

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



Estudio computacional para la evaluación del 1,3-diamino-
2-propanol en su potencial uso como agente quelante en
remoción de Fe^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} en aguas

Tesis para obtener el grado académico de Maestro en Química que
presenta:

Lic. Marco Furio Camillo Filoseta Melean

Asesor:

Dr. Maynard Jorge Kong Moreno


Lima, 2025

Informe de Similitud

Yo, Maynard Jorge Kong Moreno, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis titulada *Estudio computacional para la evaluación del 1,3-diamino-2-propanol en su potencial uso como agente quelante en remoción de Fe²⁺, Cd²⁺ y Pb²⁺ en aguas*, del autor Marco Furio Camillo Filoleta Melean. dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 12%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 07/07/2025.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: Lima, 07 de julio de 2025.

Kong Moreno, Maynard Jorge	
DNI: 06391106	Firma 
ORCID: 0000-0001-5789-3063	

ABSTRACT

In the past, some of the most important water bodies in Peru were contaminated with heavy metals due to unscrupulous mining practices. Currently, legislation regulates the amount of heavy metals that can be discharged into water bodies, requiring that these process waters be treated in some way. There are various methods for treating water contaminated with heavy metals, and one of them is removal using chelating agents. An intelligent way to use these chelating agents is to attach them to a solid surface to construct a sort of filter.

In the present work, the efficacy of 1,3-diamino-2-propanol was evaluated for removing Fe^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solutions, estimating complex formation constants for these metals, which were then used to estimate the amount of metals removed by a functionalized graphite felt. The theoretical results obtained show that 1,3-diamino-2-propanol can significantly remove these metals from aqueous solutions, and that a felt functionalized with the ligand can remove these metals, bringing the treated water into compliance with Environmental Quality Standards (EQS) for surface water for drinking water production, subcategory A1 specification. The estimation of the formation constants was performed using Density Functional Theory calculations with the M06 functional and the DEF2-SVP basis set.

RESUMEN

En el pasado algunos de los cuerpos hídricos más importantes del Perú fueron contaminados con metales pesados debido a la minería inescrupulosa de la época. En la actualidad, existe legislación que regula la cantidad de metales pesados que pueden verse en los cuerpos de agua, lo que exige que estas aguas de proceso sean tratadas antes de su descarga. Existen diversas metodologías para tratar agua contaminada con metales pesados, y una de ellas es la remoción mediante el uso de agentes quelantes. Es posible hacer uso de estos agentes quelantes al inmovilizarlos en una superficie sólida para construir un filtro que sirva para remover metales.

En el presente trabajo se evaluó la eficacia del 1,3-diamino-2-propanol para remover Fe^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} de soluciones acuosas, estimándose la constante de formación de los complejos de estos metales con el ligando, para luego utilizarlas en un cálculo para estimar la cantidad de metales removidos por un fieltro grafítico funcionalizado. Los resultados teóricos obtenidos muestran que el 1,3-diamino-2-propanol es capaz de remover significativamente estos metales de una solución acuosa, y que un fieltro funcionalizado con el ligando es capaz de remover estos metales, llevando el agua tratada a cumplir con lo especificado por los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) de agua superficial para producción de agua potable subcategoría A1. La estimación de las constantes de formación se realizó mediante cálculos computacionales por Teoría del Funcional de Densidad, haciendo uso del funcional M06 y la base DEF2-SVP.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor el Dr. Maynard Kong, por su guía y paciencia durante el desarrollo del trabajo. Su apertura respecto al desarrollo de los trabajos hizo posible que esta tesis pudiera nacer y prosperar.

A mi esposa, por su amor, comprensión, empuje y ánimo en mis esfuerzos para superarme día a día.



ÍNDICE GENERAL

Capítulo I Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos de la investigación	4
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
Capítulo II Marco teórico	5
2.1 1,3-diamino-2-propanol.....	5
2.2 Métodos de química computacional.....	6
2.2.1 Mecánica molecular	7
2.2.2 Métodos de estructura electrónica.....	7
2.3 Teoría del Funcional de Densidad.....	8
2.3.1 Generalidades	8
2.3.2 Desarrollo teórico.....	9
2.4 Estimación de propiedades macro de un sistema haciendo uso de cálculos computacionales.....	12
2.5 Relaciones lineales de energía libre	14
2.6 Soporte sólido – Filtro gráfico	15
Capítulo III Parte experimental.....	17
3.1 Generalidades.....	17
3.2 Supuestos.....	18
3.3 Nivel de teoría y esquema de cálculo.....	19
3.4 Base.....	19
3.5 Metales y ligandos.....	20
3.6 Modelo de solvatación	20
Capítulo IV Resultados y discusión	21
4.1 Optimización geométrica y obtención de densidades electrónicas	21
4.1.1 Complejos de etilendiamina.....	21
4.1.2 Complejos de 1,3-diamino-2-propanol.....	23
4.1.2 Relación entre la densidad electrónica y la energía libre de Gibbs	24
4.2 Validación	26
4.3 Calibración	29
4.4 Predicción de constantes de equilibrio, cálculo de capacidad de remoción del 1,3-diamino-2-propanol y consideraciones sobre la relación lineal de energía libre en soportes sólidos	31
Capítulo V Conclusiones.....	35

Referencias bibliográficas	36
ANEXO A – Geometrías optimizadas	A1
A1. Estructuras de los ligandos	A1
A2. Estructuras de los complejos de cadmio.....	A1
A3. Estructuras de los complejos de cobalto.....	A2
A4. Estructuras de los complejos de cobre.....	A3
A5. Estructuras de los complejos de hierro.....	A4
A6. Estructuras de los complejos de níquel	A5
A7. Estructuras de los complejos de plomo	A6
A7. Estructuras de los complejos de zinc.....	A7



