra mayor estabilidad en la interacción de ambas moléculas

Los resultados que se obtuvieron de los índices de reactividad muestran la misma tendencia que el mínimo en la curva de energía potencial con respecto a la zona más adecuada para que se lleve a cabo la adsorción entre $NH_2—Al^{++}$, refirmando así que en punto más bajo de la curva de energía potencial es la zona más apropiada para esta reacción.

Tabla 3.4. Mínimo de cada curva en el plano $\Phi=90^\circ$ de NH_2-Al^{++} para cada ángulo α . Donde $\Delta E=E_\infty-E_{min}$, GS Grupo de simetría.

α [grados]	r [Å]	ΔE_∞ [Kcal/mol]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	GAP [eV]	μ [eV]	η [eV]	S [eV]	ω [eV]
0	2.4	-28.22	-5.46	-2.66	2.80	-4.06	1.40	0.36	5.90
30	2	-37.52	-5.95	-2.21	3.75	-4.08	1.87	0.27	4.44
45	2	-49.48	-5.79	-2.08	3.72	-3.93	1.86	0.27	4.16
90	1.9	-78.76	-5.40	-1.62	3.77	-3.51	1.89	0.27	3.26
120	1.9	-87.80	-5.31	-1.51	3.80	-3.41	1.90	0.26	3.05
130	1.9	-89.41	-5.31	-1.48	3.83	-3.40	1.91	0.26	3.01
145	1.9	-89.61	-5.33	-1.45	3.88	-3.39	1.94	0.26	2.96
180	1.9	-90.60	-5.39	-1.42	3.97	-3.41	1.99	0.25	2.92

En el trabajo realizado por Morales-Duarte et al. en el 2013 resumen los estudios de los metales Cu^{++} , Cd^{++} y Al^{++} con agua, coincidiendo con este trabajo que el ΔE es $Cu^{++} < Cd^{++} < Al^{++}$ a pesar de que ellos trabajaron con la interacción de estos metales con la molécula de agua y en su lugar, en este trabajo se realizó la interacción con el grupo funcional NH_2 . En la Tabla 3.5 se ve que la interacción del grupo amino con el Cd^{++} presenta la energía más baja comparada con los otros dos metales siendo difícil decir si se trata de una adsorción de tipo físico o químico por encontrarse los valores de energía cercanos al límite de fisi y quimisorción (Atkins et al. 2010). La interacción del grupo funcional NH_2 con Cu^{++} y Al^{++} muestra claramente por sus valores de energía que se lleva a cabo una adsorción de tipo químico, aunque la interacción con Al^{++} es notablemente mayor que con Cu^{++} .

Tabla 3.5. Comparación de las energías de enlace para el Cu^{++} , Cd^{++} y Al^{++} .

	α	r	ΔE [Kcal/mol]
NH_2-Cd^{++}	120	2.2	-14.909
NH_2-Cu^{++}	120	1.9	-56.84
NH_2-Al^{++}	180	1.9	-90.6

Conclusiones

- ✚ Cuando los grupos funcionales NH_3^+ y SO_3^- se acercaron de forma frontal para el análisis de los sitios de reacción con DFT, los resultados muestran un pozo de potencial doble, que puede representar dos posibles puntos de adsorción de equilibrio. El valor mínimo en el lado positivo del eje de las abscisas donde está representado r (distancia), este mínimo corresponde a una distancia de equilibrio de 0.61 \AA y a una energía de equilibrio E_e de -152.03 Kcal/mol , mientras que el lado negativo del eje r corresponde a $r_e = -0.61 \text{ \AA}$ y $E_e = -94,47 \text{ Kcal/mol}$, por lo que ambos lados corresponden a una quimisorción por el valor de energía obtenido.
- ✚ Cuando los grupos funcionales se acercan de forma lateral, es decir cuando el lado de SO perteneciente al grupo SO_3^- del colorante atraviesa al NH del NH_3^+ del grupo funcional del quitosano para el análisis de los sitios de reacción con DFT, los resultados muestran que se generan dos pozos de potencial, que son posibles puntos de adsorción de equilibrio. En la parte positiva del eje r de las abscisas a un valor $r_e = 0.723 \text{ \AA}$ se tiene una E_e de -7.785 Kcal/mol y en parte negativa del eje de las abscisas a un valor de $r_e = -4.251 \text{ \AA}$, la energía tiene un valor $E_e = -0.885$, por lo que ambos puntos corresponden a una fisorción por el valor de energía obtenido de cada uno.
- ✚ La profundidad de los pozos de potencial obtenidos cuando se analiza la interacción NH_3^+ con SO_3^- corresponde tanto a una fisorción como a una quimisorción, según cómo se hayan orientado los grupos funcionales de los sitios activos del colorante Rojo No.2 y quitosano, por lo que depende de cómo llegue el grupo funcional del colorante al adsorbente, ya sea de forma lateral o frontal será el tipo de adsorción que tendrá.
- ✚ Los resultados de la interacción de los grupos funcionales NH_2 y OH de la unidad repetitiva del quitosano con el grupo SO_3 del colorante Rojo No.2 mediante la

