

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

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

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

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

†Investigador contribuyendo como primer autor

Introducción

La contaminación de agua, en particular por metales es un serio problema ambiental por la toxicidad de estos aun en concentraciones bajas porque no son biodegradables y son capaces de acumularse en los organismos causando varios problemas [1,2], por lo que la remoción de cobre de las aguas residuales ha sido estudiada por técnicas como la precipitación, evaporación, electrodeposición, intercambio iónico, separación por membranas y adsorción [3,4]. Algunas de estas alternativas son en ocasiones caras o inefectivas por lo que en la actualidad se está trabajando con la adsorción por ser una técnica altamente efectiva y barata [3], como ésta técnica funciona bien en forma experimental y práctica es que algunos autores ya están trabajando en simulación para la adsorción de cobre doblemente ionizado [5]. Morales-Duarte mostró, por ejemplo, la importancia de la posición geométrica del contaminante y del adsorbente con la respuesta que tiene en la adsorción. Adicionalmente la contaminación del agua por metales requiere de más estudios para conocer la naturaleza de la reacción, energía de enlace, formas geométricas, etcétera.

En este estudio se realizó la simulación de la interacción del $[\text{Cu}]^{++}$ y el grupo amino atribuido a la adsorción sobre el quitosano. Por lo que se optimizaron las moléculas $[\text{NH}]_2$ y $[\text{NH}]_3^{+}$ de manera individual y posteriormente con el metal mediante los métodos de modelado molecular cuántico, para determinar si la adsorción de $[\text{Cu}]^{++}$ sobre el quitosano se realiza en el grupo amino ($[\text{NH}]_2$), amino protonado ($[\text{NH}]_3^{+}$) o ambos.

Para las interacciones del metal ionizado con las moléculas tanto protonada como sin protonar del grupo amino del quitosano, se usaron diferentes distancias de la molécula $[\text{NH}]_2$ con el $[\text{Cu}]^{++}$ debido a que se observó que la adsorción de $[\text{Cu}]^{++}$ solo es posible con la molécula $[\text{NH}]_2$ y no sobre grupo amino protonado. Finalmente se desarrollaron los cálculos de energía mediante el acercamiento y separación del átomo $[\text{Cu}]^{++}$ con la molécula $[\text{NH}]_2$ con la finalidad de construir la curva de energía potencial y así conocer el tipo de adsorción dada, utilizando Materials Studio Biovia DMol3, con lo cual se abordó el problema desde una plataforma de simulación en lugar de la realización de experimentos en laboratorio que conllevan gastos en reactivos y el tratamiento de nuevos residuos generados al llevar a cabo la investigación.

La importancia de llevar a cabo la interacción del contaminante ($[\text{Cu}]^{++}$) con el grupo amino del quitosano es conocer el tipo de adsorción que se lleva a cabo, tamaños de enlace, ángulos y la predilección de pH de adsorción.

Marco Teórico

Adsorción de $[\text{Cu}]^{++}$ con quitosano

El proceso de adsorción puede ser considerado como un método potencial para descontaminar los efluentes de las industrias usando adsorbentes efectivos de bajo costo [3, 4, 6]. Una gran variedad de materiales adsorbentes no convencionales han sido propuestos y estudiados para la remoción de contaminantes. Sin embargo siguen estando en desarrollo para reducir la cantidad de adsorbente usado y así minimizar los problemas de disposición.

Entre los métodos más populares en fase líquida para remover metales pesados se encuentran los materiales hechos a base de quitosano [6], por ser un biopolímero abundante en la naturaleza, biodegradable además de no ser tóxico. Asimismo, la estructura química del quitosano posee una gran variedad de grupos funcionales [7]. Cabe mencionar que la capacidad de adsorción depende también de la estructura física y parámetros como la cristalinidad, área superficial, porosidad, tamaño de partícula y contenido de agua del material adsorbente realizado a base quitosano [6]. A bajo pH, puede ocurrir la protonación de grupos amino del quitosano ($R\text{-}[\text{NH}]_3^+$) lo cual permite que contaminantes aniónicos se adsorban en el [4], mientras que a pH más alto el grupo amino no está protonado. Sin embargo, la capacidad de unión del quitosano para los iones de cobre se debe principalmente a los grupos amina que sirven como sitios de coordinación para el secuestro de iones de cobre, a pH más bajo, la mayoría de los grupos amino en los segmentos de quitosano protonados no están disponibles para la adsorción de cobre, Por lo que los valores de la capacidad de adsorción disminuyen con la disminución del pH [8].

