



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



ESTUDIO TEÓRICO DE LA CAPTURA DE METALES PESADOS EN REDES METAL-ORGÁNICAS

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

DANIELA REGINA DEVORA GUADARRAMA

ASESOR:

Dra. NELLY MA DE LA PAZ GONZÁLEZ RIVAS

Toluca, Estado de México.

Tabla de contenido

Agradecimientos	<i>¡Error! Marcador no definido.</i>
1. Introducción	8
2. Antecedentes	9
2.1 Metales pesados	9
2.1.1 Propiedades físicas y químicas de los metales.....	9
2.2 Bioacumulación y biomagnificación	11
2.3 Toxicidad de metales pesados	13
2.4 Metales más abundantes en México	17
2.4.1 Mercurio	17
2.4.2 Plomo	18
2.4.3 Cromo.....	18
2.4.4 Arsénico	18
2.5 Remoción de metales	19
2.6 Redes metal-orgánicas (MOFs)	20
2.6.1 Estructura de un MOF	20
2.6.2 Clasificación de MOFs	22
2.7 Estudios previos	22
2.7.1 Estructuras de Imidazolatos Zeolíticos (ZIF).....	22
2.8 Química computacional	24
2.9 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)	27
2.10 Aproximación de Densidad Local (LDA)	30
2.11 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)	31
2.12 Aproximación Meta-GGA	31
2.13 Funcionales Híbridos	32
2.14 Conjuntos de funciones base	32
2.15 Teoría de átomos en moléculas (AIM)	34

2.16	Superficie de energía potencial.....	36
2.17	Análisis topológico.....	36
2.18	Análisis del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG)	37
2.19	Análisis del gradiente independiente basado en la partición de Hirshfeld (IGMH).....	38
3.	<i>Hipótesis</i>	41
4.	<i>Objetivos</i>	41
4.1	Objetivo general.....	41
4.2	Objetivos específicos	41
5.	<i>Diseño metodológico</i>	41
5.1	Elección del MOF	41
5.2	Selección del metal.....	42
5.3	Infraestructura computacional.	42
5.4	Construcción y optimización del monómero	43
5.5	Construcción y optimización del monómero con el catión metálico.	44
5.6	Análisis Topológico.....	44
5.1	Análisis del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG)	44
5.2	Análisis del gradiente independiente basado en la partición de Hirshfeld (IGMH).....	45
6.	<i>Análisis de Resultados</i>	45
6.1	Análisis topológico.....	46
6.2	Análisis del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG)	48
6.2	Análisis IGMH.....	50
6.2.1	Superficie de energía potencial.....	50
6.2.2	Pocentaje de contribución por átomo.....	51
6.2.1	Mapas de dispersión IGMH.....	53
7.	<i>Conclusiones</i>	55

8. <i>Perspectivas</i>	56
9. <i>Bibliografía</i>	57

Índice de figuras

Figura 1. Relación de las 4 esferas	8
Figura 2. Representación gráfica del proceso de bioacumulación.....	11
Figura 3. Representación gráfica del proceso de biomagnificación.....	13
Figura 4. Representación del proceso de adsorción.....	20
Figura 5. Representación gráfica de la construcción de un MOF	21
Figura 6. Familias de MOFs que se usan extensivamente y su significado. HKUST (Hong Kong University of Science and Technology), UiO-66(Universitetet I Oslo), MIL(Matériaux de l'Institut Lavoisier), ZIF(Zeolitic Imidazolate Framework)(Li et al., 2021)	22
Figura 7. Estructura de un ZIF, compuesta. Por un centro metálico de Zinc y cuatro anillos de imidazolato. En ella se muestra de color naranja la cavidad que esta estructura presenta (ChemTube3D).....	23
Figura 8. Estructura del ZIF-8 visualizada en Vesta.....	24
Figura 9. Escalera de Jacob.....	30
Figura 10. Modelo de superficie de energía potencial.....	36
Figura 11. Ejemplo del diagrama de $s(r)$ o RDG versus $sign(\lambda_2)\rho$ y su escala de colores	38
Figura 12. Modelo de densidad electrónica del estado libre de cada Hidrógeno de la molécula H_2	39
Figura 13. Gradiente de densidad promolecular ($\nabla\rho$) en negro, gradiente de densidad IGM en verde ($\nabla\rho_{IGM}$) y su diferencia (δg) en azul.....	40
Figura 14. Interpretación de la escala de colores del análisis IGM e IGMH.....	40
Figura 15. Estructura del monómero de ZIF-8 visualizada en VMD.....	44
Figura 16. Estructura del monómero del ZIF-8 optimizada con el nivel de teoría: DFT/M06/aug-cc-pVDZ visualizada en VMD.....	46
Figura 17. Puntos críticos visualizados en Multiwfn de la captura de Plomo(II) en el monómero del ZIF-8, los puntos morados corresponden a los de tipo nuclear, los naranjas de enlace, amarillos de anillo y verdes de caja	47
Figura 18. Puntos críticos visualizados en Multiwfn que participan en la captura de Plomo(II) en el monómero del ZIF-8, los puntos morados corresponden a los de tipo nuclear, los naranjas de enlace, amarillos de anillo y verdes de caja	47
Figura 19. Mapa a color de dispersión del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG) graficado en.....	49

Figura 20. Isosuperficie con valor de 0.05 a.u. visualizada en VMD de acuerdo con la teoría del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG).....	49
Figura 21. Isosuperficie de energía potencial intermolecular con valor de 0.005 a.u. del monómero del ZIF-8 y el Plomo(II) visualizada en VMD con su escala de colores.	50
Figura 22. Isosuperficie de energía potencial intermolecular con valor de 0.005 del monómero del ZIF-8 y el Plomo(II) visualizada en VMD con su escala de colores.	51
Figura 23. Gráficas de porcentaje de contribución a la interacción entre el ZIF-8 y el catión Plomo(II), máximo porcentaje 10% y menor porcentaje 0% visualizadas en VMD.....	52
Figura 24. Mapa de dispersión de interacciones intramoleculares (negro) e interacciones intermoleculares (rojo) de acuerdo con la metodología IGMH visualizado en Multiwfn	53
Figura 25. Mapa de dispersión de interacciones intermoleculares de acuerdo con la metodología IGMH graficado en Gnuplot	54
Figura 26. Mapa de dispersión IGMH intermolecular identificando los puntos críticos de la captura de Pb en el monómero del ZIF-8 de acuerdo con el valor del δg	55

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los metales.....	10
Tabla 2. Principales aplicaciones de los metales.....	10
Tabla 3. Clasificación de metales pesados de acuerdo a su carcinogenicidad según la IARC. (Briffa et al., 2020)	14
Tabla 4. Metales típicos encontrados en cuerpos de agua, fuente de producción, principales órganos afectados, concentración permitida de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (Qasem et al., 2021).....	15
Tabla 5. Información específica de cada punto crítico participante en la captura del átomo del Plomo(II).	48
Tabla 6. Átomo y su porcentaje de contribución a la captura de Plomo(II).	52

Índice de ecuaciones

Ecuación 1	25
Ecuación 2	25
Ecuación 3	26
Ecuación 4	26
Ecuación 5	28
Ecuación 6	29
Ecuación 7	29
Ecuación 8	30
Ecuación 9	31
Ecuación 10	32
Ecuación 11	33
Ecuación 12	33
Ecuación 13	33
Ecuación 14	36
Ecuación 15	37
Ecuación 16	38
Ecuación 17	39
Ecuación 18	39

1. Introducción

El medio ambiente es el entorno donde los humanos, animales, plantas y microorganismos viven, es el sistema de la Tierra que se conforma por cuatro esferas: Biosfera (conjunto de seres vivos), Atmósfera (aire), Litósfera (tierra) e Hidrósfera (agua), y todas trabajan en armonía como se muestra en la [Figura 1](#). (Briffa et al., 2020)

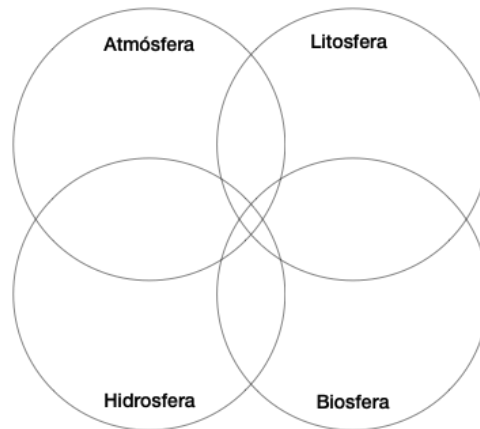


Figura 1. Relación de las 4 esferas

Durante los últimos años la industria ha crecido a un ritmo acelerado lo que conlleva un aumento en la explotación de los recursos naturales de la tierra y su uso desmedido (Briffa et al., 2020), acompañado del inmenso crecimiento de la población, considerando que actualmente la población es tres veces mayor que a mediados del siglo XX. Reconociendo todos estos factores, y sumando el desarrollo de los procesos de urbanización, la industria minera, industrias a base de metales, las actividades antrópicas, la metalurgia, agricultura, etc. es solo de esperarse un ascenso en las concentraciones de metales pesados que ya existen de manera natural en el medio ambiente, y de otros contaminantes como iones inorgánicos, compuestos orgánicos, compuestos organometálicos, isotopos radioactivos y nanopartículas.

La contaminación por metales pesados surge sustancialmente de las actividades antrópicas que afectan el equilibrio de las cuatro esferas y ponen en riesgo la existencia de muchos organismos, incluyendo al ser humano, y es la minería la causa principal de contaminación por metales pesados debido al manejo inadecuado de sus residuos. La segunda fuente de contaminación de metales pesados es el uso de estos elementos en los campos de agricultura, a causa de la práctica de pesticidas, insecticidas, fertilizantes y más (Covarrubias & Peña Cabriales, 2017).

2. Antecedentes

2.1 Metales pesados

Los metales pesados se definen como elementos metálicos que tienen una densidad alta, de manera general se usa la densidad como criterio de clasificación, sin embargo hoy por hoy el término de *metal pesado* se usa para describir elementos metálicos y metaloides que son tóxicos para el medio ambiente y para los humanos, esto a pesar de que existen metales pesados como el oro que no son tóxicos o metales ligeros tóxicos como el aluminio (Briffa et al., 2020).

Dentro de este grupo de elementos se consideran aquellos metales con una densidad mayor a 5 g/cm^3 (Briffa et al., 2020). Ejemplos de metales pesados y metaloides que son comunes en nuestra vida diaria y su densidad:

- Vanadio (6.0 g/cm^3)
- Cromo (7.15 g/cm^3)
- Manganeso (7.3 g/cm^3)
- Hierro (7.87 g/cm^3)
- Cobalto (8.86 g/cm^3)
- Niquel (8.90 g/cm^3)
- Cobre (8.96 g/cm^3)
- Zinc (7.134 g/cm^3)
- Plomo (11.3 g/cm^3)
- Arsénico (5.75 g/cm^3)
- Molibdeno (10.2 g/cm^3)
- Plata (10.5 g/cm^3)
- Cadmio (8.69 g/cm^3)
- Estaño (7.287 g/cm^3)
- Platino (21.5 g/cm^3)
- Oro (19.3 g/cm^3)
- Mercurio (13.53 g/cm^3)

2.1.1 Propiedades físicas y químicas de los metales

Además de su toxicidad, los metales poseen propiedades físicas y químicas ([Tabla 1](#)) que los hacen ideales para aplicaciones desde medicina hasta herramientas o agricultura ([Tabla 2](#)).

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los metales

Propiedades físicas
Sólido a temperatura ambiente a excepción del mercurio
Brillo
Maleabilidad
Ductilidad
Conductividad eléctrica
Alta densidad
Altos puntos de fusión y ebullición

Propiedades químicas
Carácter electropositivo
No biodegradables
Bioacumulación
Son oxidados

Tabla 2. Principales aplicaciones de los metales.

Principales aplicaciones de los metales
Estructuras en edificios
Automóviles, ferrocarriles, barcos y aviones
Conductores de calor y electricidad
Joyería

La mayoría de los metales son encontrados en la biosfera, así como en el agua, tierra y aire, y también son liberados de fuentes antrópicas (Mitra et al., 2022) como ya fue mencionado anteriormente, pero es importante destacar que algunos metales pesados son

necesarios para la vida, los cuales juegan un papel vital en procesos bioquímicos y funciones fisiológicas; los metales pesados son usados extensivamente en la agricultura, la industria, medicina y otros sectores hasta el punto en el que se encuentran dispersos en el ambiente incluyendo nuestra atmósfera, nuestros suelos y agua (Briffa et al., 2020). Las estimaciones demuestran que al menos 10 millones de personas han sido afectadas por la toxicidad de metales pesados en todo el mundo (Adly et al., 2021). La mayoría de los metales pesado incluyendo el Plomo, Talio y Cadmio forman parte de procesos de manufactura de diversos tipos de industrias. (Mitra et al., 2022)

A diferencia de contaminantes orgánicos, los iones de metales pesados son no biodegradables y poseen un riesgo extremo para la salud cuando entran en la cadena alimentaria del ser humano.

2.2 Bioacumulación y biomagnificación

La contaminación por metales pesados es considerada una amenaza real para el agua, el suelo, aire y la salud humana (Adly et al., 2021). Los metales pesados pueden entrar al ser humano de cuatro formas: ingestión de comida contaminada, inhalación de aire de la atmósfera, tomar agua contaminada, contacto con la piel por las sustancias utilizadas en la agricultura, en las zonas industriales y residenciales. Los metales pesados se encuentran naturalmente en el ambiente, pero se vuelven peligrosos cuando se acumulan en los organismos (Mitra et al., 2022). Cuando estos contaminantes son inhalados o ingeridos en

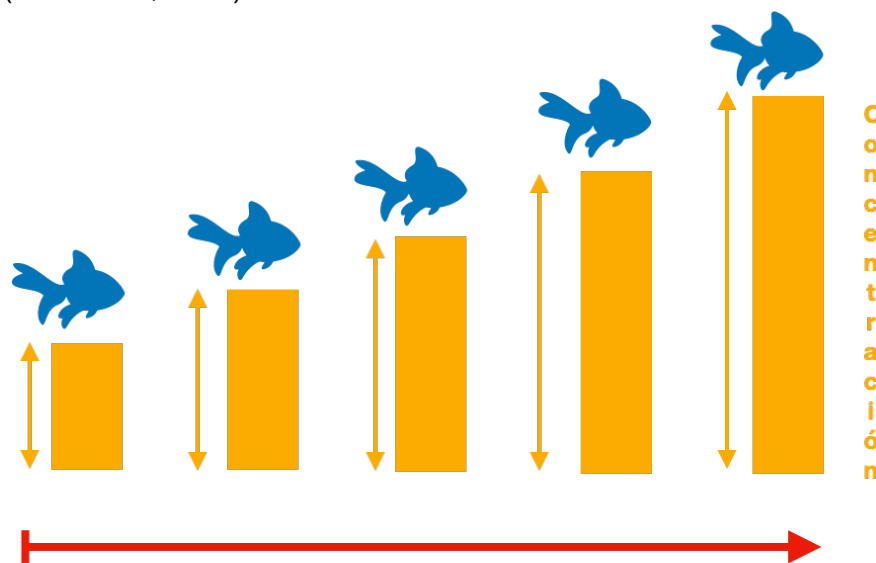


Figura 2. Representación gráfica del proceso de bioacumulación.

nuestros cuerpos, se bioacumulan en nuestro sistema ([Figura 2](#)), por lo tanto son clasificados como peligrosos, esta bioacumulación origina complicaciones biológicas y fisiológicas.