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distancias de enlace de los complejos de etilendiamina.....	22
Tabla 2. Ángulos de enlace de los complejos de etilendiamina.....	22
Tabla 3. Distancias de enlace de los complejos de 1,3-diamino-2-propanol.....	23
Tabla 4. Ángulos de enlace de los complejos de 1,3-diamino-2-propanol.....	23
Tabla 5. Densidad electrónica y energía libre de Gibbs calculadas para los complejos con etilendiamina.....	25
Tabla 6. Densidad electrónica y energía libre de Gibbs calculadas para los complejos con 1,3-diamino-2-propanol.....	25
Tabla 7. Valores termoquímicos obtenidos para las reacciones de acomplejamiento de los metales con etilendiamina.....	27
Tabla 8. Valores termoquímicos obtenidos para las reacciones de acomplejamiento de los metales con 1,3-diamino-2-propanol.....	30
Tabla 9. Valores termoquímicos calculados para las reacciones de acomplejamiento de Fe^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} con 1,3-diamino-2-propanol.....	31
Tabla 10. Valores máximos de plomo, hierro y cadmio según la especificación ECA de agua superficial para producción de agua potable subcategoría A1.....	33
Tabla 11. Valores máximos de plomo, hierro y cadmio según la especificación ECA de agua superficial para producción de agua potable subcategoría A1.....	33



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de 1,3-diamino-2-propanol.	5
Figura 2. Soporte sólido funcionalizado con moléculas de 1,3-diamino-2-propanol.....	6
Figura 3. Reacción electroquímica sobre fieltro grafitico.	16
Figura 4. Etiquetas asociadas a los átomos de los complejos.	21
Figura 5. Gráfico de correlación de densidad electrónica de átomos de nitrógeno vs energía libre de Gibbs calculada para complejos con etilendiamina.....	25
Figura 6. Gráfico de correlación de densidad electrónica de átomos de nitrógeno vs energía libre de Gibbs calculada para complejos con 1,3-diamino-2-propanol.	26
Figura 7. Gráfico de correlación de energía libre de Gibbs calculada y experimental para la reacción de acomplejamiento de los metales y etilendiamina (excluyendo plomo).....	28
Figura 8. Gráfico de correlación de energía libre de Gibbs calculada y experimental para la reacción de acomplejamiento de los metales y etilendiamina (incluyendo plomo).	29
Figura 9. Gráfico de correlación de energía libre de Gibbs calculada y experimental para la reacción de acomplejamiento de los metales y 1,3-diamino-2-propanol.	30



ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Energía de un sistema según la teoría de Kohn-Sham.....	10
Ecuación 2. Energía exacta de un sistema dependiente de la densidad electrónica.....	10
Ecuación 3. Energía de intercambio según la Teoría del Funcional de Densidad.....	10
Ecuación 4. Autoecuación de Kohn-Sham.....	11
Ecuación 5. Operador de energía electrónica según la teoría de Kohn-Sham.....	11
Ecuación 6. Potencial efectivo de un electrón según la teoría de Kohn-Sham.....	11
Ecuación 7. Potencial de intercambio según la teoría de Kohn-Sham.....	12
Ecuación 8. Energía total de un sistema en términos de las distintas contribuciones termodinámicas y electrónicas.....	12
Ecuación 9. Entropía total de un sistema en términos de las distintas contribuciones termodinámicas.....	12
Ecuación 10. Energía traslacional.....	12
Ecuación 11. Energía rotacional.....	13
Ecuación 12. Energía vibracional.....	13
Ecuación 13. Entropía electrónica.....	13
Ecuación 14. Entropía rotacional.....	13
Ecuación 15. Entropía traslacional.....	13
Ecuación 16. Entropía vibracional.....	13
Ecuación 17. Entalpía corregida de un sistema.....	14
Ecuación 18. Energía libre de Gibbs corregida de un sistema.....	14
Ecuación 19. Energía libre de Gibbs de un sistema.....	14
Ecuación 20. Ecuación de Hammett.....	14
Ecuación 21. Ecuación de Taft.....	15
Ecuación 22. Ecuación de equilibrio para plomo.....	32
Ecuación 23. Ecuación de equilibrio para cadmio.....	32
Ecuación 24. Ecuación de equilibrio para hierro.....	32
Ecuación 25. Balance de masa para plomo.....	32
Ecuación 26. Balance de masa para cadmio.....	32
Ecuación 27. Balance de masa para hierro.....	32
Ecuación 28. Balance de masa para el ligando.....	33

ABREVIATURAS

CC: Coupled Cluster

CI: Configuración Interacción

DFT: Density Functional Theory (Teoría del Funcional de Densidad)

ECA: Estándares de Calidad Ambiental

E(T): Energía total del sistema dependiente de la temperatura

ϵ_0 : Energía electrónica basal del sistema

ΔG : Cambio de energía libre de Gibbs

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)

k: Constante de velocidad de reacción

K: Constante de formación de complejos

LDA: Local Density Approximation (Aproximación de Densidad Local)

M06: Funcional global híbrido de Minnesota

MBPT: Multiple Body Perturbation Theory (Teoría de Perturbación de Múltiples Cuerpos)

U(T): Energía interna del sistema dependiente de la temperatura

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La minería ha sido uno de los motores principales de la economía del Perú y no siempre existió el nivel de regulación que se tiene en la actualidad, por lo que la contaminación con metales pesados ha sido un problema que ha acarreado el país desde el siglo pasado (Gonzales, 2014). La minería comprende un conjunto de actividades que, si no son ejecutadas de manera responsable, pueden resultar contaminantes para el medio ambiente. Una de las principales fuentes de contaminación son los metales pesados que se concentran debido a las diversas operaciones del procesamiento de minerales. Algunas de estas operaciones fueron ejecutadas por empresas irresponsables que contaminaron indiscriminadamente y cuyos efectos en el ambiente y las personas se pueden sentir hasta el día de hoy.