La adsorción puede ser de tipo físico (fisisorción) o químico (quimisorción). El rango de 5-40 kJ/mol de energías corresponde a un mecanismo de fisisorción y el rango de 40-800 kJ/mol sugiere un mecanismo de quimisorción [6].

Metodología

Se llevó a cabo la optimización de la geometría de las moléculas $[\text{NH}]_3^+$ (Figura 1) y $[\text{NH}]_3$ (Figura 2) para ver la diferencia en la molécula cuando se encuentra ionizada, por lo que se obtuvieron sus distancias interatómicas y sus ángulos.

Una vez estando seguros de la geometría de $[\text{NH}]_3^+$ se creó la geometría $[\text{NH}]_3^+ \text{---} [\text{Cu}]^{++}$ con un arreglo lineal del ión de cobre perpendicular al plano de la molécula $[\text{NH}]_3^+$. Las geometrías se optimizaron mediante Materials Studio Biovia DMol3 utilizando la Teoría Funcional de la Densidad y en ella meta-Aproximación del Gradiente Generalizado (m-GGA) para la cual la densidad de energía depende también de la densidad de energía cinética local calculada de los orbitales Kohn-Sham [9,10,11]. El funcional empleado fue el M06-L, limitado a ser local [12] pero con buen acercamiento a los resultados experimentales con la molécula $[\text{NH}]_3$ [10].

Finalmente se optimizó la geometría $[\text{NH}]_2$ y después se creó y optimizó la geometría $[\text{NH}]_2 \text{---} [\text{Cu}]^{++}$ con un arreglo lineal ión de cobre perpendicular al plano de la molécula mediante DFT utilizando m-GGA y el funcional M06-L, con el objetivo de encontrar la energía mínima de la interacción y distancia de equilibrio entre la molécula adsorbente ($[\text{NH}]_2$, grupo responsable de la adsorción en el quitosano en su forma neutra) y el contaminante ($[\text{Cu}]^{++}$).

En la Figura 1 se presenta la geometría optimizada de la molécula, para ello se usó carga +1 en el cálculo para tener la molécula NH_3^+ , se observa que la molécula se encuentra en un solo plano con ángulos HNH iguales de 120° y distancias iguales de 1.027 Å para el enlace NH.

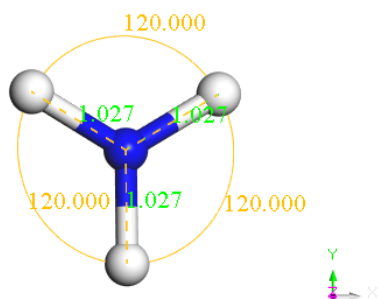


Figura 1 Optimización de la geometría de la molécula NH_3^+

En la Figura 2 se muestra la molécula NH_3 optimizada con carga cero cuyos ángulos HNH son de 104.787° y se encuentran en forma piramidal con distancias de enlace NH iguales de 1.018 \AA .

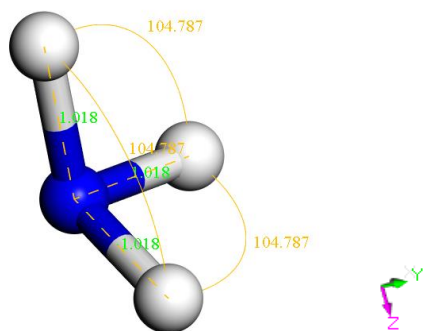


Figura 2 Optimización de la geometría de la molécula NH_3 .

Para las moléculas de la Figura 1 y la Figura 2 que parten de la misma antes de llevar a cabo la optimización de la geometría, se puede apreciar como afecta la carga, ya que al utilizar la carga +1 en la optimización para tener la molécula NH_3^+ , se obtiene una geometría plana con distintos ángulos NHN y distancias NH que cuando se utiliza carga cero para tener la molécula NH_3 dando como resultado para esta última una geometría piramidal.