La bioacumulación es el resultado neto entre el proceso de consumo y de pérdida de un compuesto en un organismo, naturalmente el ser humano acumula sustancias en su organismo y también de manera natural las elimina por diversos mecanismos, sin embargo la bioacumulación ocurre cuando la tasa de absorción (consumo) excede la tasa de eliminación del contaminante. $\text{Bioacumulación} = \text{Tasa de consumo} - \text{Tasa de eliminación}$, esta diferencia depende de algunos factores como la concentración a la que se esté expuesto, el contaminante en cuestión, el tiempo y la forma de exposición, etc.

Las consecuencias de la bioacumulación son asociadas con la aparición de efectos tóxicos y dependen del metal contaminante y del organismo contaminado. El grado o la medida a la que ocurre la bioacumulación define la manifestación de sus efectos tóxicos. El primer paso para la bioacumulación es la exposición, y existen varias rutas por las cuales los organismos acumulan contaminantes, las cuales dependen de la especie y del medio en el que se desarrollan.

La bioacumulación de metales tóxicos es una problemática de especial trascendencia ya que los metales no esenciales imitan a los metales esenciales (propiedades químicas similares) y entran por la ruta en la que los metales esenciales son transportados al organismo y consecuentemente afectan funciones celulares clave. Una vez que la sustancia entra al organismo es transformada en derivados, los cuales, pueden ser más tóxicos que la sustancia madre, como es el caso del mercurio que es transformado en metilmercurio, un compuesto aún más tóxico que el metal.

Además de la bioacumulación, existe otro proceso de movilidad de metales en el medio ambiente que promueve la dispersión de contaminantes entre niveles tróficos (cada paso o clasificación de una cadena alimentaria), a este proceso se le denomina *biomagnificación* ([Figura 3](#)) y se define como el aumento en la concentración de una sustancia química entre los niveles tróficos de la cadena alimenticia (Chojnacka & Mikulewicz, 2014).

La exposición principal del ser humano a los metales pesados es a través de la ingesta de alimentos que representa el 90% del consumo total, mientras que el 10% representa el contacto con la piel y la inhalación de aire contaminado. (Mitra et al., 2022).

Nuestra cadena alimenticia está cada vez más saturada de elementos no esenciales como consecuencia del uso excesivo de agroquímicos, aguas residuales municipales, efluente industriales, etc.

La contaminación ambiental por metales pesados es persistente y de largo plazo, por la razón de que los metales son no biodegradables y tienen un largo tiempo de vida media, además de que las especies biológicas son incapaces de descomponerlos y ellos permanecen en sus cuerpos y su alrededores, amenazando su existencia (Mitra et al., 2022).

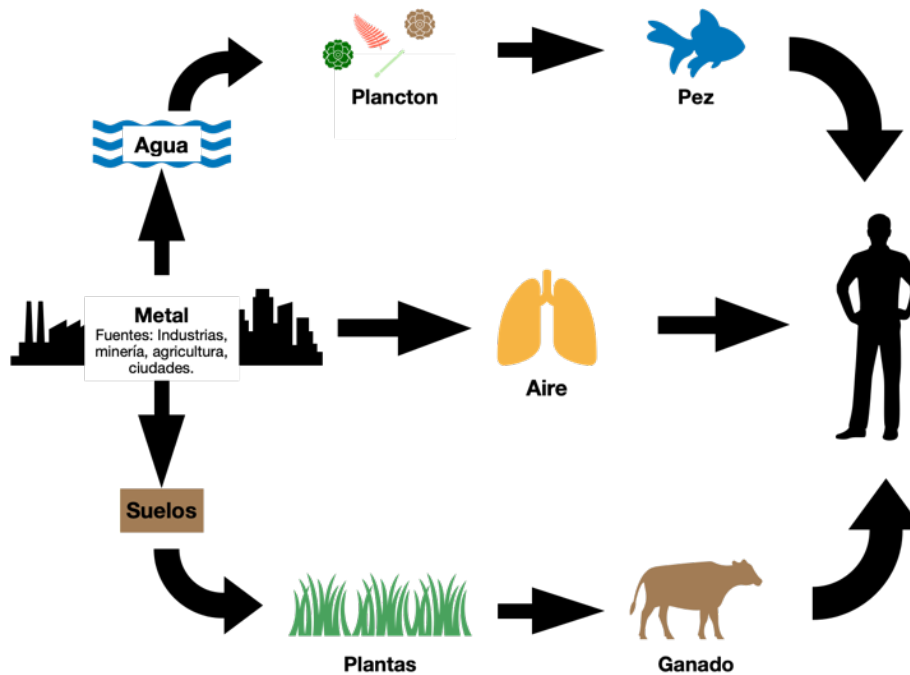


Figura 3. Representación gráfica del proceso de biomagnificación.

2.3 Toxicidad de metales pesados

La toxicidad por metales ha sido recientemente catalogada como uno de los principales tóxicos en masa, especialmente en el caso de riesgos laborales y ambientales. No obstante, entender el mecanismo y establecer una relación dosis-respuesta, sigue siendo un desafío para los investigadores (Flora et al., 2011), pero se ha demostrado que riesgos asociados

con metales tóxicos dependen de las concentraciones de estos metales, el medio y la duración de la exposición (Mitra et al., 2022).

Los metales pesados mencionados previamente pueden ser clasificados en diferentes grupos de acuerdo a si son carcinogénicos o no, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) los clasifica de la siguiente manera ([Tabla 3](#))

Tabla 3. Clasificación de metales pesados de acuerdo a su carcinogenicidad según la IARC. (Briffa et al., 2020)

Grupo	Nivel carginogénico en humanos	Evidencia	Metales clasificados
Grupo 1	Carcinógeno	Evidencia suficiente en humanos	<ul style="list-style-type: none"> • Arsénico y sus compuestos inorgánicos • Cadmio y compuestos con cadmio • Compuestos de Cromo VI • Compuestos de Niquel • Refinación de Niquel
Grupo 2A	Probable carginógeno	Evidencia limitada en humanos, suficiente evidencia en animales de experimentación	<ul style="list-style-type: none"> • Compuestos inorgánicos de Aluminio
Grupo 2B	Posible carginógeno	Evidencia limitada en humanos, no suficiente evidencia en animales de experimentación	<ul style="list-style-type: none"> • Pentóxido de Vanadio • Trióxido de Molibdeno • Metilmercurio • Niquel metálico y aleaciones • Plomo • Cobalto
Grupo 3	No es clasificable en cuanto a su efecto	Evidencia inadecuada en humano, limitada en	<ul style="list-style-type: none"> • Compuestos de Cromo III

	carcinógeno para los humanos.	animales de experimentación.	de	<ul style="list-style-type: none"> • Compuestos metálicos de Cromo • Cobre • Mercurio y compuestos inorgánicos • Selenio y compuestos
Grupo 4	Probable carcinógeno	no	Evidencia que sugiere falta de efecto carcinógeno en humanos y en animales de experimentación	<ul style="list-style-type: none"> • Manganeso • Plata • Zinc

Los metales que son esenciales para el funcionamiento del cuerpo, ya sea en exceso o en deficiencia pueden afectar al organismo humano (Briffa et al., 2020). Como es el caso del Hierro, cuya insuficiencia en el cuerpo causa anemia por deficiencia de hierro, lo que afecta el proceso clave de producción de glóbulos rojos. La [Tabla 4](#) resume los metales más comunes en cuerpos de agua (algunos de ellos son considerados esenciales), las fuentes principales de producción, los problemas de salud que causa cuando se encuentran en concentraciones no adecuadas y la cantidad permitida en agua basado en las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Qasem et al., 2021). Algunos de los mecanismos de toxicidad comprenden la inhibición de la actividad enzimática, la síntesis de proteínas, las variaciones en la función de los ácidos nucleicos y los cambios en la permeabilidad de la membrana celular (Briffa et al., 2020).

Tabla 4. Metales típicos encontrado en cuerpos de agua, fuente de producción, principales órganos afectados, concentración permitida de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (Qasem et al., 2021).

Metal pesado	Fuentes principales	Principal organismo o sistema afectado	Cantidades permitidas (µg/L)
Plomo (Pb)	Baterías con base de Plomo, soldaduras, aleaciones, cables, pinturas de revestimiento, inihidores de oxidación,	Huesos, hígado, riñones, cerebro, pulmones, bazo, sistema inmunológico, sistema hematológico,	10

	municiones, esmaltes, estabilizadores de plástico.	sistema cardiovascular y sistema reproductivo.	
Arsénico (As)	Electrónicos y producción de vidrio	Piel, pulmones, cerebro, riñones, metabolismo, sistema cardiovascular, sistema inmunológico y sistema endocrino.	10
Cobre (Cu)	Sistema de tubería, electrónicos y cables industriales.	Hígado, cerebro, riñones, cornea, sistema gastrointestinal, pulmones, sistema inmunológico y sistema hematológico	2000
Zinc (Zn)	Revestimiento de latón, productos de goma, algunos cosméticos y desodorantes en aerosol.	Espasmos estomacales, irritación de la piel, vómito, náusea y anemia, convulsiones.	3000
Cromo (Cr)	Acero, planta industrial de procesamiento de celulosa	Piel, pulmones, riñones, hígado, cerebro, páncreas, testículos, sistema gastrointestinal y sistema reproductivo.	50
Cadmio (Cd)	Baterías, pinturas, industria de acero, industria de plástico, refinерías de metales, tubos galvanizados corroídos.	Huesos, hígado, riñones, pulmones, testículos, cerebro, sistema inmunológico, sistema cardiovascular.	3
Mercurio (Hg)	Producción electrolítica de Cloro y Sosa cáustica, vertidos de campos de agricultura, dispositivos electrónicos, instrumentos industriales, aparatos de laboratorio, y refinерías.	Cerebro, pulmones, riñones, hígado, sistema inmunológico, sistema cardiovascular, sistema endocrino, y sistema reproductivo.	6

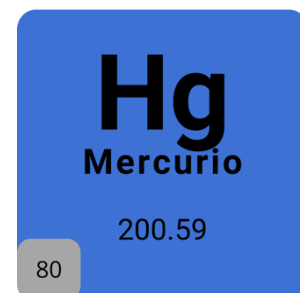
Níquel (Ni)	Acero inoxidable y producción de aleaciones de níquel.	Pulmones, riñones, malestar gastrointestinal, fibrosis pulmonar y piel.	70
----------------	--	---	----

Metales que tienen propiedades tóxicas y carcinogénicas pueden interactuar con proteínas nucleares y con el ADN, lo que causa que las macromoléculas biológicas se deterioren mediante su oxidación. Algunos metales pueden producir radicales reactivos lo que resulta en el daño del ADN, la peroxidación de lípidos (degradación oxidativa de lípidos), la reducción de sulfhidrilos en proteínas, entre otros efectos. Los radicales reactivos como el superóxido, hidroxilo y peróxido de hidrógeno (ROS), en conjunto con los aminoácidos, proteínas y péptidos forman complejos con los metales tóxicos (Briffa et al., 2020). Las especies reactivas del oxígeno (ROS) son producidas de manera natural durante el metabolismo aeróbico, la cadena de transporte de electrones de la mitocondria, los peroxisomas, la NADPH oxidasa, la óxido nítrico sintetasa desacoplada y el sistema del citocromo P450 son las fuentes más importantes de producción de los ROS. El desbalance entre la producción de los ROS y el sistema de defensa antioxidante en los sistemas vivos ocasiona una ruptura de la función celular, resultando en un degradación y estrés oxidativo con consecuencias patológicas (Carvajal, 2019). Así que, una sobreproducción de ROS y una reducción del mecanismo de defensa antioxidante, combinado con la exposición prolongada de metales pesados y su ingreso en el cuerpo, resulta en una modificación nociva de las moléculas biológicas: proteínas, ADN y lípidos de membrana.

2.4 Metales más abundantes en México

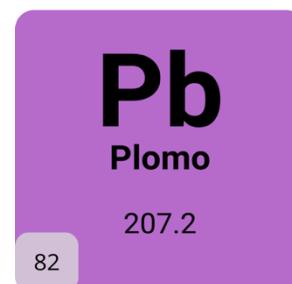
2.4.1 Mercurio

Las fuentes antropogénicas del mercurio son la minería y la combustión industrial, (Covarrubias & Peña Cabriales, 2017), este metal es extremadamente peligroso y puede ser encontrado en la biosfera, su derivado, el metilmercurio es aún más peligroso que el metal y se encuentra principalmente en cuerpos de agua, es por eso que la forma fundamental de intoxicación es a través del consumo de agua contaminada o del consumo de pescado, y una vez que ingresa al organismo, causa complicaciones neuronales entre otras (Mitra et al., 2022).



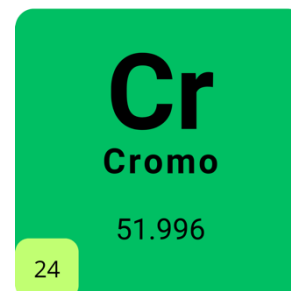
2.4.2 Plomo

El plomo es un metal que está distribuido por toda la corteza de la tierra en los minerales, sin embargo, desde la revolución industrial este metal y sus derivados se encuentran en plantas, océanos, ríos, suelos y alimentos, el plomo es la causa principal de intoxicación infantil por metales pesados (Flora et al., 2011). Cuando entra al cuerpo humano este metal se acumula en muchos compartimentos como por ejemplo la sangre, en donde el plomo tiene un tiempo de vida media de 25 días, en comparación cuando se encuentra en los huesos que es de 20 años (Flora et al., 2011). De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud la fuentes principales de plomo son las explotaciones mineras, la metalurgia, las actividades de fabricación y reciclaje y el uso de plomo en diversos productos.



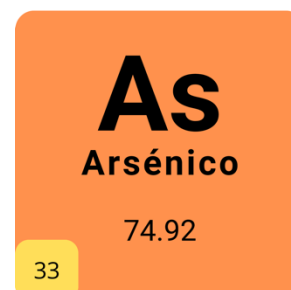
2.4.3 Cromo

Este metal se puede encontrar en el ambiente con estados de oxidación 3 y 6, sin embargo, el Cr (VI) se absorbe a mayor velocidad en la sangre que el Cr (III) (Briffa et al., 2020). La fuente fundamental de cromo es la industria de la curtiduría por el uso de sales de cromo en sus procesos (Covarrubias & Peña Cabriales, 2017), pero también se puede encontrar en artículos de acero inoxidable y reemplazos de cadera de acuerdo con la Agencia para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR).



2.4.4 Arsénico

Se conoce que la exposición al Arsénico causa efecto tóxicos en diversos órganos y sistemas, como el sistema hepático, nervioso y reproductivo (Resumen de Salud Pública: Arsénico (Arsenic) | PHS | ATSDR, n.d.). Este metal se encuentra en diversas formas en el ecosistema y los efectos característicos de intoxicación por



Arsénico son las lesiones cutáneas y cáncer de piel. El Arsénico se encuentra en las aguas subterráneas de numerosos países, entre ellos México. (OMS, 2022)

2.5 Remoción de metales

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) aproximadamente 1 billon de personas no tienen acceso a agua potable, y se espera que la situación empeore con el incremento de los procesos industriales y por lo tanto la exposición del ser humano a los metales pesados usados en estos procesos. No obstante, los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas, apuestan en los objetivos 3 y 6 a la mejora de la calidad del agua reduciendo la contaminación y minizando la liberación de químicos peligrosos y materiales, y también reducir sustancialmente las muertes y enfermedades causadas por la contaminación de aire, agua y suelo con sustancias peligrosas.