dinámica molecular de Born-Oppenheimer muestran cambios estructurales de ambas moléculas, determinando así la existencia de una dirección preferencial en la interacción que indica la posibilidad de que ocurra adsorción entre ellas para los diferentes modelos que representan diferentes partes de la interacción, mostrando que uno de estos modelos presenta un efecto de atracción entre los grupos funcionales SO_3 y NH_2 , y el otro uno de repulsión entre aquellos de SO_3 y OH .

- Los cálculos de dinámica proporcionan los valores de la energía obtenidos de la interacción entre la molécula de colorante Rojo No.2 y la URQ produciendo mecanismos de reacción sobre ellos mismos al caracterizar que los enlaces atómicos crecieran hasta considerarse como una ruptura de enlace. En particular se identificaron el enlace carbono-azufre, azufre-oxígeno y oxígeno-sodio del colorante Rojo No.2 en un cierto tiempo en particular. También se observan rompimientos de enlace en la URQ, fraccionando la molécula en dos productos cuando se rompen enlaces carbono-oxígeno y hasta en tres productos cuando además de carbono-oxígeno también se rompe un enlace carbono-carbono.
- Los cambios estructurales y la modificación de las moléculas que se generó, para obtener fragmentos considerados como productos de la reacción, permiten concluir que, la dirección relativa de interacción entre las moléculas se produce únicamente para el modelo donde interactúan frente a frente el SO_3 y NH_2 . Para el modelo donde se enfrentan SO_3 y el OH del colorante Rojo No.2 y la URQ respectivamente, no presenta mecanismos de reacción que permitan considerarse como una adsorción a partir de su interacción directa.
- En ninguna de las posiciones probadas durante el estudio de optimización del grupo funcional NH_3^+ con Cu^{++} se pudo converger, mostrando una repulsión entre ambas partes. La curva de energía potencial obtenida al hacerlos interaccionar fue también repulsiva, al contrario de la curva que se generó de la interacción $\text{NH}_2-\text{Cu}^{++}$, la

cual fue atractiva y el tamaño de la energía de equilibrio $E_e = -56.84$ Kcal/mol y la distancia $r_e = 2$ Å en el fondo del pozo corresponde a una adsorción de tipo químico.

- ✚ La geometría de la interacción $NH_3^+ - Cd^{++}$ no se pudo optimizar porque ninguna de las posiciones probadas del Cd^{++} con respecto al NH_3^+ generaron una atracción entre ellas concordando con los resultados experimentales donde se ha observado que el Cd^{++} no se adsorbe sobre el grupo funcional NH_3^+ protonado del quitosano. Por otro lado, cuando se generaron las curvas de energía potencial $NH_3^+ - Cd^{++}$ y $NH_2 - Cd^{++}$ se observó que el pozo de la curva de energía es totalmente repulsivo para el primer caso y atractivo para el segundo, teniendo para este último una $E_e = -13.966$ y una $r_e = 2.4$ Å, indicando que la adsorción del Cd^{++} se lleva a cabo a pH cercanos al neutro con el grupo funcional del quitosano.
- ✚ La adsorción $NH_3^+ - Al^{++}$ no es viable porque ninguna de las posiciones probadas del Al^{++} con respecto al NH_3^+ pudo converger y se generó una repulsión en cada caso. Además, la curva de energía potencial obtenida es repulsiva comparada con la que se obtuvo al llevar a cabo la interacción $NH_2 - Al^{++}$ pues en este último se observa un pozo de gran tamaño con valores de energía $E_e = -83.687$ Kcal/mol y una distancia $r_e = 1.9$ Å asociadas a una adsorción de tipo químico, indicando con ello que la adsorción del Al^{++} se lleva a cabo a pH cercanos al neutro con el grupo funcional del quitosano.
- ✚ Habiendo establecido que para los iones *Cu*, *Cd* y *Al* se presenta una curva de energía potencial atractiva cuando se enfrentan cada uno de manera independiente al grupo amino del quitosano sin protonar (NH_2), se procedió a variar los planos entre este grupo y la interacción con cada uno de estos iones mencionados. Los puntos de mayor profundidad en las curvas de energía potencial en la interacción $NH_2 - Cu^{++}$ se observan a -53.217 , -48.834 , -52.043 , -54.633 y -56.84 Kcal/mol para los planos $\Phi = 0^\circ$, 30° , 45° , 60° y 90° respectivamente, indicando que se trata de una adsorción de tipo químico. El pozo de mayor profundidad se presentó en el