Al llevar a cabo la optimización de la geometría $NH_3^+ - Cu^{++}$ el programa no logró hacerlo con éxito y arrojó error aunque se intentó colocar en diferentes posiciones el Cu^{++} con respecto al NH_3^+ como se muestra en la Figura 3. De la cual, la Figura 3a es el resultado de enfrentar inicialmente al Cu^{++} con el nitrógeno del NH_3^+ . Se observó que la molécula 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 3b el Cu^{++} se acercó a uno de los hidrógenos y se observó que durante la optimización de la geometría, el Cu^{++} alargó uno de los enlaces NH de 1.027 \AA a 2.622 \AA y los otros dos se redujeron a 0.96 \AA , debido a que el enlace que alargó pertenece al hidrógeno que es diferente a los otros dos, es decir, se trata del H^+ .

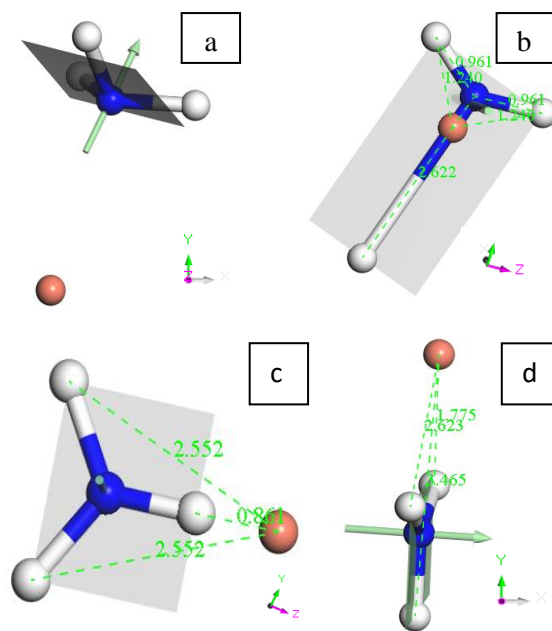


Figura 3 Optimización de la geometría de la molécula $NH_3^+ - Cu^{++}$.

En las Figuras 3c y 3d se puso inicialmente al Cu^{++} cerca de uno de los hidrógenos respectivamente y generó una repulsión por lo que la optimización de la geometría no pudo converger. Todos estos intentos fallidos al pretender optimizar la geometría $NH_3^+ - Cu^{++}$ no permitieron la construcción de la curva de energía potencial, lo cual 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 sí es posible a pH entre 5, 6 y 7 según autores Matus y Fu [4,8] quienes han trabajado experimentalmente con quitosano para llevar a cabo la adsorción del Cu^{++} .

Lo anterior llevó a generar la optimización del grupo funcional amino para enfrentarlo con el cobre doblemente ionizado. En la Figura 4 se observa la optimización de la geometría $NH_2 - Cu^{++}$, donde se observa que los enlaces NH son de 1.025 Å y el ángulo HNH es de 103.721°. La distancia de optimización del cobre doblemente ionizado con el nitrógeno del grupo amino fue de 1.834 Å.

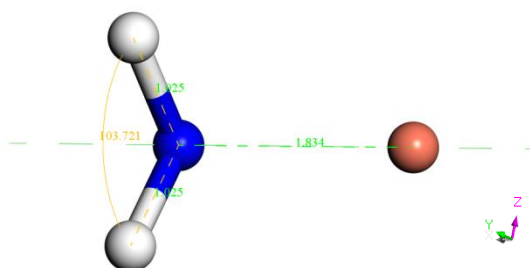


Figura 4 Optimización de la geometría de la molécula $NH_2 - Cu^{++}$.

Una vez que se obtuvo la geometría optimizada de $NH_2 - Cu^{++}$, el átomo de cobre doblemente ionizado se acercó y se alejó de la molécula NH_2 (Figura 5) para analizar la atracción y repulsión al construir la curva de energía potencial.