Debemos encontrar soluciones baratas, amistosas con el ambiente y eficientes energéticamente para remover contaminantes traza de agua, suelo y aire (Li et al., 2021). A través de los años muchas técnicas como adsorción, intercambio iónico, deposición química, extracción sólido-líquido, coagulación, degradación fotocatalítica, electroquímica, sistema de membrana, entre otros, han sido desarrolladas, sin embargo, la mayoría de estos métodos tienen limitaciones, debido a su baja cinética de absorción, baja capacidad de remoción, baja estabilidad y no reusabilidad (Adly et al., 2021).

Otros métodos más comerciales de remediación de metales pesados como precipitación química, sorbentes, electrodiálisis, fotocátalisis, sistemas bielectroquímicos y membranas, se ha encontrado que tienen muchas desventajas, incluyendo alto costo económico y energético, baja eficiencia de remoción, difícil regeneración e incrustamiento frecuente, así como la generación de grandes cantidades de lodos (Li et al., 2021).

La ciencia de materiales enfrenta un desafío enorme para desarrollar un material que satisfaga las altas demandas de capacidad, selectividad, eficiencia, estabilidad y reusabilidad. En la actualidad la extracción de iones metálicos por adsorción es considerado uno de los métodos más eficientes, debido a su bajo costo, fácil separación, simplicidad, y alta selectividad (Adly et al., 2021). Las técnicas de adsorción están actualmente entre las más extensamente usadas como tecnologías de remediación por su características atractivas como efectividad, valor económico, flexibilidad de operación y posible reversibilidad (Kobielska et al., 2018).

El mecanismo de adsorción es definido por las propiedades fisicoquímicas del adsorbente,

el metal pesado y las condiciones de operación (temperatura, cantidad de adsorbente, pH, tiempo de adsorción, concentración inicial de metales). El proceso de adsorción (Figura 4) comienza con la existencia un medio contaminado por algún metal o varios de ellos, este medio puede ser agua, suelo o aire, los iones metálicos presentes en este medio se adhieren a la superficie del adsorbente a través de interacciones de varios tipos, esta interacción se favorece por la discontinuidad de enlaces en la superficie, es decir la existencia de poros, por lo tanto la superficie del adsorbente debe ser porosa con alta área superficial. El proceso de adsorción puede ser selectivo para algunos metales más que para otros, esta selectividad depende de muchos factores que tienen que ver con las propiedades físicas y químicas de los compuestos involucrados en el mecanismo de adsorción, es por esto que es posible funcionalizar la molécula a través de combinaciones entre los grupos funcionales disponibles para modificar y mejorar el proceso de adsorción, haciéndolo más eficiente y selectivo. (Qasem et al., 2021)

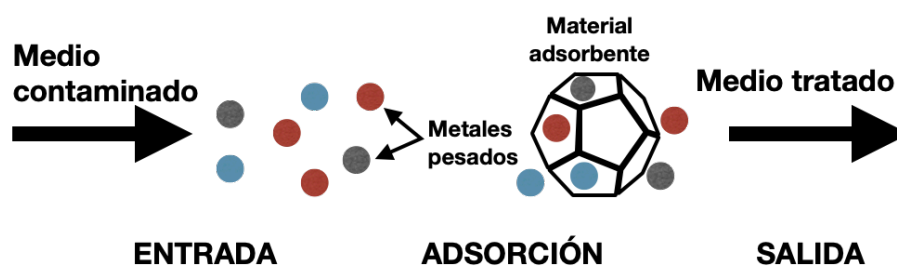


Figura 4. Representación del proceso de adsorción.

2.6 Redes metal-orgánicas (MOFs)

2.6.1 Estructura de un MOF

Omar M. Yaghi es ampliamente conocido por ser el pionero de las redes metal-orgánicas (MOFs), ya que en 1995 reportó la síntesis y cristalización del primer MOF en la que iones metálicos están unidos por ligando orgánicos cargados (carboxilatos), más tarde en 1998 demostró que los enlaces fuertes de metal-carboxilato otorgan una arquitectura robusta y porosidad permanente, la creación de este tipo de materiales han logrado obtener aire, energía y agua más limpia.

Las redes metal orgánicas (MOFs) son una clase emergente de materiales porosos, los cuales están ganando atención por sus numerosas aplicaciones como almacenamiento de gases, separación, catálisis heterogénea, magnetismo, transporte de fármacos, fluorescencia y sensores (Adly et al., 2021). Estos materiales son construidos por metales

con ligandos orgánicos que usan fuertes enlaces para crear estructuras cristalinas con porosidad permanente (H. Furukawa et al., 2013)

Los MOFs son compuestos de coordinación formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos (Figura 5) para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones.

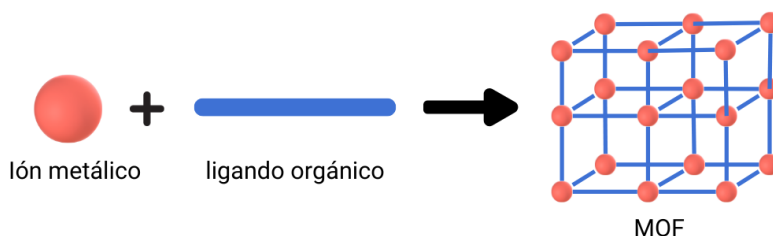


Figura 5. Representación gráfica de la construcción de un MOF

El enorme número de posibles variaciones en sus componentes da lugar a materiales que encuentran aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia de materiales, como la catálisis heterogénea, la adsorción de gases, óptica, magnetismo, etc. (Gándara & Gándara, 2012)

Los MOFs son usualmente sintetizados a través de la síntesis reticular, en la cual los iones metálicos se enlazan fuertemente con ligandos orgánicos (Qasem et al., 2021). La química reticular se centra en la preparación de materiales a través de la formación de enlaces entre distintas unidades moleculares de construcción para dar lugar a estructuras con determinadas características topológicas, en el caso de los MOFs, los componentes básicos son por un lado los ligandos orgánicos, por lo regular son moléculas orgánicas como ácidos tricarbóxicos, grupos piridínicos e imidazolatos (Li et al., 2021), y por el otro lado son los centros metálicos. Los ligandos con ácidos carboxílicos son los más ampliamente usados en la formación de MOFs, se han estudiado diversas combinaciones con este tipo de ligandos, estos agregados metal-carboxilatos forman las unidades de construcción secundarias en los MOFs (SBUs por sus siglas en inglés), la unión de estas SBUs generan las redes con diferentes características estructurales y topológicas, en principio la modificación del tamaño de las moléculas orgánicas (ligandos) no influye en las características de la SBU, considerando lo anterior es correcto asumir que la variación de la longitud de un ligando produce estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de poro, y consecuentemente en la superficie específica y en las propiedades de adsorción (Gándara & Gándara, 2012).

2.6.2 Clasificación de MOFs

Existen diferentes familias de MOFs (Figura 6), y se clasifican de acuerdo con sus nodos metálicos o sus ligandos orgánicos usados en su síntesis (Li et al., 2021), el grado de conectividad de cada nodo y la forma en la que se une a otros nodos adyacentes, determina las características de una red u otra (Gándara & Gándara, 2012).

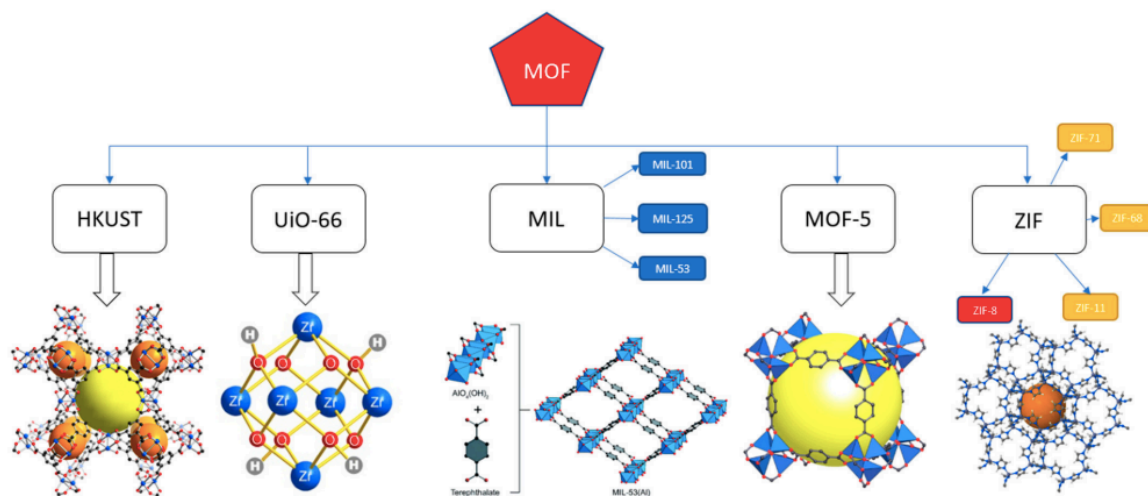


Figura 6. Familias de MOFs que se usan extensivamente y su significado. HKUST (Hong Kong University of Science and Technology), UiO-66(Universitetet I Oslo), MIL(Matériaux de l'Institut Lavoisier), ZIF(Zeolitic Imidazolate Framework)(Li et al., 2021)

2.7 Estudios previos

2.7.1 Estructuras de Imidazolatos Zeolíticos (ZIF)

La estructura de imidazolato zeolítico (ZIF) es una subcategoría de MOFs con características estructurales similares a las de una zeolita, su composición consiste de cationes tetraédricos como clusters y ligandos de imidazolato, de la misma manera que una zeolita natural está conformada por Aluminio y Silicio unidos por ligandos de oxígeno, por lo tanto las ZIF combinan las ventajas de un MOF y una zeolita natural.

Un ZIF ([Figura 7](#)) es un MOF cuya unidad está constituida por cuatro anillos de imidazolato coordinados por iones de Zinc, algunas veces también son configurados con clusters metálicos como el Cobalto (Co^{2+}) y ligandos derivados de imidazoles. Debido a sus propiedades únicas que consisten en alta porosidad, hidrofobicidad, estabilidad térmica satisfactoria y fácil síntesis, las nanopartículas de ZIF-8 son grandes candidatos para aplicaciones de adsorción y captura de cationes metálicos o de otros contaminantes como gases.

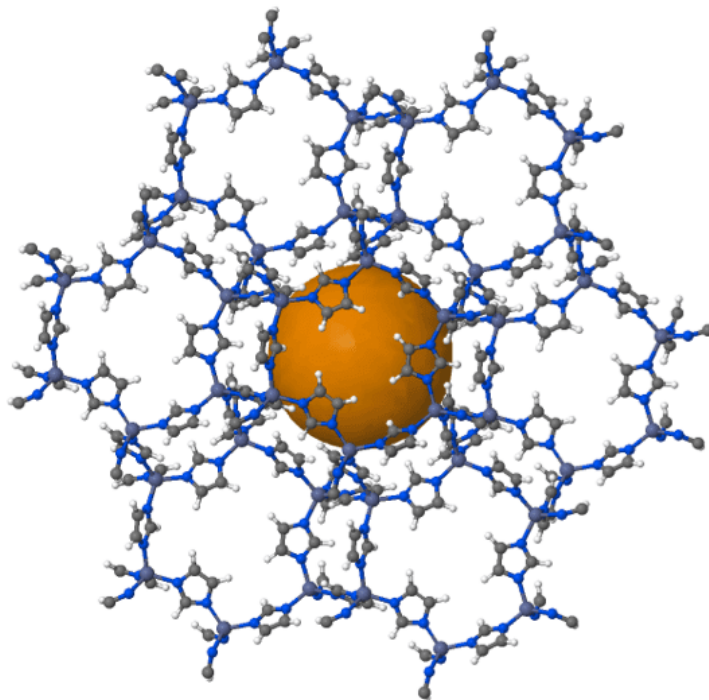


Figura 7. Estructura de un ZIF, compuesta. Por un centro metálico de Zinc y cuatro anillos de imidazolato. En ella se muestra de color naranja la cavidad que esta estructura presenta (ChemTube3D)

De acuerdo con Cravillon et al. y Yu et al. el tipo de ZIF denominado ZIF-8 ([Figura 8](#)) presenta un diámetro de poro de 11.6 \AA , y considerando que el radio iónico del Zn(II) es de 0.74 \AA se manifiesta una fuerte interacción entre los iones de Zinc y los 2-metilimidazolatos, además se le conoce por su sobresaliente estabilidad térmica, mecánica y química.

Estudios anteriores para conocer la estabilidad química de la ZIF-8 han revelado que posee una estabilidad térmica excepcional en comparación con otras especies (Park et al., 2006), adicionalmente se han realizado experimentos para determinar la capacidad de remoción de As(V) con la cuenta ZIF-8 en comparación con otras especies como el carbón activado (Park et al., 2013).

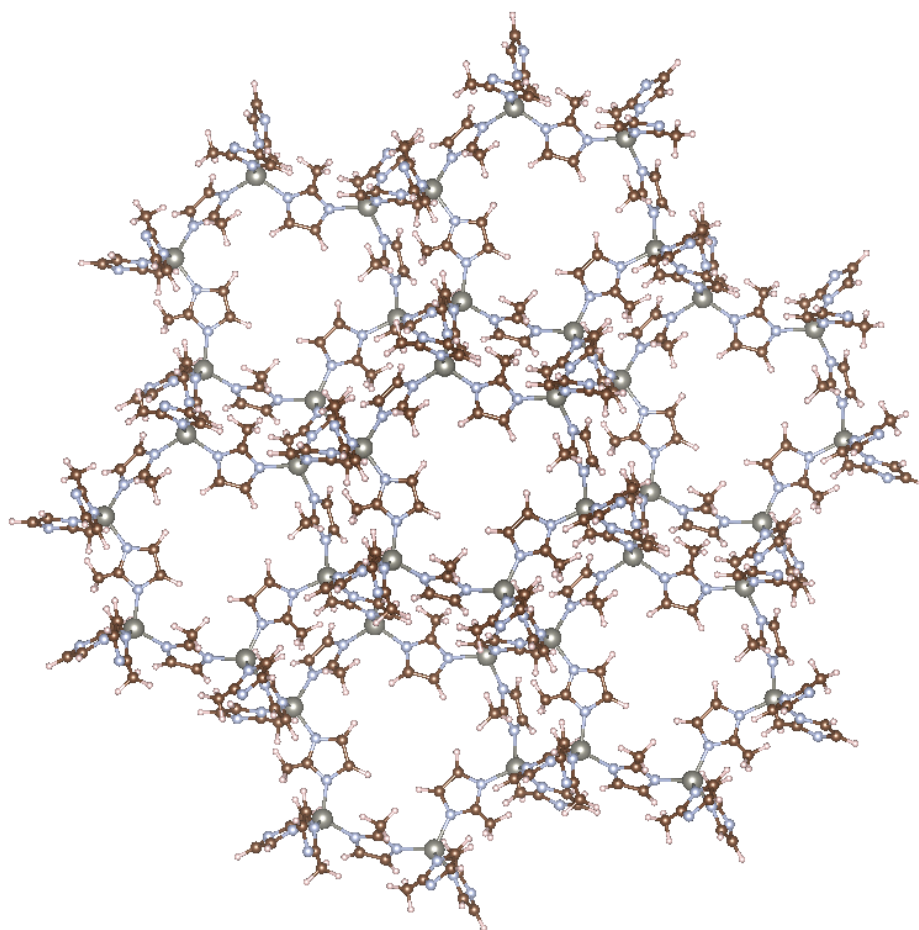


Figura 8. Estructura del ZIF-8 visualizada en Vesta.