plano $\Phi=90^\circ$ cuando $\alpha=120^\circ$ teniendo una $r_e=1.9 \text{ \AA}$ y una energía en el equilibrio de -56.84 Kcal/mol .

- ✚ Los puntos más bajos en las curvas de energía potencial en la interacción $NH_2—Cd^{++}$ se observan a -12.12 , -9.319 , -11.252 , -13.11 y -14.909 Kcal/mol para los planos $\Phi=0^\circ$, 30° , 45° , 60° y 90° , respectivamente. Esto indica que se encuentra en el umbral de fisisorción y quimisorción. Para la interacción $NH_2—Cd^{++}$ se obtiene el pozo de mayor profundidad en el plano $\Phi=90^\circ$ cuando $\alpha=120^\circ$ teniendo una $r_e=2.2 \text{ \AA}$ y una energía en el equilibrio de 14.909 Kcal/mol . El pozo más débil tiene una energía de 0.443 Kcal/mol cuando $\alpha=0^\circ$.
- ✚ El punto más bajo de las curvas de energía potencial generadas en la interacción $NH_2—Al^{++}$ cuando $\Phi=90^\circ$ se da a una distancia $r=1.9 \text{ \AA}$ y el valor de la energía en el equilibrio es de -90.6 Kcal/mol por lo que se trata de una quimisorción. El pozo de mayor profundidad se obtiene en el plano $\Phi=90^\circ$ cuando $\alpha=180^\circ$ y el más débil cuando $\alpha=0^\circ$.
- ✚ En la interacción $NH_2—Al^{++}$ el tamaño de pozo incrementa en las curvas de energía potencial gradualmente conforme aumenta el valor del ángulo α , a diferencia de los iones Cu^{++} y Cd^{++} quienes no siguieron este mismo patrón.
- ✚ Los índices de reactividad obtenidos para el Cu^{++} , Cd^{++} y Al^{++} refuerzan que en los puntos más bajos en sus respectivas curvas de energía potencial, es la zona más apropiada para que se lleve a cabo la adsorción entre el NH_2 con el metal.

Referencias

- Ahmad R., Kumar R. 2011. Adsorption of amaranth dye onto alumina reinforced polystyrene. *Clean-Soil Air Water* 39. 74-82.
- Ahmed, H. 1996. Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States. *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (31), 12701–12724.
- Anjaneya O., Shrishailnath S. S., Guruprasad K., Nayak A. S., Mashetty S. B., Karegoudar T. B. 2013. Decolourization of amaranth dye by bacterial biofilm in batch and continuous packed bed bioreactor. *Int. Biodeter. Biodegr* 79. 64-72.
- Atkins, P. W., Friedman, R.S. 1997. *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, 326-504.
- Atkins, P., Paula, J. 2010. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company, Novena Edición. New York.
- Arándiga M. G., Díaz S. S. 2008. Comunicado Personal. Estudio del licopeno del tomate como colorante natural desde la perspectiva analítica e industrial. Memoria de la Universidad Politécnica de Catalunya Barcelona.
- Arango Ruíz, Á., Garcés G. L. F. 2009. Remoción del colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación. *Lasallista de Investigación* 6(2). 31-38.
- ASTDR. 2004. Toxicological Profile for Copper. Agency for Toxic substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 1-95.
- ASTDR. 2005. Interaction Profile for lead, Manganese, Zinc and Copper. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, 7-43.