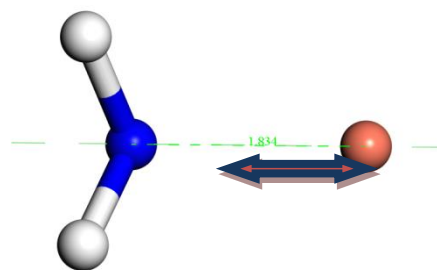


Figura 5 Acercamiento y alejamiento de cobre doblemente ionizado

La distancia de equilibrio obtenida al enfrentar las moléculas de la Figura 5 fue de 1.834 Å y la energía de equilibrio fue -61.765 Kcal/mol en este punto, como se observa en la Figura 6.

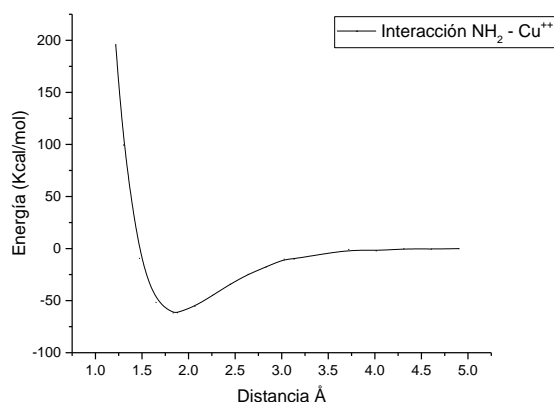


Figura 6 Curva de energía potencial $NH_2 - Cu^{++}$

Agradecimiento

A CONACYT por la beca otorgada.

Conclusiones

La interacción entre el cobre doblemente ionizado ($[Cu]^{++}$) y el grupo funcional del quitosano protonado ($[NH]_3^+$) mostró que es totalmente repulsiva en todos los casos, mientras que para el $[Cu]^{++}$ y el grupo funcional del quitosano sin protonar ($[NH]_2$) sí tiene reacción y se distingue en el mínimo de la curva de energía potencial.

Por lo tanto la adsorción de este metal se da a pH cercano al neutro por ser este donde más prevalecen los grupos amino sin protonar.

El tipo de adsorción dada entre el cobre doblemente ionizado y el grupo amino sin protonar fue de tipo químico al tener una energía de equilibrio de -61.765 Kcal/mol a una distancia de 1.834 Å.

En las posibilidades de mejora para este trabajo se sugiere probar otras posiciones del cobre doblemente ionizado con respecto al $[\text{NH}]_2$ para conocer el tipo de adsorción dada en otras posiciones geométricas.

Referencias

- Vitali, L., Justi, K. C., Laranjeira, M. C. M. (2006). Impregnation of Chelating Agent 3,3-bis-N,N bis-(carboxymethyl)aminomethyl -o-cresolsulfonephthalein in Biopolymer Chitosan. Adsorption Equilibrium of Cu (II). In Aqueous Medium. *Polímeros*, 16(2), 116-122.
- Druet, J., Achari, A., Isaad, J. (2015). Efficient removal of heavy metals from aqueous solution by chitosan-coated geotextiles based on polyethylene terephthalate. *Res Chem Intermed*, 41, 8855-8876.
- Popuri, S. R., Vijaya, Y., Boddu, V. M., Abburi, K. (2009). Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresource Technology*, 100, 194-199.
- 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.
- 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.
- Crini, G., Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literatura. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- Salazar-Leyva, A., Lizardi-Mendoza, J., Ramírez-Suárez, J. C., García-Sánchez, G., Esquerra-Brauer, Valenzuela-Soto E. M., Carvallo-Ruiz, M. G., Lugo-Sánchez, M. E., Pacheco-Aguilar, R. (2014). Utilización de materiales a base de quitina y quitosano en la inmovilización y aplicaciones. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13(1). 129-150.
- 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.
- Car, R. 2016. Título del artículo. Fixing Jacob's ladder. *Nature Chemistry*, 8. 820-821.
- Perdew J. P., Schmidt, K. 2001. Jacob's Ladder of density functional approximations for the Exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*.
- Zhao, Y., Truhlar D. G. (2009). Calculation of semiconductor band gaps with the M06-L density functional. *Journal of Chemical Physics*, 130.

Zhao, Y., Truhlar, D. G. 2007. 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. *Theor Chem Account*, 120. 215-241.