2.8 Química computacional

La química es la ciencia de estudio de la construcción, transformación y propiedades de las moléculas (Jensen, 2007). Los desarrollos a través de los años han renovado la definición de la química convirtiéndola en una ciencia que integra el conocimiento empírico a un conocimiento más teóricamente riguroso, donde los métodos matemáticos se combinan con las leyes de la física para estudiar procesos químicos relevantes en nuestra vida. La química computacional ofrece una perspectiva de guía para experimentos químicos o para dar explicaciones teóricas a fenómenos que se estudian de manera experimental. Es una disciplina que integra las matemáticas, física, química y ciencias computacionales, para el estudio y modelado de sistemas simples o complejos formados por átomos y moléculas, la química computacional nos permite estudiar sistemas químicos para entender y predecir su

comportamiento, esto es posible con el soporte computacional combinado con el análisis de datos.

El desarrollo de la química computacional hasta la fecha ha resultado en la creación de métodos y procedimientos únicos para la resolución de problemas químicos (Ma, 2022), a través de la aplicación de cálculos numéricos a la estructura molecular, una vez conocida la estructura se pueden predecir y conocer características del sistema como: su estabilidad, su energía total, sus interacciones con otras moléculas, mecanismos de reacción, etc.

El estudio de las estructuras químicas y sus reacciones se basan principalmente en dos métodos de estudio: la mecánica cuántica y la mecánica molecular:

Mecánica cuántica (MC): modelos semi-empíricos y modelos *ab initio*

Mecánica molecular (MM): modelos de campo de fuerza, potencial empírico y potencial clásico

La mecánica cuántica se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger (1):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ecuación 1

Ψ = Es la función de onda que describe el estado del sistema y todas sus propiedades

E = Es la energía del sistema

\hat{H} = Es el operador Hamiltoniano que determina la energía total del sistema

La química cuántica requiere la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2):

$$\hat{H}\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, r_1, r_2, \dots r_n) = E\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, r_1, r_2, \dots r_n)$$

Ecuación 2

Donde, $\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, r_1, r_2, \dots r_n)$ es la función de onda del núcleo y de todos los electrones, R es una función de la posición del núcleo y r de la posición de los electrones.

La ecuación de Schrödinger es una ecuación de un solo electrón, es decir, que no puede ser resuelta analíticamente para átomos multielectrónicos.

La función de onda total $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ depende de las posiciones del núcleo y de los electrones, y ya que los electrones son mucho más ligeros que el núcleo también se mueven mucho más rápido, fundamentalmente los electrones pueden cambiar de posición a cualquier cambio en las posiciones relativas del núcleo, esto permite la separación de las variables nucleares y las electrónicas (3).

$$\Psi (R_1, R_2 \dots R_N, r_1, r_2, \dots r_n) = \Phi(R_1, R_2 \dots R_N) \psi(r_1, r_2, \dots r_n)$$

Ecuación 3

La separación de la función de onda total significa que las posiciones del núcleo pueden ser fijadas, dado que el núcleo es infinitamente más pesado que los electrones, éstos pueden adaptarse fácilmente a cualquier cambio en las posiciones del núcleo, por lo tanto se puede resolver la parte electrónica considerando las posiciones nucleares como parámetros. (Jensen, 2007).

Ahora, la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ depende únicamente de las coordenadas de todos los electrones de la molécula, así que le podemos llamar la ecuación electrónica de Schrödinger, Hartree propuso el siguiente arreglo de la función, tomando en cuenta que se puede separar como un producto de funciones que solo dependen de la posición de un electrón (4):

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \phi_1(r_1) \phi_1(r_2) \dots \phi_n(r_n)$$

Ecuación 4

A partir de esta ecuación Hartree ideó una solución asumiendo que no existe repulsión entre los electrones (término en el Hamiltoniano), de esta manera podemos resolver la ecuación de Schrödinger, pero su solución estaría muy alejada de la realidad. Para utilizar el método de Hartree de manera adecuada se deben considerar las fuerzas de Coulomb entre todos los electrones del sistema, así que el término de las interacciones electrónicas en el Hamiltoniano debe ser aproximado, para este caso el método de Hartree-Fock describe la repulsión que un electrón percibe como un potencial creado por el resto de los electrones, es decir, permite transformar problemas mutielectrónicos en monoelectrónicos.

El método de Hartree-Fock consiste esencialmente en una aproximación computacional iterativa para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas mutielectrónicos, este método realiza algunas simplificaciones para lograr la solución de esta ecuación:

- Asume la aproximación de Born-Oppenheimer
- Los efectos relativistas son despreciados
- La correlación electrónica es despreciada para electrones de espines opuestos y tomada en cuenta para electrones de espines paralelos

Al resolver la ecuación de Hartree mediante el determinante de Slater de manera computacional nos arroja funciones de onda con valores más y más aproximados, hasta que estas funciones no cambian, lo que se denomina como el método de campo autoconsistente (SCF).

Mientras que la ecuación de onda es una construcción matemática para describir un sistema, la densidad electrónica es una característica física de todas las moléculas.

2.9 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Schrödinger publicó su famosa ecuación en el año 1926 que predice el comportamiento de las partículas en un sistema cuántico, esta misma ecuación describe como evoluciona un sistema cuántico a través del tiempo. La idea central de la teoría de Schrödinger es que toda la información de un sistema cuántico está contenida en la función de onda del sistema. La problemática principal de los cálculos modernos de estructura electrónica es el tratamiento adecuado de las interacciones electrón – electrón en las especies que contienen dos o más electrones. Algunos de los tipos de cálculos más importantes son: Hartree – Fock (HF), Møller – Plesset perturbation theory (MP) y la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) (Baseden & Tye, 2014).

El método de Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) es un método en mecánica cuántica para calcular la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos, DFT es el método de estructura electrónica más extensamente usado debido a que pueden ser estudiados sistemas de mayor tamaño con una exactitud relevante.

El planteamiento tradicional de los métodos de estructura electrónica pretenden aproximar soluciones a la función de onda del sistema que contiene múltiples variables, en contraste con DFT que utiliza la densidad como la variable fundamental. Dado que la densidad es una función de únicamente tres coordenadas espaciales, la teoría de funcionales de la densidad es computacionalmente factible incluso para sistemas grandes.

Mientras que la complejidad de la ecuación de onda aumenta exponencialmente con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables independientemente del tamaño del sistema (Jensen, 2007).

Aunque se ha probado de diversas formas la relación entre la densidad electrónica y la energía del estado fundamental, el funcional que conecta a estas dos cantidades es desconocido, por lo tanto el objetivo de TFD es diseñar un funcional para conectar o relacionar la densidad electrónica con la energía, es necesario remarcar que la densidad electrónica es una función mientras que la energía dependiente de la densidad electrónica es un funcional (Jensen, 2007).

La base de la teoría de funcionales de la densidad es el trabajo de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Jeu Sham, ya que ellos prueban que la energía del estado fundamental está determinada completamente por la densidad electrónica, en otras palabras que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica y la energía de un sistema (Jensen, 2007).

Hohenberg y Kohn demostraron que el funcional universal que define a la energía de un átomo, molécula o ión, $E_{tot}[n(r)]$, puede ser definido en términos de la densidad electrónica $n(r)$, sin embargo, su trabajo no presenta la forma de este funcional universal (Baseden & Tye, 2014).

Es posible describir la energía total del sistema como la suma de sus componentes (5):

$$E_{tot} = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C$$

Ecuación 5

Donde;

E_T = energía cinética de los electrones

E_V = energía potencial núcleo – electrón

E_J = energía potencial electrón – electrón

E_X = energía de intercambio

E_C = energía de correlación

El término de E_X es calculado de diferente manera en HF y TFD, mientras que el término E_C se omite en los cálculos de HF y puede ser aproximado en los cálculos de TFD. La ecuación (5) puede ser escrita como la ecuación (6), la cual fue desarrollada por Kohn y Sham, en donde se representa cada término como dependiente de la densidad electrónica.

$$E_{tot}[n] = E_T[n] + E_V[n] + E_J[n] + E_X[n] + E_C[n]$$

Ecuación 6

El tratamiento de la ecuación de Kohn y Sham hicieron que TFD se convirtiera en una herramienta computacional útil y práctica para el cálculo de sistemas complejos (Baseden & Tye, 2014).

La clave de la teoría de Kohn y Sham es calcular la energía cinética asumiendo que no hay interacción electrón – electrón, de forma análoga a HF, si bien en la realidad los electrones sí interactúan la diferencia entre la energía exacta y la que se obtiene de asumir que no hay interacción electrón - electrón es muy pequeña, y esta diferencia energética se puede corregir con el término de intercambio y correlación, que se define como (7) (Jensen, 2007):

$$E_{XC}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - J[n])$$

Ecuación 7

Donde;

$T[n]$ = energía cinética

$T_s[n]$ = energía cinética del sistema

$V_{ee}[n]$ = energía de repulsión electrón – electrón

$J[n]$ = repulsión coulombica

La energía de intercambio y correlación son los únicos valores cuyos funcionales son desconocidos, y ambas representan una fracción muy pequeña de la energía total, por lo que sus aproximaciones más simples representan soluciones acertadas. La teoría de funcionales de la densidad es conceptualmente y computacionalmente muy similar a Hartree – Fock, pero proporciona mejores resultados y por lo tanto se ha convertido en un método muy popular y actualmente se usa extensivamente para la resolución de problemas de diversos tipos. Los métodos de Kohn – Sham son análogos a la teoría de Hartree – Fock, pero tienen menor complejidad que los modelos de función de onda.

Con el fin de clasificar la calidad y la mejora de los funcionales, John Perdew propuso una clasificación en forma de escalera a la que le denominó “escalera de Jacob” ([Figura 9](#)), la cual ofrece un sistema de clasificación para la gran cantidad de funcionales que se han propuesto, considerando el funcional de intercambio y correlación la variable fundamental de sistematización. Con este enfoque, se espera que con cada escalón hacia arriba de la escalera, aumente la exactitud del método. En las siguientes secciones se describen brevemente los primeros cuatro escalones.

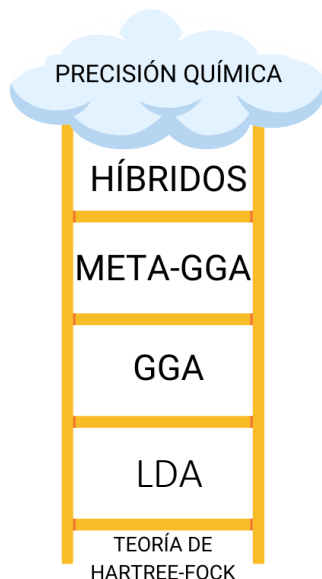


Figura 9. Escalera de Jacob.

2.10 Aproximación de Densidad Local (LDA)

Actualmente no existe una expresión exacta para definir el funcional de intercambio y correlación, no obstante varios métodos han sido propuestos, entre ellos la aproximación de densidad local.

La Aproximación de Densidad Local (LDA) es el funcional más simple y fue la aproximación más usada por muchos años después de la formulación del teorema de Kohn – Sham. Este funcional asume que la densidad puede ser tratada localmente como un gas uniforme de electrones (Jensen, 2007). Kohn y Sham propusieron en 1965 la idea de dividir toda la región de densidad electrónica heterogénea en múltiples regiones pequeñas y aproximar estas regiones como un gas uniforme de electrones (Chen et al., 2020).

Para esta aproximación la energía de intercambio y correlación se define como (8):

$$E_{xc}^{ADL}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{unif}[n(r)] dr$$

Ecuación 8

Donde;

ε_{xc}^{unif} = energía de intercambio y correlación de cada partícula en una densidad de gas uniforme de electrones

$n(r)$ = función de densidad del gas uniforme de electrones

El potencial de intercambio y correlación de LDA está basado en la densidad de carga local en el sistema (Chen et al., 2020).

2.11 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

En la búsqueda de funcionales nuevos y mejorados, surgió una clase de funcionales denominados aproximaciones de gradiente generalizado, o mejor conocido por sus siglas en inglés como GGA. Basados en el modelos de LDA, John Perdew y Zhong Lin Wang propusieron en 1968 que en adición a la densidad electrónica, la energía de intercambio y correlación del sistema depende del gradiente de densidad (Chen et al., 2020).

Como ya fue mencionado, la aproximación LDA asume que la densidad se puede tratar como un gas uniforme de electrones, a diferencia del gradiente generalizado, que considera un planteamiento no uniforme del gas de electrones, es decir que considera la densidad como no uniforme, como resultado la expresión de la energía de intercambio y correlación (E_{xc}) sufre algunas modificaciones (9):

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r)\varepsilon_{xc}(n(r), |\nabla n(r)|) dr$$

Ecuación 9

Actualmente los funcionales ADL y GGA son usados ampliamente en cálculos de la física de sólidos y la química de materiales (Chen et al., 2020).

2.12 Aproximación Meta-GGA

Los métodos Meta-GGA representan el tercer escalón de la escalera de Jacob y continúan con la línea de desarrollo de los funcionales GGA. Los funcionales meta-GGA son considerados de mayor precisión a los GGA, debido a que además de considerar la densidad y el gradiente, este tipo de funcionales incorpora la densidad de energía cinética local (τ) y el Laplaciano de la densidad ($\nabla^2\rho$).

Esto permite a los funcionales meta-GGA modelar con mayor exactitud los diferentes tipos de enlaces.

2.13 Funcionales Híbridos

Existe una cuarta clase de funcionales llamados funcionales híbridos, se les nombra de esa manera por la razón que fusionan una fracción del intercambio exacto de Hartree-Fock con una corrección que es calculada de otras fuentes (ab initio o empíricas). Este tipo de funcionales mezclan una fracción de intercambio de Hartree-Fock en un funcional de la densidad. El funcional de intercambio de energía está descrito en términos de los orbitales de Kohn-Sham. Uno de los funcionales híbridos más usados es B3LYP (Becke, 3-parámetro, Lee-Yang-Parr) cuyo funcional se define de la siguiente forma (10):

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exacta} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}$$

Ecuación 10

Donde;

a, b, c = parámetros experimentales

E_x^{LSDA} = energía de intercambio de LSDA

E_x^{exacta} = energía de intercambio exacta

E_x^{B88} = energía de intercambio de la corrección según el gradiente del funcional de Becke88

2.14 Conjuntos de funciones base

Se definen como un conjunto de funciones combinadas linealmente para modelar orbitales moleculares (MO), es decir Combinaciones Lineales de Orbitales Atómicos (LCAO). Las funciones de base son introducidas en los cálculos de química cuántica para definir orbitales de una forma más accesible a partir de su combinación lineal.