- Bayramoglu G, Denili A, Sektas S, Arica M. (2002). Entrapment of *Lentinus sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis. *Microchemical Journal* 72, 63–76.
- Becke, A. 1988. Density Functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *The Journal of Physical Chemistry A*, 38 (6), 3098-3100.
- Blanco-Acuña, E., Pérez-Hincapié, L., Pérez-Gamboa, A. 2018. Estudio computacional conformacional, espectroscópico, ONL, HOMO–LUMO y reactividad de 1,3,5-trifenilpirazol. *Revista Ion*, 31(2), 51-66.
- Blázquez S. J. 2011. Comunicación personal. Laboratorio Municipal de Salud Pública Madrid Salud.
- Bringas, E. 2008. Contribución al diseño de procesos de separación con membranas líquida selectivas. Tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Cr (VI). Tesis Doctoral. Cantabria, 143-200.
- Bukharov, M. S., Shtyrlin, V. G., Mukhtarov, A. Sh., Mamin, G. V., Stapf, S., Mattea, C., Krutikov, A. A., Il'in, A. N., Serov. N. Y. 2014. Study of structural and dynamic characteristics of copper (II) amino acid complexes in solutions by combined EPR and NMR relaxation methods, 16 (20). 9411-9421.
- Bystrický R1, Antal P, Tatierysky J, Schwendt P, Gyepes R, Žák Z. 2014. Peroxido complexes of vanadium(V) as ligands. Crystal structures of $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6][\{\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Cd}(\text{NH}_3)_4\}]$ and $[\{\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{Im})\}_2\{\mu\text{-Cu}(\text{Im})_4\}]$ (Im = Imidazole). *Journal of Inorg Chem*, 53 (10). 5037-5043.
- Castells X. 2012. Tratamiento y Valorización energética de residuos. Madrid, España. Ediciones Díaz de Santos.
- Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., Benavente, M. 2013. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI)

usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Revista Científica Nexo*, 26 (2), 56-68.

Cervantes, J., Cerró, A., Contreras, J., Leyton, W., Marriaga, A. 2012. Aluminio. *Procesos Físicoquímicos*. Recuperado el 8 de Noviembre de 2019. <https://studylib.es/doc/774646/aluminio---aluminio2012>.

Colina, M., Ayala, A., Rincón, D., Molina, J., Medina, J., Ynciarte, R., Vargas, J., Montilla, B. 2014. Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. *Escala piloto e industrial. Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15(1), 21-43.

Cortés, F. 2009. Adsorción de agua en Materiales compuestos y en Zeolita, Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia.

Crini, G., Badot, P., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399–447.

Chávez H. A., Colina R. M., Valvuen A. C., López A. 2012. Obtención y caracterización de papel de quitosano. *Iberoamericana de Polímeros* 13 (2). 41-51.

Davis, T. A.; Volesky, B. y Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*. 37 (18): 4311-4330.

Delley B. 1990. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92 (1), 508.

Díaz de Apodaca, E.; Villarán-Velasco, M. C., Río-Pérez, F., Ramírez-López, C. A., Lorenzo-Ibarreta, L. (2007). Utilización de adsorbentes basados en quitosano y

- alginate sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . Revista Iberoamericana de Polímeros. 8(1):20-27.
- Dreizler, R. M., Gross, E.K. U. 1990. Density Functional Theory-on Approach to the Quantum Many-Body Problem. Springer. Berlin 138-139.
- Escalante, V., Banadala, E. 2014. Calidad del agua y surelación con los alimentos: aplicación de procesos Fenton y tipo Fenton en la eliminación de contaminantes en agua. Temas selectos de ingeniería en alimentos, 8 (1), 34-47.
- Esquivel, Y., Pacheco, J., García, G. 2019. DFT Study About Adsorption of a C14 Carbon Ring on An Organochlorinated DDE Compound. American Journal of Biomedical Science & Research, 2 (3) 98-102.
- Estrada, E. 2002. Physicochemical Interpretation of Molecular Connectivity Indices. Phys. Chem. A. 106, 9085-9091.
- Estrucplan. Toxicología de sustancias. Cobre. 2010 (documento web). <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrga=1116>.
- Fu, H., Kobayashi, T. (2010). Self-assembly functionalized membranes with chitosan microsphere/polyacrylic acid layers and its application for metal ion removal. J Mater Sci, 45, 6694-6700.
- Gázquez, J. L., Galván, M., Vela, A. 2016. ¿Qué es la química teórica) consultado de http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/QUIMICA_TEORICA.html.
- Geerlings, P., De Proft, F., Langenaeker, W. 2003. Conceptual Density Functional Theory. Chem. Rev, 103, 1793–1873.
- Gil, M., Soto, A., Usma, J., Gutiérrez, O. 2012. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción Limpia, 2 (7), 52-73.