Un ejemplo histórico de contaminación se refleja en las actividades mineras de la provincia Pasco. La mina de Cerro de Pasco se encuentra ubicada al centro de la ciudad y se ha comprobado que la contaminación producida por las actividades realizadas en ella está teniendo un impacto fuerte en la salud de la población de acuerdo con un estudio realizado por Source International (Bianchi, 2018). Según este estudio, se conoce que en la subcuenca del Río San Juan, el agua de mina de la Empresa Minera Volcán, el agua de Consumo Humano en Chaupimarca y las lagunas de Quiulacocha y Yanamate presentan concentraciones de plomo de 4,451, 4,310, 0,039, 0,800 ppm respectivamente, valores muy superiores al máximo permitido (0,01 ppm) y suponen un daño ambiental grave y un riesgo de contaminación elevado para la población. Asimismo, un estudio realizado en el agua de consumo proveniente de los reservorios de la zona de San Juan Pampa, determinó que las concentraciones máximas de cadmio eran de 0,1076 ppm (Llahuilla, 2015), siendo este máximo superior al límite (0,003 ppm).

Esta problemática ambiental invita a proponer soluciones desde una arista científica, la cual implica la remediación de las aguas contaminadas y/o la prevención de la contaminación de estas. Existen distintos mecanismos para tratar aguas contaminadas, los cuales incluyen precipitación, coagulación/floculación, flotación, resinas de intercambio iónico, electrodiálisis, ósmosis inversa, nanofiltración, adsorción, electrodeposición y agentes quelantes (Rubio et al., 2015).

Este último mecanismo implica el uso de agentes capaces de formar complejos con los metales pesados más fáciles de remover que el metal sin acomplejar. Regularmente se combina con otras técnicas para remover el agente quelante de la matriz contaminada. Existen diversos estudios publicados en el uso de agentes quelantes para remediación de matrices contaminadas con plomo. De hecho, parte de un estudio conducido para estudiar la remoción electrocinética asistida por agentes quelantes de metales pesados en suelos demostró que el uso de estos agentes podía alcanzar rendimientos de hasta 99% en condiciones de pH bajo para la remoción de cadmio y de hasta 84% para la remoción de plomo (Giannis et al., 2009).

En otro estudio donde se evaluó el uso de EDTA en el lavado de suelos contaminados por plomo, los resultados alcanzan cotas de un 70% (Peters, 1992). La evidencia experimental sostiene que el uso de agentes quelantes puede ser un método bastante efectivo y barato en comparación a los otros.

Finalmente, un artículo de revisión muestra que existen agentes quelantes diversos, como el ditiocarbamato, el ácido 5-sulfosalicílico y la 1,10-fenantrolina, que son capaces de remover plomo y mercurio disuelto con una eficacia de casi el 100% (Ugwu & Conradie, 2023).

Antes de utilizar un compuesto como agente quelante para la remediación de aguas, es necesario llevar a cabo pruebas preliminares para poder determinar su capacidad complejante, la cual puede expresarse como porcentaje de remoción de los metales en cuestión o también mediante la medición de la constante de equilibrio de la formación de los iones complejos.

La medición de la constante de formación de los complejos puede hacerse por métodos experimentales, los cuales implican una serie de pruebas para poder determinar la constante. Como alternativa, pueden usarse métodos computacionales para la estimación de estas constantes, sustituyendo así los experimentos por un cálculo teórico. Un estudio demuestra que es posible hacer uso de métodos computacionales en combinación con relaciones lineales de energía libre para estimar los valores de constantes de formación de iones complejos a partir de las estimaciones computacionales y valores de otras constantes de formación previamente medidas (Hancock & Bartolotti, 2004).

Como contribución a las investigaciones en el uso de agentes quelantes para la remoción de metales pesados en aguas, en el presente trabajo se evaluó computacionalmente la capacidad que tiene el 1,3-diamino-2-propanol de remover metales (cadmio, hierro y plomo), haciendo uso de métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y relaciones lineales de energía libre. Se seleccionó la molécula 1,3-diamino-2-propanol como ligando de estudio dado que este un ligando capaz de exhibir el efecto quelato, formando complejos con geometría tipo anillo de seis miembros al coordinarse mediante sus residuos amino (Warad, 2007). Asimismo, el 1,3-diamino-2-propanol posee un residuo hidroxilo que, aparte de ser capaz de servir como residuo adicional para reacciones de acomplejamiento, también puede funcionar como un punto de anclaje a una superficie sólida, como podría ser la de un fieltro grafitico. Un fieltro grafitico funcionalizado de esta manera con 1,3-diamino-2-propanol se comportaría como filtro para diversos metales capaces de reaccionar con los residuos amino de los sitios activos de la superficie. En investigaciones anteriores sobre modificación de superficies se ha usado el 1,3-diamino-2-propanol como agente de entrecruzamiento para el mejoramiento de membranas de ósmosis directa (Sun et al., 2019) y reversa (Su et al., 2023), sin embargo, a la fecha no se ha reportado el uso del 1,3-diamino-2-propanol como punto de anclaje en superficies.

1.2 Objetivos de la investigación

1.2.1 Objetivo general

Evaluar mediante cálculos computacionales si el 1,3-diamino-2-propanol es una molécula capaz de remover significativamente Fe^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} disueltos en agua.