Existen dos tipos de funciones base:

1. Orbitales tipo Slater (STO), o también denominados orbitales atómicos exactos de hidrógeno y tienen la siguiente forma (11):

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Ecuación 11

Donde:

N = constante de normalización

$Y_{l,m}$ = funciones armónicas esféricas

n = número cuántico principal

r = distancia del electrón hasta el núcleo atómico

ζ = constante relacionada con la carga efectiva del núcleo

En este tipo de orbitales, la función exponencial asegura que habrá una rápida convergencia (Jensen, 2007).

2. Orbitales tipo Gaussian (GTO)

Una función de base tipo Gaussiana pueden ser descritas en términos de coordenadas polares (12) o coordenadas cartesianas (13) como se muestra a continuación:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$

Ecuación 12

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}$$

Ecuación 13

El tamaño y el tipo de base afecta directamente la precisión del cálculo y de la representación del sistema. La elección de las bases depende de la exactitud que se quiera obtener, emplear un conjunto de base grande permite modelar orbitales de forma más precisa. Una de las diferencias más importantes entre los orbitales STO y GTO, es que los orbitales de Slater ofrecen una mejor descripción del sistema pero son más costosas computacionalmente, a diferencia de los orbitales Gaussianos que son computacionalmente eficientes pero no proporcionan una buena descripción.

Una vez seleccionada el tipo de función de base (STO o GTO) se debe elegir el número de funciones de base, el *conjunto de base mínima*, es el número más pequeño de funciones que se puede usar, este número de bases debe ser el mínimo que contiene todos los electrones del sistema, es decir una función de base por cada orbital atómico.

El siguiente tipo de funciones son las *Doble Zeta (DZ)*, en este tipo de bases se duplican las funciones utilizadas, creando así una combinación lineal que describe de mejor manera la distribución de carga en la molécula y por lo tanto cada orbital.

Una variación de las funciones Doble Zeta, son los denominados *conjuntos de base de valencia dividida* en las que únicamente se duplica el número de orbitales de valencia produciendo así una división de las bases de valencia.

Una propiedad importante de los sistemas químicos son la capacidad de polarizar su carga, es decir, los orbitales de un átomo se puede mover de un lado a otro, para describir esta característica se introducen un nuevo tipo de funciones de bases: *conjuntos de base polarizados*, este tipo mejorado de funciones permite a un orbitales cambiar de forma y se denotan por un asterisco, en cambio cuando las bases están escritas con dos asteriscos indican que las funciones de polarización también están agregadas para átomos ligeros (hidrógeno y helio).

Otro tipo de funciones de base son las *bases difusas*, que se denotan con signo más (+), este tipo de funciones permiten a los electrones alejarse más del núcleo, esta propiedad es importante para cálculos de sistema con orbitales débilmente unidos o para describir partes exteriores del orbital como aniones, estados de transición, etc.

Todos los tipos de base mencionados anteriormente se les nombran bases de Pople, ya que Pople creó esta clasificación general para todas las bases. Además existen las llamadas bases de Dunning, que corresponden a las que tienen la siguiente forma matemática:

cc-pVXZ

cc = correlation-consistent X = D,T,5,6... (D = Doble, T= Triple, etc.)

aug-cc-pVXZ

aug = bases difusas

2.15 Teoría de átomos en moléculas (AIM)

La Teoría de Átomos en Moléculas, AIM por sus siglas en inglés, planteada por Bader y colaboradores en 1990 es ampliamente usada por su planteamiento tan riguroso de la densidad electrónica y la forma de estudiar subespacios atómicos (Jensen, 2007). La teoría

presenta la el rol tan importante y crítico que juega la densidad electrónica a la hora de explicar los fenómenos químicos experimentales que observamos, y recientemente se le ha denominado como la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) (Saleh et al., 2012).

A través de los años esta teoría ha sido una herramienta importante para estudiar interacciones covalentes, no covalentes, clusters moleculares, cristales, proteínas, ADN y más sistemas de interés. El corazón de esta teoría es analizar las características topológicas de la distribución de la densidad electrónica para así entender la naturaleza de los enlaces y las interacciones del sistema, además busca interpretar los conceptos como estructura química, enlace químico y reactividad química en términos de la topología de la distribución de la densidad electrónica (Saleh et al., 2012).

El análisis de la densidad electrónica permite conocer otras características importantes del sistema de estudio, una de ellas es la cualidad de concentración de densidad electrónica cerca del núcleo, otra de las propiedades es el gradiente de densidad, que con ayuda de operaciones matemáticas muestra la dirección de crecimiento de la densidad electrónica y la magnitud con la incrementa. De esta manera se pueden identificar los puntos críticos en el espacio: mínimos, máximos y los puntos de silla (Esser, 2019).

La teoría cuántica de átomos en moléculas es rigurosa y poderosa, promueve un punto de vista físico para estudiar los procesos y fenómenos experimentales.

2.16 Superficie de energía potencial

La superficie de energía potencial describe la energía del sistema y de ella se pueden conocer muchos aspectos de la química de las moléculas, la [Figura 10](#) representa un esquema de superficie de energía potencial

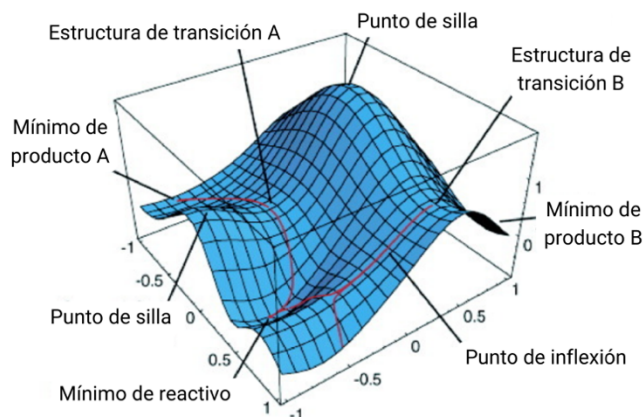


Figura 10. Modelo de superficie de energía potencial.

2.17 Análisis topológico

El análisis topológico de un sistema químico se basa en la teoría de átomos en moléculas propuesta por Bader (AIM), es un modelo de estudio de química cuántica que caracteriza el enlace químico por medio de la topología de la densidad electrónica. Este método nos permite entender la naturaleza de las interacciones no covalentes, además de localizar los Puntos Críticos (PC) de densidad dentro del sistema, de acuerdo con la teoría de Bader, los puntos donde la primera derivada de la densidad electrónica es cero, corresponden a los puntos críticos y se pueden clasificar en cuatro grupos: (3,-3), (3,-1), (3,+1)(3,+3) (Matta & Boyd, 2007)

$$\nabla\rho = i\frac{dp}{dx} + j\frac{dp}{dy} + k\frac{dp}{dz} \left\{ \begin{array}{l} = \vec{0} \text{ Punto crítico} \\ \text{Generalmente } \neq \vec{0} \text{ Cualquier otro punto} \end{array} \right.$$

Ecuación 14

Cada tipo de punto crítico refleja un elemento de la estructura química del sistema

(3,-3) = Punto crítico nuclear

(3,-1) = Punto crítico de enlace

(3+1) = Punto crítico de anillo

(3,+3) = Punto crítico de caja

2.18 Análisis del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG)

Las Interacciones No Covalentes, NCI por sus siglas en inglés, son un grupo especial de interacciones que son ampliamente estudiadas por diferentes metodologías, una de ellas es el método o análisis del gradiente de densidad reducida o RDG por sus siglas en inglés, este método representa visualmente interacciones presentes en ciertas regiones del sistema, además aporta una clasificación de la interacción de acuerdo con una escala de colores y también permite definir su fuerza. Las interacciones débiles se pueden definir como: interacciones de hidrógeno, interacciones de apilamiento tipo π , interacciones en cristales moleculares, entre otras (Lu et al., 2021).

La identificación de las interacciones débiles se lleva a cabo a través de isosuperficies de gradiente reducido (RDG), estas isosuperficies contienen interacciones entre algunos átomos y su análisis y estudio nos permite revelar la fuerza de la interacción y por lo tanto su tipo.

El gradiente de densidad reducida se expresa como (15):

$$s(\rho) = \frac{|\nabla \rho(r)|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho(r)^{4/3}}$$

Ecuación 15

Donde ρ representa la densidad electrónica y $|\nabla \rho(r)|$ representa el gradiente de la densidad electrónica.

Si graficamos las isosuperficies con diferentes valores contra $\rho(r) \text{sign}(\lambda_2)$, el resultado sería un gráfico donde podríamos diferenciar la naturaleza y la fuerza de la interacción de manera cualitativa y se vería como la [Figura 11](#) (Boto et al., 2016). Con este gráfico, podemos identificar visualmente las interacciones no covalentes en los picos que aparecen a bajas densidades de RDG y se pueden clasificar de acuerdo con la escala de colores de la [Figura 11](#).

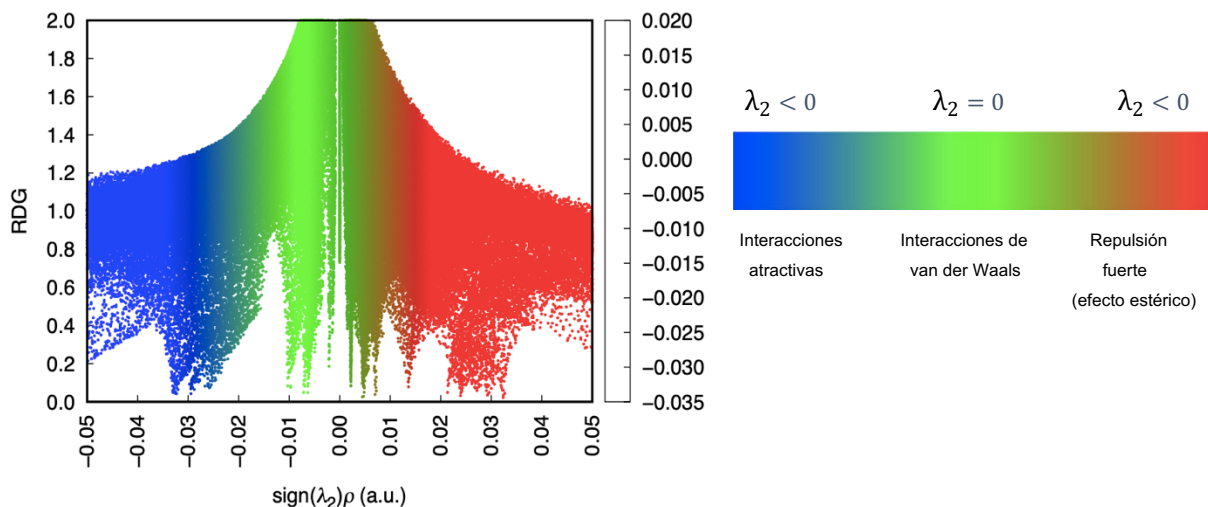


Figura 11. Ejemplo del diagrama de $s(r)$ o RDG versus $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ y su escala de colores

2.19 Análisis del gradiente independiente basado en la partición de Hirshfeld (IGMH)

El análisis del gradiente independiente basado en la partición de Hirshfeld, IGMH por sus siglas en inglés, es un nuevo método propuesto en el año 2020 por Tian Lu y Qinxue Chen que tiene como propósito representar visualmente las interacciones débiles presentes entre dos o más fragmentos de sistemas moleculares. El primer paso para entender el método IGMH es por medio del análisis IGM.

El análisis de las interacciones no covalentes via IGM depende de la densidad electrónica (ρ) y en los cálculos de $s(\rho)$ los decaimientos observados corresponden a señales de interacciones presentes, sin embargo en otros métodos como RDG cuantificar y aislar las señales de NCI no es algo simple.

El análisis IGM hace uso de un descriptor denominado δg que se define como (16):

$$\delta g(x) = |\nabla\rho^{IGM}| - |\nabla\rho|$$

Ecuación 16

Donde

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^{IGM} = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right| = \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i - x}{r_i} \right| \sum_{j=1}^{n_s} a_{i,j} b_{i,j} e^{-b_{i,j} r_i}$$

Ecuación 17

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right) = \left| \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right|$$

Ecuación 18

La idea más simple del modelo IGM nace en la siguiente [Figura 12](#) que representa la densidad electrónica del estado libre de cada átomo de la molécula diatómica H₂. Podemos observar que los gradientes de densidad electrónica de cada átomo poseen diferentes signo (Lu et al., 2021).

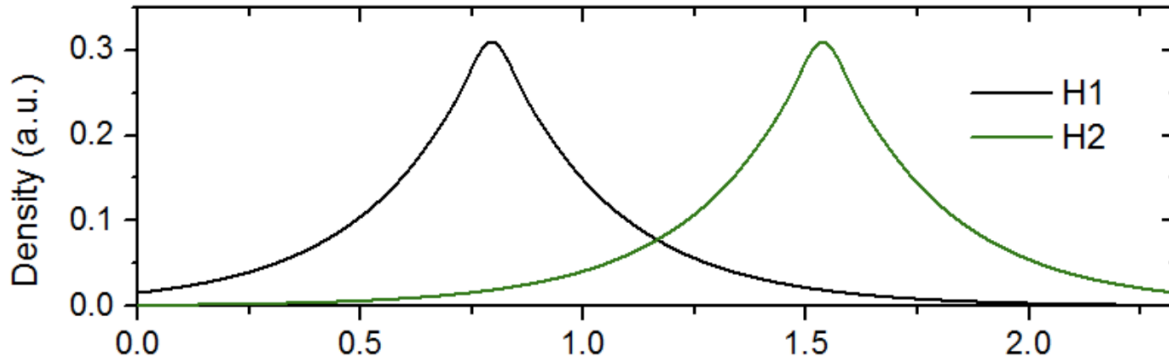


Figura 12. Modelo de densidad electrónica del estado libre de cada Hidrógeno de la molécula H₂.

La [Figura 13](#) contiene la siguiente información para el caso de la molécula de H₂ (Lu et al., 2021):

1. En negro, el gradiente de densidad electrónica promolecular ($\nabla \rho$) que se cancela en la región media entre los dos átomos, esta cancelación se debe a que el modelo de densidad promolecular toma en cuenta los signos de los gradientes y no el valor absoluto, que para este caso los gradientes tienen la misma magnitud pero diferentes signo, es por esto que toma el valor de cero, esto significa que ese punto se considera como punto crítico de acuerdo con la definición en la teoría de átomos en moléculas.
2. En verde, el gradiente de densidad electrónica IGM ($\nabla \rho^{IGM}$) que es calculado como la sumatoria de los valores absolutos del gradiente de densidad de cada átomo en su estado libre, por lo tanto estos valores no se cancelan entre ellos y debido a esto

el gradiente IGM siempre es mayor que el promolecular, esto resulta en que el valor del $\delta g(x)$ de la ecuación 16 siempre es positivo.

- En azul, el δg es representado con la diferencia de la ecuación 16 y tiene su valor máximo en la región media del enlace, por lo tanto el descriptor $\delta g(x)$ puede ser usado para revelar zonas de interacción y otorgar un panorama de la fuerza de interacción.