- Greenwood, N., and Earnshaw, A. 1997 Chemistry of the Elements. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford. Grodzicki M., J.M. Seminario, and P. Politzer, J. Chem. Phys. 94.
- Guerrero-Coronilla I., Morales-Barrera L., Cristiani-Urbina E. 2015. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves. Journal Environmental Management 152. 99-108.
- Guibal, E. 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. Sep. Purif. Technol, 38. 43-74.
- Gupta V.K., Jain R., Mittal A., Saleh T.A., Nayak A., Agarwal S., Sikarwar S. 2012. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. Mater. Sci. Eng. C 32. 12-17.
- Hadi, H., Irani, M., Roshanfekar, L., Heydari, A., Haratameh., Haririan, I. 2015. Removal of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cr⁶⁺ from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent. Royal Society of Chemistry, 5, 16532–16539.
- High-Performance Computational Chemistry Group. 2002. NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.1, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352, USA.
- Izquierdo Torres J. F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., & Fité C. 2004. Reacciones Catalizadas por Sólidos. En Cinética de las Reacciones Químicas. España: Ediciones de la Universidad de Barcelona. 157.
- Jeon C., Höll, H. (2003). Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. Water research. 37(19):4770-4780.

- Jmiai, A., Ibrahimi, B. E., Tara, A., Oukhrib, R., Issami, S. E., Jbarra, O., Bazzi, L., Hilali, M. 2017. Chitosan as an eco-friendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium: protocol and characterization. Springer Science+Business Media.
- Juárez, R., Pinto, N., Cano, T. 2013. Polimerización de compuestos antociánicos presentes en el colorante de la hierba santa (*Cestrum hediondinum D.*) y prueba de adsorción de iones aluminio (III). Revista de la Sociedad Química del Perú, 79 (1), 71-79.
- Kinkar, R., Saha, S. 2010. Studies of regioselectivity of large molecular systems using DFT based reactivity descriptors. Annual Reports C, Royal Society of Chemistry, 106, 118–162.
- Kühne, T., Krack, M. Fawzi R. Parrinello, M. 2008. An Efficient and Accurate Car-Parrinello-like Approach to Born-Oppenheimer Molecular Dynamics. Physics and Astronomy Classification Scheme, 31.15, 1-5.
- Kunimoto, M. Sadaoka, Y. Nakanishi, T. Osaka, T. Homma, T. 2016. Theoretical Study on the Formation Mechanism of Amino Acid–Cu(II) Complexes on an Enantio-sensing Device Interface. Journal of physical chemistry, 15722-15728.
- Lárez, C.V. 2003. Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. Iberoamericana de Polímeros, 4. 91-109.
- Laurent, A., Jacquemin, D. 2013. TD-DFT Benchmarks: A Review. Quantum Chemistry, 113, 2019–2039.
- Lenntech. 2016. Elementos. Recuperado de <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cd.htm>.
- Lee, C., Yang, W., Parr, G. (1988) Development of the Colle Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. Physical Review B, 37, 785-789.

- López, J., Ensuncho, A., Robles, J. 2013. Estudio Teórico de la Reactividad Química y Biológica de Cisplatino y algunos Derivados con Actividad Anticancerosa. *Información Tecnológica*, 24, 2013.
- Lowe, J. P., Peterson, K, A. (2006) *Quantum Chemistry*. Elsevier Academic Press. Tercera edición.
- Lü, R., Cao, Z., Shen, G. 2008. Comparative study on interaction between copper (II) and chitin/chitosan by density functional calculation. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 860, 80–85.
- Luo, J., Quan, Z., Min, W., Lei, J., Qin, Z. 2006. Koopmans' Theorem for Large Molecular Systems within Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A*, 110, 12005-12009.
- Mahmoud, N., El-Haddad. 2013. Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. *International Journal of Biological Macromolecules* 55, 142– 149.
- Mármol, Z., Páez, G., Rincón, M., Araujo, K., Aiello, C., Chandler, C., Gutiérrez, E. Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones. *Revista Tecnocientífica Universidad Rafael Urdaneta*, 1, 53–58.
- Marx, D., Hutter, J. 2000. *Ab Initio Molecular Dynamics, Theory and implementation*. Series of the John von Neumann Institute for Computing, 1, 311-459.
- Matus, I., Paniagua, L., Benavente, M. (2011). Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano. *Revista Científica*, 24 (1), 20-32.
- Matus, L., Benarroch, A., Nappa, N. 2011. La modelización del enlace químico en libros de texto de distintos niveles educativos. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 10 (1), 178-201.