1.2.2 Objetivos específicos

1.2.2.1 Calcular mediante la Teoría de Funcional de Densidad las energías libres de Gibbs de especies hexaacuo de Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} , así como de las moléculas de agua, etilendiamina y 1,3-diamino-2-propanol.

1.2.2.2 Validar el modelo computacional planteado, comparando los cambios de energía libre de Gibbs calculados versus los valores experimentales en las reacciones de acomplejamiento entre las especies hexaacuo de Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} con etilendiamina.

1.2.2.3 Correlacionar el modelo computacional planteado, comparando el cambio de energía libre de Gibbs calculado versus el experimental de las reacciones de acomplejamiento entre las especies hexaacuo de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , y 1,3-diamino-2-propanol.

1.2.2.4 Predecir los valores de la constante de equilibrio en las reacciones de acomplejamiento de las especies hexaacuo de Fe^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} , con el ligando 1,3-diamino-2-propanol.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 1,3-diamino-2-propanol

El 1,3-diamino-2-propanol es un ligando utilizado para la formación de diversos compuestos de coordinación con metales como el cobalto, cobre, níquel y rutenio. En el caso de cobalto se han sintetizado complejos con este ligando, tanto en su forma bidentada como tridentada e incluyendo distintos tipos de isómeros (Okamoto & Barefield, 1974). Para cobre se han utilizado complejos de este ligando en su forma tridentada para impulsar un mecanismo de inhibición de acetilcolinesterasa (Mario & Bolton, 1968). Para níquel este ligando ha sido empleado para la generación de compuestos polinucleares (Ribas et al., 1993) (Fallah et al., 1996). Finalmente, para el rutenio se han sintetizado complejos bidentados de este ligando (Warad, 2007).

El ligando puede coordinarse mediante sus grupos amino, actuando como un ligando bidentado, o puede también coordinarse por sus grupos amino y alcohol, formando complejos tridentados. Sin embargo, se ha medido que los complejos más estables son los que involucran a ambos grupos amino, de acuerdo con el handbook de Arthur Martell y Robert Smith en dos de sus tomos (Martell y Smith, 1975) (Martell y Smith, 1989).

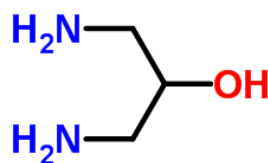


Figura 1. Molécula de 1,3-diamino-2-propanol.

De acuerdo con la teoría ácido base de Pearson, la cual categoriza a estos últimos como duros o blandos, el ligando 1,3-diamino-2-propanol podría considerarse como una base dura, dado que –tanto en su versión bidentada como tridentada– reaccionaría mediante los pares de electrones libres de los residuos aminos y del residuo hidroxilo, los cuales se esperan tenga un comportamiento básico parecido al amoníaco, al agua u otros alcoholes, los cuales también son bases duras. Cabe esperar que este ligando forme

compuestos estables con ácidos duros como el Zn^{2+} (Housecroft & Sharpe, 2005), sin embargo, cuando se comporta como un ligando bidentado, este exhibe efecto quelato al coordinarse, formando anillos de seis miembros con los centros metálicos, lo que le conferiría estabilidad adicional capaz de viabilizar la formación de complejos con ácidos de dureza intermedia como el Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , como también con ácidos blandos como el Cd^{2+} (Housecroft & Sharpe, 2005).

El grupo alcohol de esta molécula tiene la capacidad de participar en reacciones de formaciones de éteres por sustitución nucleofílica (Bruice, 2004), uniéndose fuertemente a otras moléculas. Esta clase de reactividad, junto con su capacidad de exhibir efecto quelato, convierten al 1,3-diamino-2-propanol en un candidato interesante para la manufactura de fieltros quelantes para metales pesados.

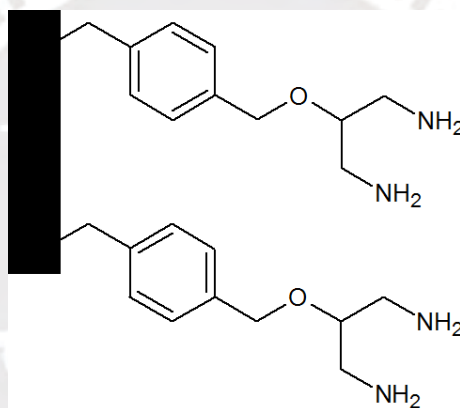


Figura 2. Soporte sólido funcionalizado con moléculas de 1,3-diamino-2-propanol.

2.2 Métodos de química computacional

La estimación de ciertos parámetros en reacciones de formación de complejos - como la constante de formación- tradicionalmente se ha determinado experimentalmente mediante estudios de equilibrios químicos, determinando la cantidad relativa de especies en un medio. Gracias al desarrollo de la tecnología, existe la capacidad de aplicar cálculos computacionales para estimar estos parámetros de reacción, tal y como lo explica Jensen en su libro de introducción a la química computacional (Jensen, 2017).

La rama de la química que se ocupa de utilizar métodos teóricos para el cálculo de propiedades atómicas, moleculares y de reacciones es la química computacional. Esta

se subdivide en dos grandes áreas: la mecánica molecular y los métodos de estructura electrónica.

2.2.1 Mecánica molecular

La mecánica molecular se enfoca en utilizar las leyes de la física clásica para modelar y predecir propiedades de estructuras grandes como proteínas, ADN, ARN entre otros.