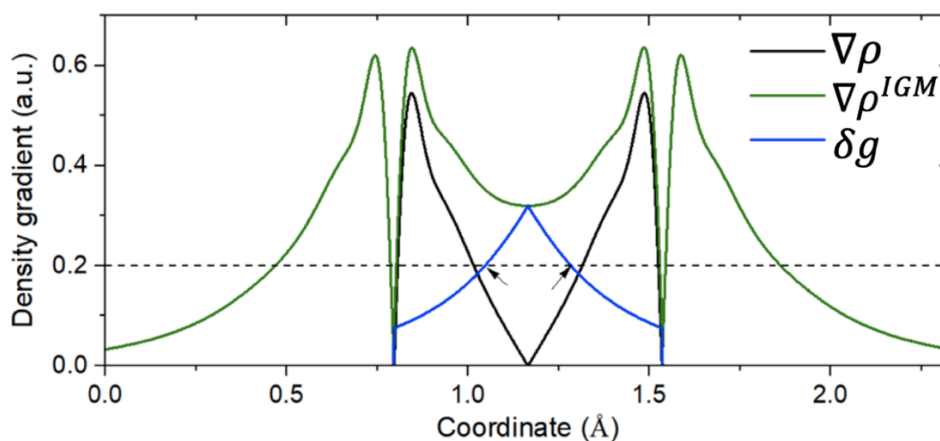


Figura 13. Gradiente de densidad promolecular ($\nabla\rho$) en negro, gradiente de densidad IGM en verde ($\nabla\rho^{IGM}$) y su diferencia (δg) en azul.

El modelo del IGMH tiene su fundamento en el modelo de IGM que fue basado únicamente en las densidades de los átomos en sus estados libres bajo la aproximación promolecular. La particularidad del modelo IGMH es la premisa que hace uso de la densidad electrónica real, lo que convierte a este modelo en un modelo riguroso que refleja la realidad del sistema. La consideración que se realiza es el aumento del factor del Hirshfeld con la densidad electrónica real, la cual es calculada mediante métodos de química cuántica.

A pesar de sus diferencias, el análisis IGM e IGMH poseen la misma representación de escala de colores que se visualiza en la [Figura 14](#).

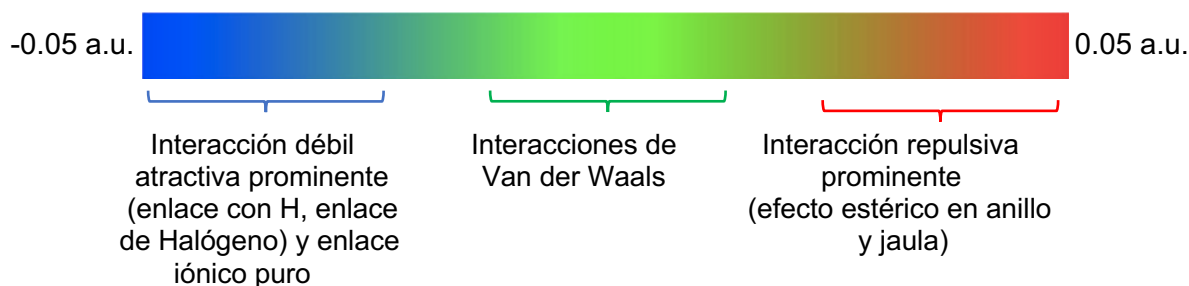


Figura 14. Interpretación de la escala de colores del análisis IGM e IGMH

3. Hipótesis

Los cálculos computacionales de la estructura electrónica del ZIF-8 proporcionan evidencia de las interacciones presentes en el proceso de captura de cationes metálicos como Pb(II).

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Analizar la estructura del ZIF-8 en el proceso de captura de Plomo(II) por medio de su estructura electrónica.

4.2 Objetivos específicos

1. Realizar cálculos de estructura electrónica del monómero del ZIF-8
2. Realizar cálculos de estructura electrónica del monómero del ZIF-8 con el catión metálico.
3. Llevar a cabo el análisis de gradiente reducido de densidad electrónica (RDG)
4. Efectuar el análisis IGMH para identificar las isosuperficies presentes y el tipo de interacción
5. Elaborar el análisis topológico del sistema ZIF-8 – Plomo(II)
6. Identificar los puntos críticos presentes en la captura del ión metálico.

5. Diseño metodológico

5.1 Elección del MOF

Después de llevarse a cabo la revisión bibliográfica se encontró que la estructura de imidazolato zeolítico denominada ZIF-8 ofrece una área superficial alta, estructuras en forma de esferas o jaulas ([Figura 8](#)) y estabilidad térmica, mecánica y química. Debido a sus propiedades de alta porosidad, hidrofobicidad y facilidad de síntesis, las nanopartículas

del ZIF-8 son excelentes candidatos para la adsorción de diversos contaminantes, particularmente para la captura de metales (Li et al., 2021).

El interés de la aplicación del ZIF-8 como elemento de captura de metales pesados en agua ha incrementado por sus atractivas propiedades que prometen ser una solución amistosa con el medio ambiente, eficiente energéticamente, de fácil regeneración, selectiva y de alta capacidad de captura de metales pesados.

5.2 Selección del metal

De acuerdo con el autor Li et al. los metales pesados más comúnmente encontrados en aguas residuales son: arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel y zinc. Estos metales pueden causar un amplio rango de enfermedades pero el tipo de manifestaciones depende particularmente de la duración y el tipo de exposición, y el tipo de metal.

Los autores Covarrubias, S. A. y Peña Cabriales, J. J. mencionan que los metales pesados más sobresalientes en México por su abundancia y toxicidad son: mercurio, arsénico, plomo y cromo.

Con estos antecedentes se seleccionó el ión metálico Plomo(II).

5.3 Infraestructura computacional.

Todos los cálculos de estructura electrónica se realizaron en el clúster de supercómputo *Yoltla* que pertenece al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo (LSVP) de la UAM-Unidad Iztapalapa. *Yoltla* cuenta con 6392 núcleos de procesamiento, memoria distribuida de 32TB, sistema de almacenamiento de 114TB y sistema operativo Centos Linux.

Se usaron los siguientes programas para la elaboración del presente trabajo:

Avogadro: es un programa de visualización y diseño molecular, permite la construcción de estructuras y moléculas usadas en los cálculos computacionales, además es posible recuperar las coordenadas cartesianas del sistema en cuestión.

VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis): es un programa para la visualización de modelos de estructuras 3D y morfología de cristales.

NwChem: es un software que proporciona a los usuarios una herramienta computacional para la solución de problemas químicos a través de cálculos de estructura electrónica. Este software lleva a cabo la solución de problemas de densidad electrónica con alta eficiencia computacional.

Multiwfn 3-1.8: este programa pone a la disposición del usuario el análisis de la función de onda electrónica, además en él se realiza el análisis topológico de la densidad electrónica del sistema de estudio.

VMD (Visual Molecular Dynamics): es un programa de visualización molecular, donde se pueden desplegar estructuras de alta complejidad, visualizar modelos 3D y animar los sistemas para su óptima visualización.

Gnuplot: es un software creado para visualizar funciones matemáticas y graficar largos conjuntos de datos o funciones.

Wineskin Winery: programa que hace posible correr o utilizar programas en Windows PC en MacOS con ayuda de la creación de puertos compatibles con Windows en dispositivos con sistema operativo MacOS.

5.4 Construcción y optimización del monómero

El primer paso para el desarrollo fue la construcción del monómero del ZIF-8 ([Figura 15](#)) en Avogadro, el cual está formado por un átomo de Zinc (II) como centro metálico coordinado por cuatro anillos de 2-metilimidazolato. Una vez construido el monómero se optimizó en NwChem a través del clúster Yoltla con el siguiente nivel de teoría: DFT/M06/aug-cc-pVDZ. Finalmente la estructura optimizada fue visualizada en VMD.

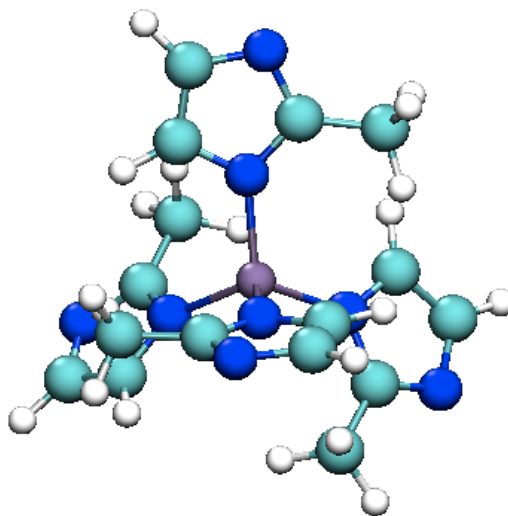


Figura 15. Estructura del monómero de ZIF-8 visualizada en VMD.

5.5 Construcción y optimización del monómero con el catión metálico.

A la estructura optimizada del monómero se le agregó un ión de Plomo(II) en una posición cercana a los anillos de 2-metilimidazolato. Después de su construcción en Avogadro se optimizó en NwChem a través de Yoltla con el siguiente nivel de teoría: DFT/M06/def2-QZVP

5.6 Análisis Topológico

El primer paso para obtener un panorama general de cuáles son los átomos que participan mayormente en la captura de Plomo(II) y dónde están ubicados los puntos críticos, se realizó el análisis topológico basado en la teoría de átomos y moléculas. En este análisis se lograron identificar los puntos críticos que corresponden a la captura del catión metálico y se definieron algunas de sus características como valor de δg para los seis puntos de mayor interés.

5.1 Análisis del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG)

El análisis del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG) se llevó a cabo en Multiwfn, para visualizar el gráfico a color se usó el programa Gnuplot y la isosuperficie se

observó en VMD con un valor de 0.05 a.u. Aunque se eligió esta metodología para identificar y caracterizar el tipo de interacciones con la calidad más alta disponible las señales se superponen y dificultó observar los puntos de manera adecuada, por lo tanto, se decidió continuar con el análisis IGMH para tener mayor calidad en los gráficos y que reflejen de mejor manera la densidad electrónica para identificar las señales de las interacciones débiles.

5.2 Análisis del gradiente independiente basado en la partición de Hirshfeld (IGMH)

Este análisis también fue realizado en Multiwfn con el archivo de función de onda. Las isosuperficies tienen un valor de 0.005 a. u., las cuales fueron visualizadas en VMD además del mapa de contribución, VMD permitió observar el sistema de mejor manera, y para el caso de los diagramas de dispersión se graficaron a color en Gnuplot.

6. Análisis de Resultados

Como ya fue mencionado anteriormente se decidió usar la metodología de la aproximación DFT para el presente trabajo, ya que las generalidades de esta teoría permiten obtener buenos resultados sin tener una alta capacidad computacional, además de su flexibilidad para resolver problemas de diversas índoles.

El procedimiento de optimización de geometrías consistió en llevar el sistema al punto más estable, durante la optimización las coordenadas fueron modificadas hasta alcanzar el punto mínimo más estable. Todas las optimizaciones realizadas en nuestros sistemas de estudio se realizaron con el funcional M06. El funcional M06 está diseñado para ser más preciso en las siguientes áreas: termoquímica, interacciones no covalentes, espectroscopía electrónica, entre otras. Además el funcional M06 predice estructuras precisas, energías y frecuencias vibracionales en complejos unidos por fuerzas no covalentes (Zhao & Truhlar, 2008).

Como cualquier tipo de problema químico, comenzamos estudiando sistemas pequeños hasta alcanzar el sistema más grande de estudio, en el presente trabajo estudiamos lo que se denomina el monómero del ZIF-8 ([Figura 15](#)), que es más pequeño que su celda unitaria pero que conserva su estabilidad.

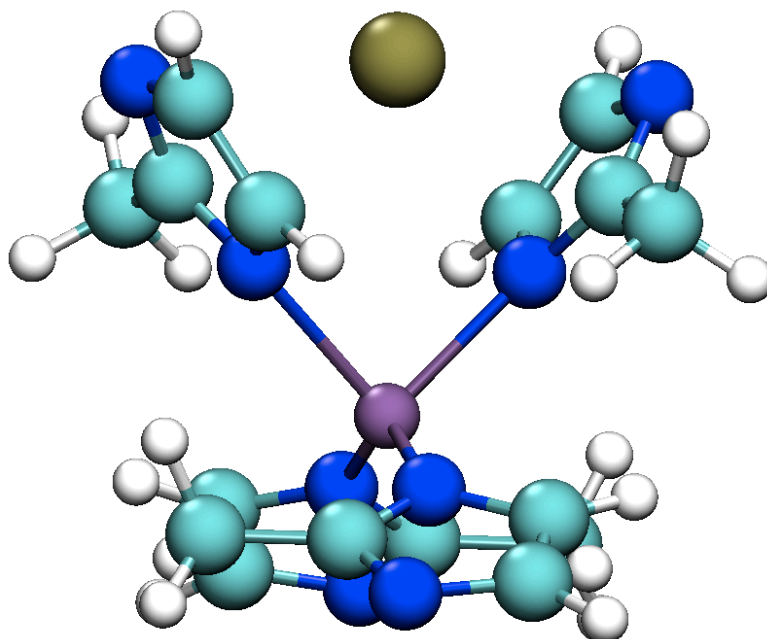


Figura 16. Estructura del monómero del ZIF-8 optimizada con el nivel de teoría: DFT/M06/aug-cc-pVDZ visualizada en VMD.

La [Figura 16](#) muestra la configuración más estable, su adecuada optimización es la base para los siguientes pasos, y permitió continuar con completa certeza el estudio de la captura de Plomo(II).

6.1 Análisis topológico

El análisis topológico es un método de estudio de la densidad electrónica que se fundamenta en la teoría de Átomos en moléculas de Bader (AIM), de acuerdo con la teoría AIM y por medio del programa Multiwfn se realizó el análisis topológico en busca de los puntos críticos, para así poder caracterizarlos y encontrar las regiones de interacción y los átomos participantes.

Se encontraron un total de 155 Puntos Críticos (CPs) en el sistema de estudio como se muestra en la [Figura 17](#).

De los 155 CPs encontrados por el programa, 49 son del tipo (3,-3), 69 del tipo (3,-1), 28 del tipo (3,+1) y 9 del tipo (3,+3). Sin embargo, solo 8 ellos corresponden a la captura de Plomo(II): 66, 69, 73, 76, 84, 93, 100, 110, los cuales son identificados en la [Figura 18](#) con sus respectivos caminos de conexión.

En la [Figura 18](#) se muestran identificados los puntos críticos generados de la captura de Plomo(II) en el monómero del ZIF-8. Podemos ver que estos puntos se originan en los ligandos que se encuentran laterales al catión metálico.