- Morales-Duarte A. N., Pacheco-Sánchez J. H. 2010. Bonding of water to copper atom at an almost random interaction. *Revista Mexicana de Física*, 56 (1). 69-73.
- Morales-Duarte A. N., Pacheco-Sánchez J. H. 2013. A study of the attack to one water molecule by either aluminum or cadmium atoms. *Revista Mexicana de Física*, 59. 20-25.
- Morzyk-Ociepa, B. 2012. Revised crystal and molecular structure, FT-IR spectra and DFT studies of chlorotetrakis(imidazole)copper(II) chloride. *Journal of Molecular Structure*, 1028. 49-56.
- Nava-Ruíz, C., Méndez-Armenta, M. 2011. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién*, 16 (3) 140-147.
- Ngah, W. W. S., Endud, C. S., Mayanar, R. (2002). Removal of Cooper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive & Functional Polymers*. 50 (2):181-190.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2003. Aluminium in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/53).
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2006. Guías para la calidad del agua potable. Primer apéndice a la tercera edición, 1.
- Pacheco, B. M. A. 2009. *Probabilidad de transición en las reacciones metal-gas: Hg+SiH₄, Hg+GeH₄ y Al+CH₄*. Tesis de licenciatura no publicada, UNAM, México.
- Pacheco-Sánchez, J. H., García-Gaitán B., Suárez-Reyes, R., Zavala-Arce R. E. 2015. Neutral acid form of the complex molecule among chitosan and azoic dye reaction sites. *MACROMEX*. 96-100.

- Parada, L. G., Crespín, G. D., Miranda, R., & Katime, I. 2004. Caracterización del quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. *Iberoamericana de Polímeros* 5(1). 1-16.
- Parr, R. G., Yang, W. (1989). *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford.
- Parr, R., Szentpály, L., Liu, S. 1999. Electrophilicity Index. *American Chemical Society*, 121,1922-1924.
- Pérez, P., Azcona, M. 2012. Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 17 (3), 199-205.
- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2010. Estudio sobre los posibles efectos en la salud humana y el medio ambiente en América Latina y el Caribe del comercio de productos que contienen cadmio, plomo y mercurio. México, PNUMA, 40-41.
- Quezada, M., Luna, M. R., Ávila, C. A., Villegas, R. A. Pino, R. V. 2016. Principios de estructura de la materia. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rhazi, M., desbrières, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A. 2002. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. *Polymer*, 43. 1267-1276.
- Rivera C. J. M. 2013. Estudio de biosorción de cobre con quitosano. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- Romero, A., Flores, S., Arévalo, W. 2010. Tratamiento de efluentes de la industria minera con dolomita. *Revista de la Facultad de Ingeniería Industrial*, 13 (1), 85-90.

- Romero, L., Vargas, M., Padilla, F. 2007. Desarrollo de la tecnología de inmovilización: estabilización/solidificación de desechos peligrosos en Costa Rica. Estudio de caso en lodo de electrodeposición. *Avances en Química*, 2 (3), 9-14.
- Sánchez J.R. 2013. La química del color de los alimentos. *Revista Química Viva* 12 (13). 234-246.
- Suárez, R., Pacheco, J. 2017. Estudio DFT: Adsorción de cobre doblemente ionizado por el grupo amino del quitosano. *Revista de Simulación y Laboratorio*, 4 (13) 46-52.
- Suárez, R., Zaragoza, I., Pacheco, J. 2018. BOMD study on the reaction among one amaranth dye molecule and one chitosan repetitive unit. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 7(4), 243-252.
- Suguna, M., Siva, K., Sreenivasulu, V., Veera, M., Krishnaiah, A. 2017. Equilibrium, Kinetics and thermodynamics of Cadmium (II) biosorption onto composite chitosan biosorbent. *Arabian Journal of chemistry*, 10 (2), 51883-51893.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, A. Garcés-Jaraba, L. 2015. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecnológicas*, 18 (34). 109-123.
- Terreux, R., Domard, M., Viton, C., Domard, A. 2006. Interactions Study between the Copper II Ion and Constitutive Elements of Chitosan Structure by DFT Calculation. *Biomacromolecules*, 7, 31-37.
- The Nobel Foundation. (1998). The Nobel Prize of Chemistry 1998. Consultado el 16 de junio de 2010. «The Nobel Prize in Chemistry 1998.
- Torrellas, R. 2012. La exposición al aluminio y su relación con el ambiente y la salud. *Revista Tecnogestión*, 9 (1), 3-11.