En el modelado se trata la molécula como un conjunto de núcleos, considerando los distintos campos de fuerza parametrizados y validados empíricamente. El no describir los electrones de las moléculas le otorga a la mecánica molecular la ventaja de ser relativamente barato (computacionalmente); sin embargo, esto mismo limita su aplicabilidad para describir situaciones donde las interacciones electrónicas sean determinantes, como en las formaciones de enlaces (Jensen, 2017).

2.2.2 Métodos de estructura electrónica

Se basan en la aplicación de la mecánica cuántica para poder describir las propiedades de sistemas donde las interacciones electrónicas sean determinantes: como las formaciones de enlaces, energías de activación, constantes de formación, propiedades espectroscópicas, entre otros.

Los métodos de estructura electrónica se centran en resolver la ecuación de Schrödinger y, dependiendo de la manera de aproximarse a esta resolución, surgen los distintos métodos, los cuales pueden clasificarse como semi-empíricos, ab-initio y DFT (Jensen, 2017).

2.2.2.1 Métodos semi-empíricos. Son métodos que combinan aproximaciones simples a la resolución de la ecuación de Schrödinger con parámetros estimados empíricamente. Tienen un costo computacional relativamente bajo (Jensen, 2017).

2.2.2.2 Ab-initio. Los métodos ab-initio se basan en metodologías completamente teóricas que hacen uso de aproximaciones matemáticas más refinadas y constantes fundamentales para obtener las soluciones a la ecuación de Schrödinger (Jensen, 2017).

El más sencillo de los métodos ab-initio es el método de Hartree-Fock, que reescribe la ecuación de Schrödinger mediante determinantes de Slater y el principio de exclusión de Pauli. Los resultados obtenidos por este método son buenos y a un costo computacional bajo para átomos y moléculas con pocos electrones. Sin embargo, las predicciones de este método suelen desviarse en sistemas que presentan alta correlación electrónica, donde una función de onda tipo determinante de Slater no describe apropiadamente el problema.

Para estos sistemas donde la correlación electrónica es alta y explica muchas de las propiedades químicas del sistema, existen métodos que buscan modelarla, y estos son los de configuración interacción (CI), teoría de perturbación de varios cuerpos (MBPT, por sus siglas en inglés) y “coupled cluster” (CC). Estos métodos son más costosos computacionalmente, pero se hacen necesarios si se requiere un nivel de precisión elevado en sistemas con estas características.

Existen también los métodos basados en la teoría del funcional de densidad, los cuales obtienen resultados mediante el tratamiento de la ecuación de Schrödinger en términos de la densidad electrónica. La teoría se basa en que se puede escribir una relación entre la energía de un sistema y la densidad electrónica mediante objetos matemáticos denominados funcionales.

La forma de estos funcionales es esencialmente desconocida y se suelen proponer distintos funcionales con una mezcla de términos cinéticos, de correlación y de intercambio en distintas proporciones, adaptados a distintos sistemas. Estos métodos suelen tener un costo computacional comparable a los métodos de Hartree-Fock, sin embargo, suelen tener una mayor precisión en sus predicciones por la inclusión de términos de correlación electrónica, de los cuales carece el modelo de Hartree-Fock.

2.3 Teoría del Funcional de Densidad

2.3.1 Generalidades

La Teoría del Funcional de Densidad (*Density Functional Theory, DFT*) es un método computacional que se basa en los Teoremas de Hohenberg-Kohn, los cuales sostienen que se puede calcular la energía del estado basal de un sistema mediante el uso

de funcionales de densidad debido a que existe una relación única entre densidad electrónica y energía (Jensen, 2017).

El primero de los teoremas enuncia que el potencial externo es un funcional único de la densidad electrónica, dado que el potencial externo fija el hamiltoniano del sistema, pudiéndose decir que el estado fundamental de dicho sistema es un funcional único de la densidad electrónica (Koch & Holthausen, 2001). Este teorema tiene como consecuencia que no puede haber dos sistemas diferentes con la misma densidad electrónica en su estado fundamental.

El segundo de los teoremas hace uso del principio variacional y enuncia que el funcional de densidad entrega la energía del estado fundamental del sistema, y esta es la mínima energía si, y sólo si, la densidad electrónica utilizada para el cálculo es la densidad electrónica asociada al estado fundamental del sistema (Koch & Holthausen, 2001). Con el segundo teorema se terminan de establecer las bases que permitieron construir la teoría DFT moderna.

Una parte fundamental de la teoría DFT son –precisamente– los funcionales, los cuales se pueden entender como objetos matemáticos que producen números a partir de funciones. Por tanto, los funcionales de densidad producirían valores de energía a partir de funciones que dependan de la densidad electrónica. La forma analítica exacta de los funcionales de densidad es desconocida, por lo que se han propuesto distintos funcionales que son óptimos para describir sistemas en particular.

2.3.2 Desarrollo teórico

2.3.2.1 Expresión de energía. La teoría del funcional de densidad busca pasar de una mecánica de onda a una mecánica que dependa exclusivamente de la densidad electrónica. Históricamente, la primera intención de un método puramente basado en densidad electrónica fue la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) la cual describe bien los sistemas tipo “gas electrónico”, mas no a las moléculas debido a que es incapaz de predecir el enlace químico entre átomos (Jensen, 2017).