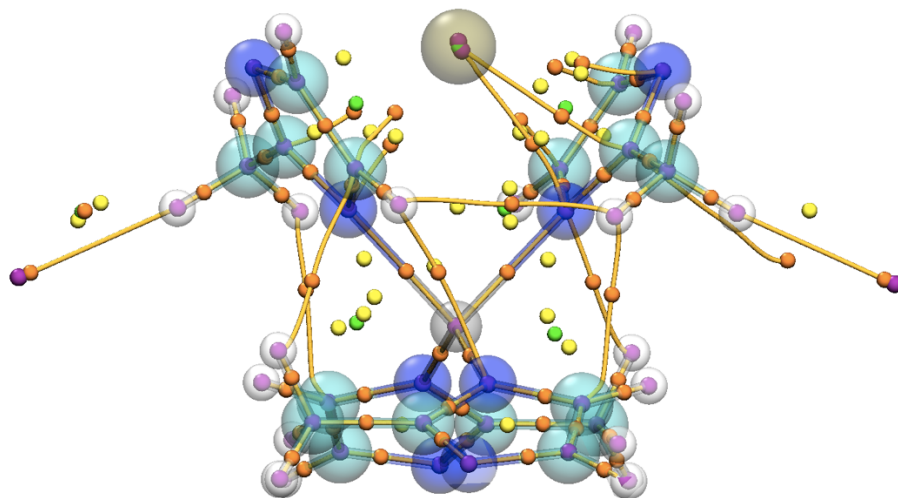


Figura 17. Puntos críticos visualizados en Multiwfn de la captura de Plomo(II) en el monómero del ZIF-8, los puntos morados corresponden a los de tipo nuclear, los naranjas de enlace, amarillos de anillo y verdes de caja

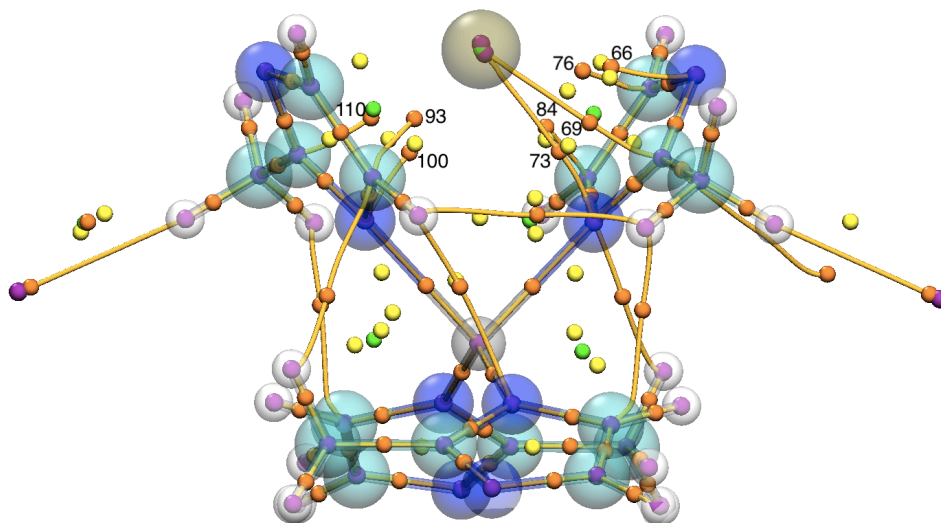


Figura 18. Puntos críticos visualizados en Multiwfn que participan en la captura de Plomo(II) en el monómero del ZIF-8, los puntos morados corresponden a los de tipo nuclear, los naranjas de enlace, amarillos de anillo y verdes de caja

Además de visualizar los CPs generados en el proceso de captura, se resumió la información de cada punto para caracterizarlos en la [Tabla 5](#), la cual contiene el valor de la distancia interatómica, el valor del δg y el valor de la función $sign(\lambda_2)\rho$, la cual está relacionada con el tipo de interacción presente, sin embargo es necesario realizar otro análisis de interacciones no covalentes.

Tabla 5. Parámetros de cada punto crítico participante en la captura del átomo del Plomo(II).

CP	Índice	Distancia (Å)	δg (a.u.)	$sign(\lambda_2)\rho$ (a.u.)
66	N ₇ -Pb ₁₀	2.807	0.11502	-0.06684
69	C ₁₃ -Pb ₁₀	2.691	0.11719	-0.08087
73	N ₁₄ -Pb ₁₀	2.675	0.133607	-0.077701
76	C ₃ -Pb ₁₀	2.844	0.10092	-0.06444
84	C ₆ -Pb ₁₀	2.772	0.10824	-0.06562
93	C ₂₉ -Pb ₁₀	2.765	0.115203	-0.07336
100	N ₁₉ -Pb ₁₀	2.672	0.12828	-0.07462
110	C ₁₂ -Pb ₁₀	2.694	0.112808	-0.07471

6.2 Análisis del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG)

El análisis del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG) fue elaborado en el programa Multiwfn con la finalidad de identificar el tipo de interacciones presentes en la captura de Plomo(II), sin embargo, el modelo de RDG presenta una dificultad, que es la identificación y el aislamiento de las interacciones intermoleculares e intramoleculares, la [Figura 19](#) representa gráficamente ambas interacciones, esta es la razón por la que se

complica la identificación de las interacciones de nuestro interés en el gráfico. Mientras que la [Figura 20](#) representa la isosuperficie en el sistema real visualizada en VMD. Es por todo lo anterior que se decidió realiza el análisis IGMH.

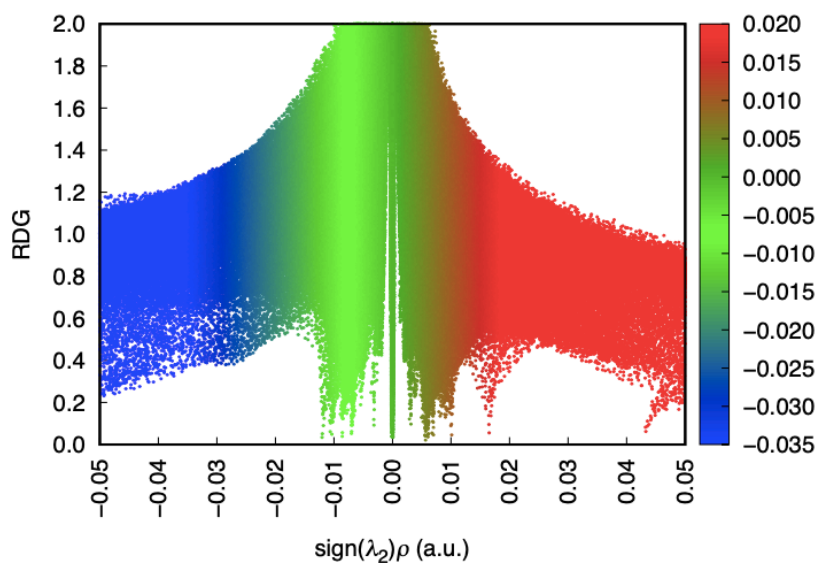


Figura 19. Mapa a color de dispersión del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG) graficado en Gnuplot.

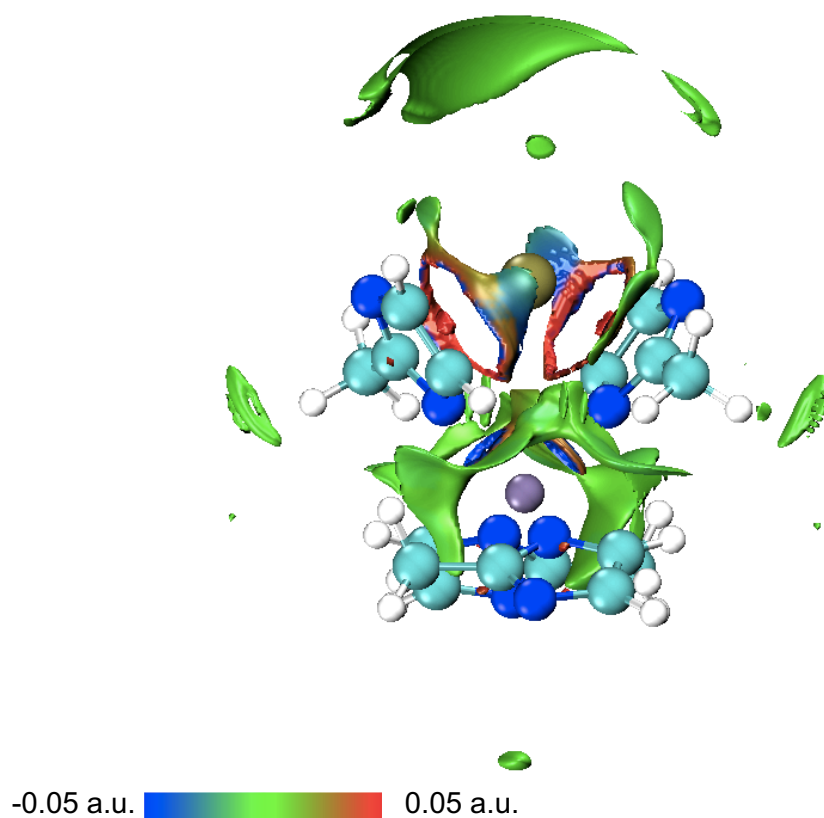
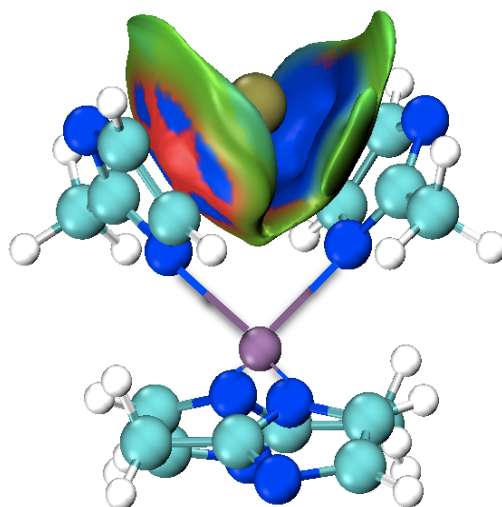


Figura 20. Isosuperficie con valor de 0.05 a.u. visualizada en VMD de acuerdo con la teoría del gradiente reducido de densidad electrónica (RDG)

6.2 Análisis IGMH

6.2.1 Superficie de energía potencial

El análisis IGMH del sistema comienza con el estudio de la superficie de energía potencial de interacción entre el Plomo(II) y el monómero del ZIF-8, que se ve representada en la [Figura 21](#). La isosuperficie refleja la interacción presente en la captura del catión metálico en el ZIF-8, por lo que muestra las interacciones intermoleculares. Observamos que el Plomo(II) interactúa principalmente con los átomos de los anillos de 2-metilimidazolato, además es posible identificar que en algunas regiones de la isosuperficie predominan los colores verdes y azules, que de acuerdo con la escala de colores el color verde refleja interacciones de Van der Waals y el color azul representan interacciones con mayor densidad electrónica en estas áreas, esto significa que esas interacciones son más fuertes que las interacciones dispersión comunes.

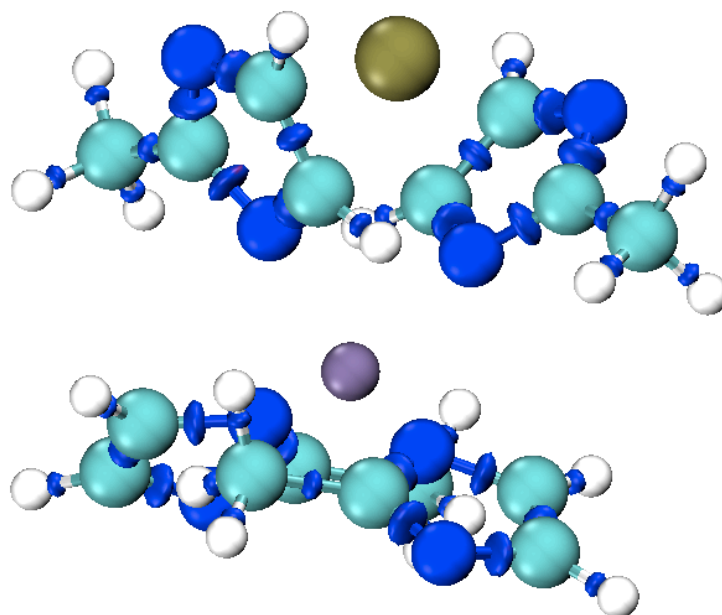


-0.05 a.u.  0.05 a.u.

Figura 21. Isosuperficie de energía potencial intermolecular con valor de 0.005 a.u. del monómero del ZIF-8 y el Plomo(II) visualizada en VMD con su escala de colores.

Además de la isosuperficie de energía potencial intermolecular, estudiamos la de tipo intramolecular, la cual refleja los enlaces o interacciones presentes dentro de la molécula, como se observa en la [Figura 22](#), las superficies que se detectaron corresponden a los enlaces de los ligandos, y de acuerdo con la escala de colores, por ser de color azul el tipo

de interacción es atractiva y covalente, que es lo esperado de acuerdo con el tipo de enlace presente entre los átomos del anillo 2-metilimidazolato.



-0.6 a.u.  0.2 a.u.

Figura 22. Isosuperficie de energía potencial intermolecular con valor de 0.005 del monómero del ZIF-8 y el Plomo(II) visualizada en VMD con su escala de colores.

6.2.2 Poceraje de contribución por átomo

Otra de las propiedades importantes del análisis IGMH es la capacidad de dar información sobre el porcentaje de contribución de los átomos de una molécula a la interacción entre dos o más fragmentos. Después de analizar el archivo de texto observamos que el mayor porcentaje de contribución es cercano al 10%, es por esta razón que se tomó ese valor como el más alto, además se fragmentó la molécula en dos, siendo el primer fragmento el catión Plomo(II) y el segundo el resto de la molécula de ZIF-8. La [Figura 23](#) muestra de manera gráfica cuales son los átomos que contribuyen con mayor porcentaje a la interacción, se observa que la contribución más grande es por parte de los anillos de 2-metilimidazolato, pero para saberlo de manera más precisa, se construyó la [Tabla 6](#) que

contiene el ID del átomo y el porcentaje con el que contribuye a la interacción de captura del Plomo(II).

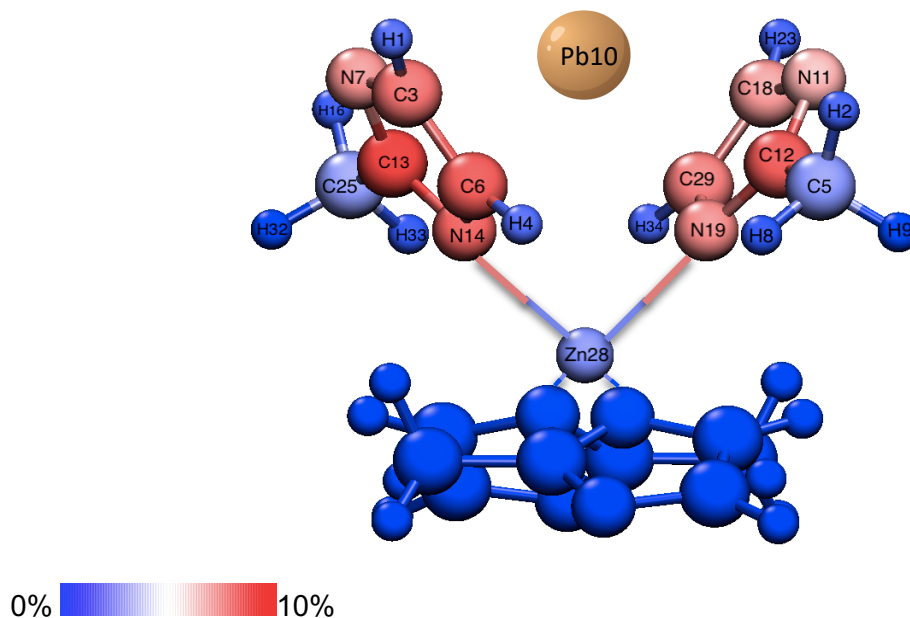
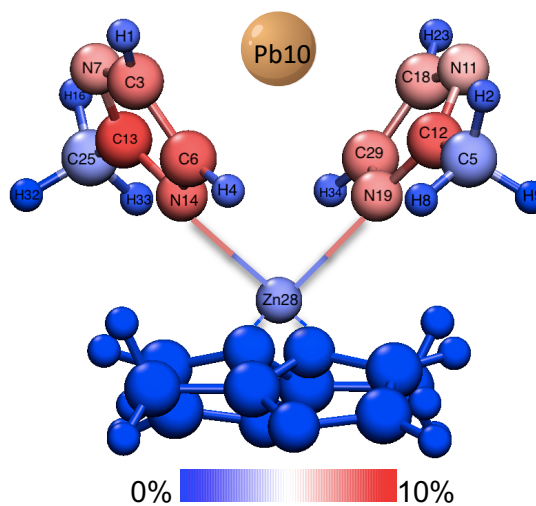


Figura 23. Gráficas de porcentaje de contribución a la interacción entre el ZIF-8 y el catión Plomo(II), máximo porcentaje 10% y menor porcentaje 0% visualizadas en VMD.