- Torres, P. J. C. 2005. Cobre, Medio Ambiente y Salud: Aportes de la Ciencia. Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia, Chile.
- Wan, N. W. S., Fatinathan, S. 2008. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal* 143. 62-72.
- Wana, M., Kan, Ch., Rogel, B., Dalida M. 2010. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*, 80. 891–899.
- Wedepohl, H. K. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59 (7): 1217-1232.
- Zhao, F., Tang, W. Z., Zhao, D., Meng, Y., Yin, D., Sillanpää, M. 2014. Adsorption kinetics, isotherms and mechanisms of Cd(II), Pb(II), Co(II) and Ni(II) by a modified magnetic polyacrylamide microcomposite adsorbent. *Journal of Water Process Engineering* 4, 47–57.
- Zhang G., Ma Y. 2013a. Mechanistic and conformational studies on the interaction of food dye amaranth with human serum albumin by multispectroscopic methods. *Food Chem* 136. 442-449.
- Zhang Y., Gan T., Wan C., Wu K., 2013b. Morphology-controlled electrochemical sensing amaranth at nanomolar levels using alumina. *Anal. Chim. Acta* 764. 53-58.
- Zaragoza, I., Salas, M., Arista, B. 2017. Theoretical study of the interaction between vanadium oxide and HY- Zeolite elucidating loss activity of the catalyst *Mediterranean Journal of Chemistry*, 6(2), 42-48.

- Zaragoza, I., García-Serrano, L., Santamaria, R. 2005. Selectivity of a Model Zeolite Ring over Hydrocarbons with Different Symmetry, Travelling with Different Orientations and Speeds. *The journal of Physical Chemistry B*, 109 (2), 705–710.
- Zaragoza, I. P. Santamaria, R., Bokimi, X., Estrella, V. 2018. A DFT study of the interaction of bimetallic Pt-Sn with Ethanol, *Mediterranean Journal of Chemistry*, 6(6), 231-237.

Estudio DFT: Adsorción de cobre doblemente ionizado por el grupo amino del quitosano

SUÁREZ, Rosario*† y PACHECO, Juan

Recibido 24 Octubre, 2017; Aceptado 06 Noviembre, 2017

Resumen

Una de las problemáticas a las que se enfrenta al tratar el agua residual proveniente de las industrias es la eliminación de metales, los cuales ocasionan efectos tóxicos hacia el ser humano, animales, plantas y el medio ambiente. Por ello, el objetivo de este trabajo es estudiar la interacción DFT del cobre doblemente ionizado (Cu^{++}) con el grupo amino con y sin protonación para determinar el tipo de adsorción dada. El Cu^{++} a nivel traza es un nutriente pero en grandes concentraciones es tóxico para las plantas y humanos, por eso, se pretende trabajar este metal con quitosano mediante el grupo amino, llevando a cabo la interacción por DFT de un átomo de Cu^{++} y una amina. Primero se optimizaron tanto el Cu^{++} como las moléculas amina ionizada (NH_3^+) y sin ionizar (NH_2), por medio de cálculos DFT-m-GGA- M06-L all-electron SCF, spin unrestricted y bases DND. El análisis muestra la energía del tipo de adsorción al aproximar este metal a la molécula de amina. El tamaño del pozo de energía potencial dice que se trata de una quimisorción. Por lo tanto se concluye que el sitio activo del quitosano sí atrapa al ion de cobre doblemente ionizado.

Curva de energía potencial; teoría funcional de la densidad; adsorción

Abstract

One of the problems faced in treating wastewater from industries is the disposal of metals, which cause toxic effects on humans, animals, plants and the environment. Therefore, the objective of this work is to study the DFT interaction of the doubly ionized copper (Cu^{++}) with the amino group with and without protonation to determine the type of adsorption given. Cu^{++} at the trace level is a nutrient but at high concentrations is toxic to plants and humans, so it is intended to work this metal with chitosan through the amino group, conducting the interaction by DFT of a Cu^{++} atom and an amine. First, both the Cu^{++} and the ionized amine (NH_3^+) and non ionized (NH_2) molecules were optimized by means of DFT-m-GGA-M06-L all-electron SCF, unrestricted spin and DND bases. The analysis shows the energy of the type of adsorption when approaching this metal to the amine molecule. The size of the potential energy well says that it is a chemisorption. Therefore, it is concluded that the active site of chitosan if it captures the doubly ionized copper ion.