Una alternativa a esta primera aproximación es la ofrecida por Kohn y Sham, la cual retoma el uso de orbitales como parte de su desarrollo, pero a cambio gana -por un menor costo computacional- una exactitud comparable a los métodos basados

enteramente en mecánica de onda. La ecuación (1) corresponde a la energía de la teoría de Kohn-Sham, donde $T_S[\rho]$ es la energía traslacional de la molécula sin interacción electrónica, $E_{ne}[\rho]$ es la energía total de la interacción núcleos-electrones, $J[\rho]$ es la energía dada por la interacción coulombica de los electrones y $E_{XC}[\rho]$ es la energía dada por mecanismos de intercambio e interacción electrónica:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1)$$

Esta ecuación considera que cada una de las componentes de la energía predicha por la teoría son dependientes exclusivamente de la densidad electrónica, lo cual es congruente con el teorema de Hohenberg-Kohn. De los cuatro términos que componen la ecuación (1) de Kohn-Sham, el único que no tiene forma conocida es el de la energía de intercambio-correlación, $E_{xc}[\rho]$, ya que suele asociarse a las correcciones realizadas a la energía cinética, a la energía de correlación y de intercambio electrónico. La ecuación (2) corresponde a la expresión para la energía total del sistema (exacta), donde $T[\rho]$ es la energía traslacional de la molécula exacta y $E_{ee}[\rho]$ es la energía total de la interacción electrones-electrones exacta:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2)$$

Al igualar la expresión de energía predicha por la teoría DFT a la de la energía exacta, se deriva la expresión para el término de energía de intercambio (ecuación 3):

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3)$$

Al conocerse las expresiones para los funcionales de energía cinética, potencial electrón núcleo y potencial de repulsión electrón-electrón, el reto en el desarrollo de métodos DFT es proveer una expresión para el funcional de correlación-intercambio.

2.3.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham. El desarrollo para obtener las ecuaciones de campo auto consistente (SCF, por sus siglas en inglés) resolubles computacionalmente es muy similar al desarrollo para Hartree-Fock. El esquema es el siguiente (Jensen, 2017).

1. Usando el método de multiplicadores de Lagrange, hallar orbitales ortogonales que minimicen la energía del sistema.
2. Extraer las ecuaciones de autovalores, hallando así los operadores usados en la teoría.

Al final se obtienen las ecuaciones 4, 5 y 6, las cuales son utilizadas para llevar a cabo los cálculos computacionales correspondientes.

- (a) La ecuación de campo auto consistente (4), donde h_{KS} es el operador efectivo de un electrón, ϕ_i el i -ésimo orbital electrónico, λ_{ij} el ij -ésimo coeficiente de la optimización de Lagrange y N_{orb} el número total de orbitales electrónicos:

$$h_{KS}\phi_i = \sum_{j=1}^{N_{orb}} \lambda_{ij}\phi_j \quad (4)$$

- (b) El operador efectivo de un electrón (ecuación 5), donde $\frac{1}{2}\nabla^2$ es el operador de energía cinética y v_{eff} el potencial efectivo de un electrón:

$$h_{KS} = \frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \quad (5)$$

- (c) El potencial efectivo de un electrón (ecuación 6), donde V_{ne} es el operador potencial núcleo-electrón, $\rho(r')$ la función de densidad electrónica de los demás electrones, r la posición del electrón, r' la variable de posición de los demás electrones y V_{xc} el potencial de intercambio:

$$v_{eff}(r) = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(r) \quad (6)$$

- (d) Finalmente, el potencial de intercambio (ecuación 7), donde ϵ_{xc} es el funcional de la energía de intercambio dependiente de la densidad electrónica del electrón, $\delta\epsilon_{xc}/\delta\rho(r)$ la derivada del funcional de energía de intercambio respecto a la función de densidad electrónica del electrón:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \quad (7)$$

2.4 Estimación de propiedades macro de un sistema haciendo uso de cálculos computacionales

Si se requiere estimar propiedades termoquímicas, como la energía libre de Gibbs o la entalpía, es necesario poder estimar la energía térmica y entropía totales de un sistema (Ochterski, 2000):

- (a) La energía total del sistema, $E(T)$, depende de la temperatura como se indica en la ecuación (8), donde ε_0 es la energía electrónica basal, $U(T)$ es la energía interna dependiente de la temperatura, E_t es la energía traslacional, E_r es la energía rotacional, E_v es la energía vibracional y E_e es la energía térmica electrónica.

$$E(T) = \varepsilon_0 + U(T) = \varepsilon_0 + E_t + E_r + E_v + E_e \quad (8)$$

- (b) La entropía total del sistema es S_{tot} (ecuación 9), donde S_t es la entropía traslacional, S_r es la entropía rotacional, S_v es la entropía vibracional y S_e es la entropía electrónica.

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e \quad (9)$$

La teoría necesaria para estimar la energía y entropía totales de un gas ideal se basa en la termodinámica estadística. Asumiendo que los niveles electrónicos excitados son inaccesibles, la energía electrónica térmica es despreciable ($E_e \cong 0$) y contribuye poco a los valores de la energía interna térmica, $U(T)$, y de la energía total del sistema $E(T)$:

La energía traslacional se puede estimar usando la ecuación (10), donde R es la constante de los gases ideales y T la temperatura del sistema:

$$E_t = \frac{3}{2}RT \quad (10)$$

De la función de partición rotacional, se deduce la energía rotacional (ecuación 11) y tomando en cuenta una molécula poliatómica no lineal:

$$E_r = \frac{3}{2}RT \quad (11)$$

La energía vibracional a la temperatura T se puede estimar usando la ecuación (12), donde $\Theta_{v,\kappa}$ es la temperatura vibracional característica:

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,\kappa} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\Theta_{v,\kappa}/T} - 1} \right) \quad (12)$$

Finalmente, las distintas contribuciones de la ecuación de entropía (electrónica, rotacional, traslacional y vibracional) pueden calcularse a partir de las ecuaciones 13 a 16 que dependen de las funciones de partición correspondientes .

$$S_e = R \ln q_e \quad (13)$$

$$S_r = R \left(\ln(q_r) + \frac{3}{2} \right) \quad (14)$$

$$S_t = R \left(\ln(q_t) + 1 + \frac{3}{2} \right) \quad (15)$$

$$S_v = R \left(\ln q_v + T \left(\frac{\delta \ln q_v}{\delta T} \right)_v \right) \quad (16)$$

Donde S_e es la entropía electrónica, q_e es la función de partición electrónica, S_r es la entropía rotacional (se asume el caso de una molécula poliatómica no lineal), q_r es la función de partición rotacional, S_t es la entropía traslacional y q_t es la función de partición traslacional, S_v es la entropía vibracional y q_v es la función de partición vibracional.