De la misma manera podemos observar en la [Tabla 6](#) que los porcentajes más altos corresponden al Carbono de la posición dos de cada anillo de 2-metilimidazolato, después sobresale el Carbono de la posición cinco de uno de los ligandos laterales y posteriormente el Nitrógeno de la posición uno del mismo ligando.

Tabla 6. Átomo y su porcentaje de contribución a la captura de Plomo(II).

ID atómico	Contribución (%)
C₁₃	9.49%
C₁₂	8.86%
C₆	8.84%
N₁₄	8.68%
C₃	8.32%
C₂₉	8.06%
N₁₉	7.83%
N₇	7.66%
C₁₈	7.49%



N₁₁	7.06%
C₂₅	2.51%
C₅	2.35%
Zn₂₈	2.22%
H₁	1.42%

6.2.1 Mapas de dispersión IGMH

Los mapas de dispersión del modelo IGMH nos permiten graficar las interacciones intermoleculares de forma individual a las intramoleculares. Este análisis se llevó a cabo de Multiwfn, no obstante, el programa solo ofrece la posibilidad de ejecutar el gráfico en blanco y negro de la [Figura 24](#), este gráfico muestra las interacciones intramoleculares en color negro, y en rojo las intermoleculares, cada punto en el gráfico refleja un valor de δg calculado con la densidad electrónica obtenida del método de química cuántica.

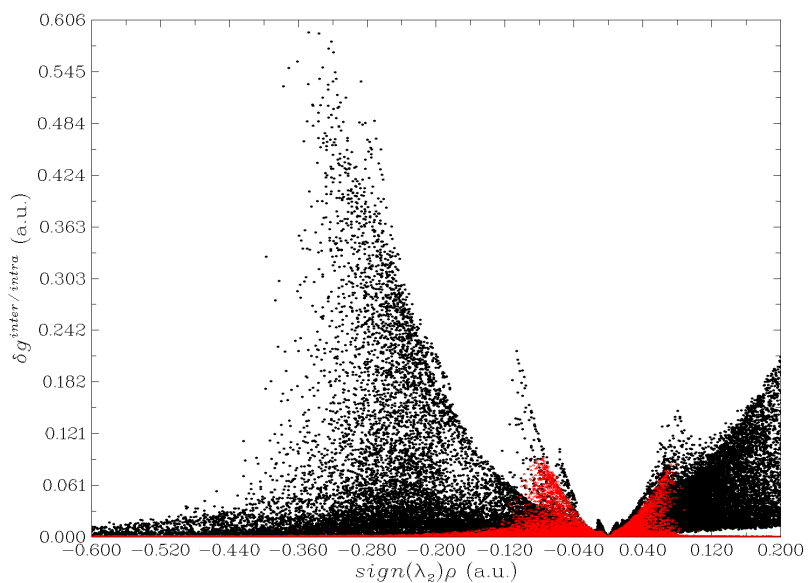


Figura 24. Mapa de dispersión de interacciones intramoleculares (negro) e interacciones intermoleculares (rojo) de acuerdo con la metodología IGMH visualizado en Multiwfn

Debido a nuestro interés de estudiar las interacciones de tipo intermolecuar, en el programa Gnuplot graficamos este tipo de interacciones, podríamos decir que realizamos un zoom a los puntos rojos del diagrama anterior para dar lugar al mapa de la [Figura 25](#), la cual

contiene la información de la distribución de la densidad electrónica calculada con la metodología del IGMH.

En el eje Y se encuentran los valores de δg para cada punto del sistema, que revela información sobre la fuerza de la interacción. El eje X nos permite conocer el tipo de interacción presente, a valores más negativos la interacción es más atractiva y a valores más positivo es de repulsión, como se puede observar en la escala de colores.

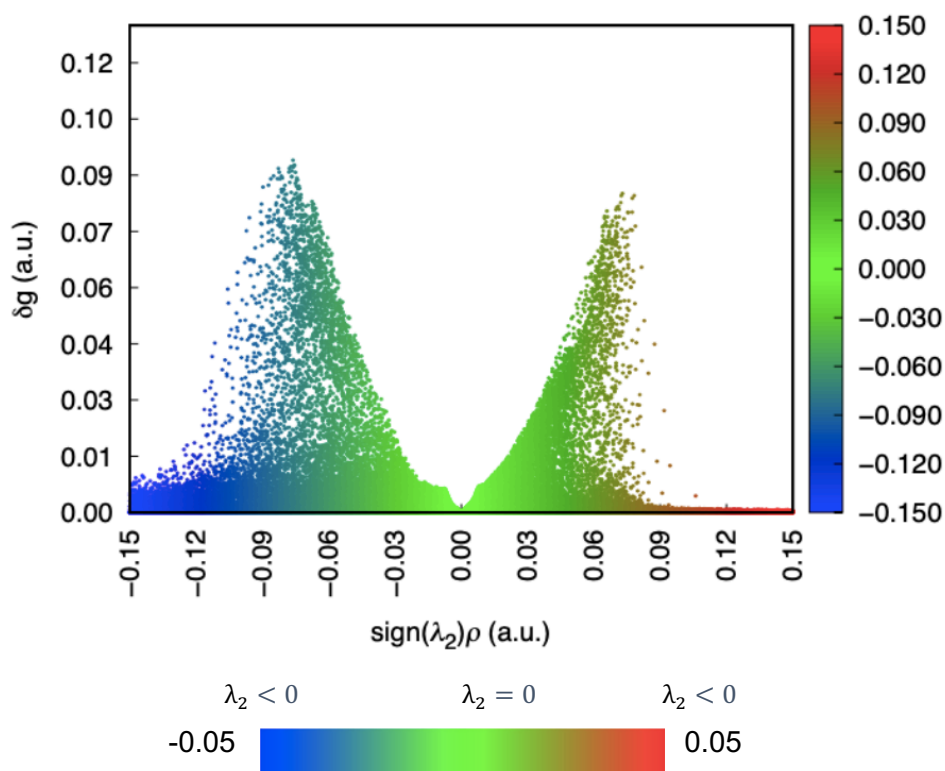


Figura 25. Mapa de dispersión de interacciones intermoleculares de acuerdo con la metodología IGMH graficado en Gnuplot

La utilidad principal del gráfico de arriba se origina cuando distinguimos los valores de δg de los puntos críticos de la captura del catión Plomo(II) (Tabla 6) en el esquema de arriba, lo que da origen al diagrama de la [Figura 26](#). De acuerdo con los valores de la tabla de cada punto nos percatamos que se encuentran en la parte superior donde señala la flecha. Los ocho puntos críticos de interés (66, 69, 73, 76, 84, 93, 100, 110) se encuentran en valores muy cercanos, por lo que en el gráfico se encuentran encimados entre ellos y es inaccesible la identificación de cada uno de ellos ya que tienden a estar en el mismo pico

del mapa, sin embargo por el color podemos distinguir que se encuentran en la zona entre atracciones atractivas y de tipo Van der Waals.

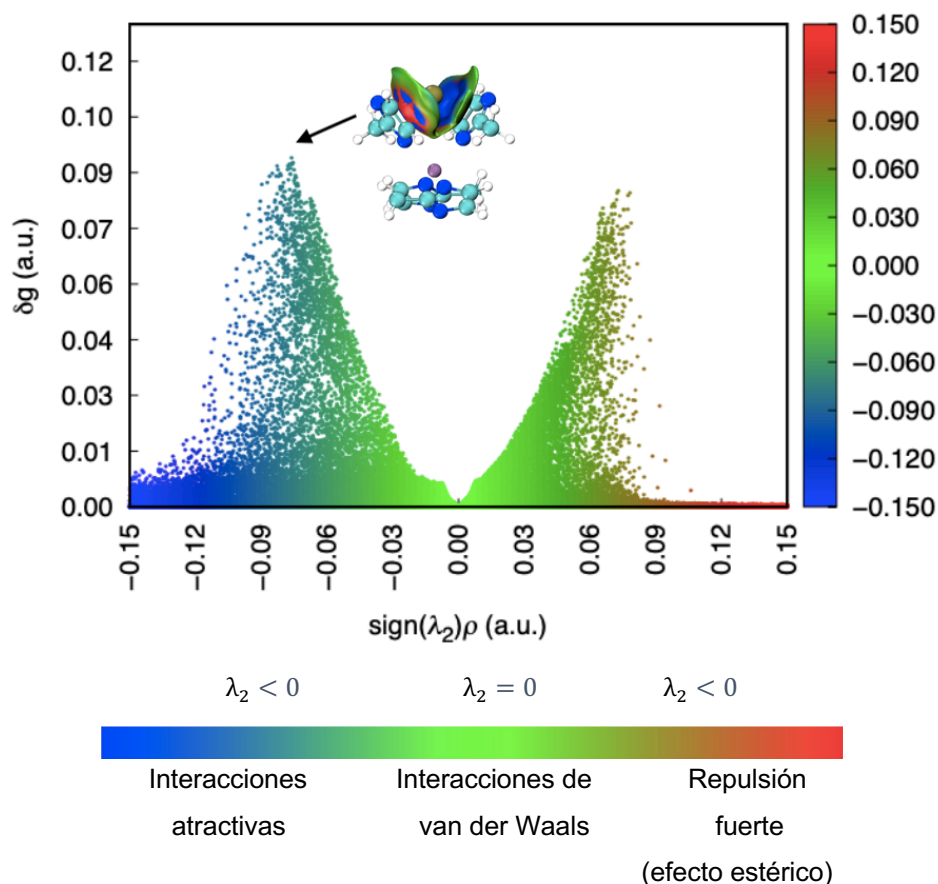


Figura 26. Mapa de dispersión IGMH intermolecular identificando los puntos críticos de la captura de Pb en el monómero del ZIF-8 de acuerdo con el valor del δg

7. Conclusiones

Los resultados obtenidos durante el proyecto, demuestran que la familia de ZIFs, específicamente el ZIF-8 son materiales que presentan la estabilidad necesaria para poder capturar Plomo(II). Los diagramas y mapas del índice de interacciones no covalentes (NCI), muestran señales de la captura, las que reflejan interacciones de tipo Van der Waals y algunas de mayor fuerza por el aumento de la densidad electrónica en las regiones.

A partir del análisis IGMH encontramos que las interacciones presentes en el proceso de captura de Plomo(II) en el monómero del ZIF-8 se dan mayormente con el átomo de Carbono de la posición dos de los anillos 2-metilimidazolatos de acuerdo con el análisis de porcentaje de contribución.

La química computacional o química teórica permite dar posibles respuestas a problemas actuales que impactan a la sociedad, como por ejemplo de índole ambientales, en particular la contaminación de metales pesados como el Plomo(II).

8. Perspectivas

Dado que nos permite saber el tipo de interacciones y átomos que participan en el proceso de captura, el análisis elaborado de manera teórica y computacional podría sugerir modificaciones al ZIF-8 para mejorar el proceso.

9. Bibliografía

- Adly, M. S., El-Dafrawy, S. M., Ibrahim, A. A., El-Hakam, S. A., & El-Shall, M. S. (2021). Efficient removal of heavy metals from polluted water with high selectivity for Hg(ii) and Pb(ii) by a 2-imino-4-thiobiuret chemically modified MIL-125 metal-organic framework. *RSC Advances*, 11(23), 13940–13950. <https://doi.org/10.1039/d1ra00927c>
- Baseden, K. A., & Tye, J. W. (2014). Introduction to density functional theory: Calculations by hand on the helium atom. *Journal of Chemical Education*, 91(12), 2116–2123. <https://doi.org/10.1021/ed5004788>
- Boto, R. A., Contreras-García, J., Tierny, J., & Piquemal, J. P. (2016). Interpretation of the reduced density gradient. *Molecular Physics*, 114(7–8), 1406–1414. <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1123777>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. In *Heliyon* (Vol. 6, Issue 9). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- Carvajal, C. C. (2019). *REVISTA MEDICINA LEGAL DE COSTA RICA ESPECIES REACTIVAS DEL OXÍGENO: FORMACIÓN, FUNCION Y ESTRÉS OXIDATIVO REACTIVE OXYGEN SPECIES: TRAINING, FUNCTION AND OXIDATIVE STRESS*. 36(1).
- Chen, J., Xu, Z., & Chen, Y. (2020). Introduction of density functional theory. In *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals* (pp. 1–12). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817974-1.00001-6>
- Chojnacka, K., & Mikulewicz, M. (2014). Bioaccumulation. In *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* (pp. 456–460). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01039-3>
- Covarrubias, S. A., & Peña Cabriales, J. J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 33, 7–21. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp01.01>
- Esser, S. (2019). *The Quantum Theory of Atoms in Molecules and the Interactive Conception of Chemical Bonding*. <http://www.journals.uchicago.edu/t-and-c>

- Flora, S. J. S., Pachauri, V., & Saxena, G. (2011). Arsenic, cadmium and lead. In *Reproductive and Developmental Toxicology* (pp. 415–438). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382032-7.10033-5>
- Gándara, F., & Gándara, F. (2012). *Investigación Química Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades* (Vol. 108, Issue 3). www.rseq.org
- Jensen, F. (n.d.). *Introduction to Computational Chemistry*.
- Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K., & Nayak, S. (2018). Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 358, pp. 92–107). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.010>
- Li, K., Miwornunyuie, N., Chen, L., Jingyu, H., Amaniampong, P. S., Koomson, D. A., Ewusi-Mensah, D., Xue, W., Li, G., & Lu, H. (2021). Sustainable application of ZIF-8 for heavy-metal removal in aqueous solutions. In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 13, Issue 2, pp. 1–11). MDPI. <https://doi.org/10.3390/su13020984>
- Lu, T., Chen, Q., & Lu, O. T. (n.d.). *Independent gradient model based on Hirshfeld partition (IGMH): A new method for visual study of interactions in chemical systems*. <http://www.keinsci.com>
- Matta, C. F., & Boyd, R. J. (2007). *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*.
- Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. Bin, Nainu, F., Khusro, A., Idris, A. M., Khandaker, M. U., Osman, H., Alhumaydhi, F. A., & Simal-Gandara, J. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University - Science*, 34(3). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(27), 10186–10191. https://doi.org/10.1073/PNAS.0602439103/SUPPL_FILE/02439SUPPAPPENDIX.PDF
- Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. In *npj Clean Water* (Vol. 4, Issue 1). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

- *Resumen de Salud Pública: Arsénico (Arsenic) | PHS | ATSDR*. (n.d.). Retrieved February 7, 2024, from https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.html
- Saleh, G., Gatti, C., & Lo Presti, L. (2012). Non-covalent interaction via the reduced density gradient: Independent atom model vs experimental multipolar electron densities. *Computational and Theoretical Chemistry*, 998, 148–163. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.014>
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1–3), 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- H. Furukawa et al., *Science* 341, 1230444 (2013).