Potential energy curve; Functional theory of density; adsorption

Citación: SUÁREZ, Rosario y PACHECO, Juan. Estudio DFT: Adsorción de cobre doblemente ionizado por el grupo amino del quitosano. Revista de Simulación y Laboratorio 2017, 4-13: 46-52

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: rsuarezr@toluca.tecnm.mx)

†Investigador contribuyendo como primer autor



Mediterranean Journal of Chemistry

Available free online at www.medjchem.com*Mediterranean Journal of Chemistry* 2018, 7(4), 243-252

BOMD study on the reaction among one amaranth dye molecule and one chitosan repetitive unit

Rosario Suárez Reyes ¹, Irineo Pedro Zaragoza ^{2,*} and Juan Horacio Pacheco Sánchez ¹¹ Tecnológico Nacional de México Campus Instituto Tecnológico de Toluca, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Av. Tecnológico S/N, Metepec, C.P. 52140, Estado de México, México² Tecnológico Nacional de México Campus Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Av. Mario Colín S/N La Comunidad, Tlalnepantla de Baz C.P. 54070, Estado de México, México

Abstract: The interaction between the reactants formed by a repeating unit of chitosan (adsorbent) and an amaranth dye molecule (adsorbate) is calculated using Born Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) to determine possible adsorption. The attack of the adsorbent to the adsorbate is oriented between NH₂ and OH of the functional group of C₁₄H₂₄N₂O₉ chitosan repetitive unit and the functional group of SO₃Na sodium sulfonate dye. The electronic effects in the calculation of the dynamics are useful to determine the way these molecules interact. In the first model, it is observed the breakage of a sodium-oxygen bond and another of sulfur-oxygen, belonging to the dye molecule with a reorganization of hydrogens in the chitosan repetitive unit functional group. This shows that there are changes in the site where dye adsorption is predicted on chitosan assuming that the molecules are at neutral pH. For the second model it is observed that the collision of the dye molecule shows repulsive effects by the chitosan repetitive unit forming a deviation angle less than 90°. For this study, DFT was used with exchange and correlation using DZVP basis set function.

Keywords: Chitosan, amaranth dye molecule, adsorption, Born Oppenheimer Molecular Dynamics, Density Functional Theory.

Introduction

The study of water pollution has been of great interest nowadays due to the difficulties caused by its treatment, especially when its pollutants are azoic dyes that generally come from the manufacture of products from the textile, leather, paper, plastics industries, pigments, etc. Among these is the azoic dye amaranth also known as red dye No.2 E123 and Red 9 in food, it is a synthetic anion dye, widely used in foods and beverages such as wines, confectionery, cereal, salads, sweets, caviar and coffee to make it more appetizing ¹. It is also widely used to color textiles, paper, wood, leather and formaldehyde-phenol resins. During this process, the excess of dye reaches the residual water ^{2,3}. When discharged into the bodies of water without previous treatment, the residual water contained in the dye affects the aesthetics and transparency of the water, which blocks the penetration of sunlight and oxygenation, which is very dangerous for aquatic life ⁴. Another consequence of the use is that it can cause adverse health effects, such as tumors, allergies, respiratory problems, birth defects, mutations and cancer, among

other things ^{1,5,6}. The anionic dye amaranth is highly soluble and stable in water, reason why it is difficult to remove it from the wastewater of industries ⁵.

Conventional treatment methods for the elimination of dyes, such as chemical coagulation, activated sludge, biodegradation, oxidation, membrane separation, adsorption and photodegradation, have been extensively explored ⁷. However, they have not been very effective due to a large number of aromatic rings present in the dye molecules ^{8,9}. Among the physical and chemical methods, adsorption process is an effective and economical method and produces high-quality effluents to decontaminate the water without the formation of harmful substances ⁷, so it is proposed to treat the problem by adsorbing the amaranth azoic dye by chitosan.

Chitosan is an amino polysaccharide obtained from the deacetylation of chitin, which is one of the most abundant polysaccharides in nature after cellulose ¹⁰, it is used as one of the most popular adsorbents that eliminate metal ions and dyes from aqueous solutions ^{7,9}.

*Corresponding author: Irineo Pedro Zaragoza
Email address: izaragoza@ittla.edu.mx
DOI: <http://dx.doi.org/10.13171/mjc74181104-zaragoza>

Received June 10, 2018
Accepted July 5, 2018
Published November 5, 2018



XV Simposio Latinoamericano de Polímeros
XIII Congreso Iberoamericano de Polímeros

October, 23rd - 27th, 2016, Cancún -Riviera Maya ,México

The Organizing Committee of SLAP 2016

Acknowledge the Presentation

Interacción entre O- y (NH)+ por DFT, como sitios de reacción puntuales de un colorante azoico con grupos sulfónicos y quitosano
presented by

**Rosario Suárez-Reyes, Juan Horacio Pacheco-Sánchez, Beatriz García-Gaitán,
Rosa Elvira Zavala-Arce**


Dr. Antonio Martínez Richa
Chairman of SLAP 2016


Dr. Angel Licea Claverie
President of the MPS