Con estas expresiones, se pueden obtener correcciones aplicables a la energía total electrónica estimada por algún método computacional (Hartree-Fock, DFT, entre otros).

La entalpía corregida del sistema viene dada por la ecuación (17), donde N_A es el número de Avogadro.

$$H_{corr} = U(T) + \frac{RT}{N_A} \quad (17)$$

La energía libre de Gibbs corregida del sistema se determina mediante la ecuación (18):

$$G_{corr} = H_{corr} - TS_{tot} \quad (18)$$

Estas propiedades termodinámicas se pueden usar para estimar energías libres de reacción, a partir de las cuales se pueden estimar otras propiedades como constantes de velocidad de reacción, constantes de formación de complejos, entre otros, partiendo de la energía libre de Gibbs de cada una de las especies en la reacción (ecuación 19).

$$G = \varepsilon_0 + G_{corr} \quad (19)$$

2.5 Relaciones lineales de energía libre

De acuerdo con la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), las relaciones de lineales de energía libre se definen como las correlaciones lineales entre el logaritmo de una constante de equilibrio, o de velocidad de una serie de reacciones, y el logaritmo de una constante de equilibrio o de velocidad de otra serie de reacciones relacionadas.

Un ejemplo de estas relaciones de energía libre es la ecuación de Hammett (ecuación 20), la cual relaciona la reactividad de un grupo funcional de un derivado de benceno con la reactividad del mismo grupo funcional, pero en un derivado de benceno para o meta sustituido (IUPAC, 2019).

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma \quad (20)$$

donde k y k_0 son las constantes (de velocidad o de reacción) asociadas a la reactividad del grupo funcional Y en el derivado de benceno para o meta sustituido, y la reactividad de este mismo grupo funcional en el mismo derivado de benceno sin sustituciones, ρ es la constante de sensibilidad de reacción y σ es el parámetro de sustituyente.

Otro ejemplo de relación lineal de energía libre es la ecuación de Taft (ecuación 21), que es una modificación de la ecuación de Hammett, extendiendo su descripción tanto a efectos estéricos como de sustituyentes (IUPAC, 2019):

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho^* \cdot \sigma^* + \delta \cdot E_s \quad (21)$$

donde k y k_0 son las constantes de velocidad asociadas a la reactividad del grupo funcional Y en el derivado de benceno para o meta sustituido, y la reactividad de este mismo funcional en el mismo derivado de benceno sin sustituciones, ρ^* es la constante de sensibilidad de reacción, σ^* es el parámetro de sustituyente, δ la constante de sensibilidad de efectos estéricos y E_s el parámetro que mide los efectos estéricos.

Análogamente, se pueden usar relaciones lineales donde se correlacionen las energías libres de una reacción estimadas por un método computacional y las energías libres de esa misma reacción estimada experimentalmente. El uso de estas relaciones lineales permite predecir parámetros no estimados experimentalmente, tal como se evidencia en el presente trabajo.

2.6 Soporte sólido – Filtro gráfico

El filtro gráfico es un material que está compuesto por fibras de carbono con hibridación sp^2 . Tal y como su nombre indica, su estructura es esencialmente gráfica y se obtiene a través de un proceso similar que el carbono vítreo: con hilos poliméricos (usualmente de poliacrilonitrilo) se forma un tejido que luego pasa por un proceso de carbonización a través de un tratamiento térmico donde el filtro queda estabilizado y grafitizado (Minke et al., 2016).

Este tipo de filtro posee baja conductividad térmica, bajo calor específico, bajo coste y una gran porosidad, lo que lo dota de una gran área específica ($1500 \text{ m}^2/\text{g}$) (Coulon et al., 2001).

Otra propiedad interesante de los filtros gráficos es que, bajo ciertas condiciones, estos pueden ser modificados electroquímicamente, dotándolos de diversas propiedades adicionales, entre ellas la remoción de metales pesados.

Según Coulon et. al (2001) en su estudio, logran la modificación de fieltros gráfiticos con moléculas orgánicas aplicando un potencial en el que se generaron superficies como las mostradas en la Figura 3:

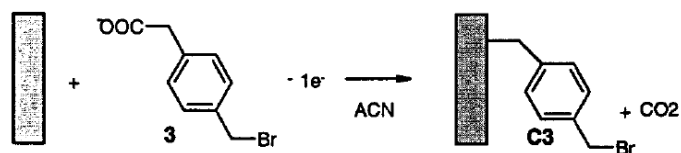


Figura 3. Reacción electroquímica sobre fieltro gráfitico.

La reacción que se lleva a cabo en esta investigación produce un fieltro modificado con concentraciones superficiales de $0,70 \text{ mol/cm}^2$ de residuo orgánico. Según señalan los autores, estas modificaciones tienen uso potencial en química combinatoria y en limpieza de efluentes si se modifica la superficie con agentes quelantes.

Tomando como ejemplo la Figura 3, el fieltro modificado es perfectamente susceptible a una reacción de sustitución nucleofílica debido a que posee un átomo de bromo terminal en su estructura. La reacción podría seguir por el mecanismo unimolecular debido a la posición bencílica del carbocatión incipiente o por mecanismo bimolecular. Si se hace reaccionar el fieltro modificado con 1,3-diamino-2-propanol en condiciones que se inhiba la capacidad nucleofílica de los grupos amino, se obtendría un producto como el mostrado en la Figura 2.

En la Figura 2 se puede apreciar que se obtiene un fieltro gráfitico funcionalizado con quelantes bidentados capaces de capturar cationes metálicos, como el Pb^{2+} . Un material de estas características poseería un bajo costo y capacidad potencial de adsorción de metales.

CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Generalidades

El esquema ejecutado para poder obtener los resultados de este trabajo es el siguiente:

1. Seleccionar una función de base apropiada,
2. Realizar una optimización geométrica al sistema de interés haciendo uso de DFT.
3. Verificar que la geometría obtenida corresponde a un mínimo real y no a un estado de transición mediante un análisis de frecuencias vibracionales.
4. Usar los resultados de energía libre de Gibbs de las distintas especies involucradas para hallar la constante de formación del complejo.

Las optimizaciones geométricas tienen como objetivo hallar la mejor geometría para un nivel de teoría, una base dada y, en el caso de DFT, un funcional dado.

El proceso consiste en calcular la energía fundamental del sistema para diferentes variaciones de la geometría inicial. Suele iniciarse con una geometría que implica posiciones de átomos y ángulos de enlace teórico y suele culminar con una geometría de mínima energía para el funcional y la base dadas.

La optimización geométrica debe llevarse a cabo en todas las especies involucradas en la estimación de la constante de formación:

- El ligando libre de metal
- El complejo metálico formado
- La molécula de agua
- El centro metálico

Para el caso del centro metálico, al ser un átomo, más que una optimización geométrica, aplica un cálculo de energía fundamental de un punto (también llamado “single point”).

Una vez se tengan las geometrías optimizadas de todas las especies involucradas, se verifica que estas sean un verdadero mínimo de energía y no un estado de transición. Esto se realiza mediante la estimación de los modos de vibración de dicha geometría (también llamados cálculos de frecuencia). Si las frecuencias de vibración estimadas son todas positivas, se verifica que la geometría es un verdadero punto mínimo; en caso de encontrarse un valor de frecuencia negativo, la geometría obtenida corresponde a un estado de transición y debe repetirse el proceso de optimización.

Para el desarrollo de los cálculos se utilizó el software de química computacional Gaussian16 Revision B.01.

3.2 Supuestos

Con el objetivo de predecir la constante de equilibrio experimental de un sistema metal-ligando a partir de la constante de equilibrio teórica obtenida mediante cálculos computacionales, se consideraron los siguientes supuestos:

- Para la reacción de acomplejamiento del metal, existe una correlación lineal entre el cambio de la energía libre de Gibbs calculado y el experimental.
- Se consideran las especies hexaaco como las dominantes para los metales libres en solución, atendiendo a lo planteado por Cotton y Wilkinson (1999)
- El arreglo de la primera esfera de solvatación es octaédrico para todos los metales. Para el plomo, este arreglo también es octaédrico pero distorsionado (Pye & Gunasekara, 2022).
- El número de coordinación de los metales se mantiene constante y se considera una estructura octaédrica. Para el caso de los complejos de plomo, se considera una estructura también octaédrica pero distorsionada.
- El 1,3-diamino-2-propanol se coordina con el metal mediante los grupos amino.

3.3 Nivel de teoría y esquema de cálculo

Para el presente estudio se consideró el uso de la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) junto con el funcional global híbrido de Minnesota (M06). Este funcional es de baja carga computacional, útil tanto para aplicaciones en química de coordinación (Zhao & Truhlar, 2007) y termoquímica de metales de transición (Zhao & Truhlar, 2008). Para el cálculo del cambio de la energía libre de Gibbs se empleó el siguiente esquema de cálculo:

1. Optimización geométrica de i) ligandos, ii) molécula de agua, iii) metales solvatados con seis moléculas de agua, iv) metales acomplejados con los ligandos.
2. Cálculo de frecuencias de i) ligandos, ii) molécula de agua, iii) metales solvatados con seis moléculas de agua, iv) metales acomplejados con los ligandos.
3. Análisis de frecuencias: se verifica que las frecuencias obtenidas sean todas positivas.
4. Cálculo del cambio de energía libre de Gibbs de acomplejamiento: se toman las energías libres de Gibbs del archivo de resultados de frecuencia de cada molécula y se aplica la Ley de Hess según corresponda.

3.4 Base

Para todos los cálculos se utilizó la base DEF2-SVP debido a su capacidad para describir moléculas orgánicas y también porque cuentan con pseudo-potenciales, especialmente útiles para los cálculos que involucran metales del período 5 en adelante (Weigend & Ahlrichs, 2005).

Si bien es cierto que la base DEF2-SVP es una de las más pequeñas de esta familia, siendo, por ejemplo, la base DEF2-TZVP una base más extensa cuyo uso podría arrojar resultados más ajustados a los valores experimentales, se decidió emplear la base debido a los siguientes criterios:

1. Investigaciones previas: en su trabajo, Hancock y Bartolotti (2004) hicieron uso de una base “double numerical plus polarization functions” (DNP), la cual es una base numérica con la cual los autores obtienen resultados que le permiten establecer relaciones lineales de energía libre del tipo que se buscaron en el presente trabajo. La base DEF2-SVP es ligeramente más grande que la base DNP usada, por lo que se esperó que pudiera brindar resultados iguales o mejores que los obtenidos con la DNP.

2. Costo beneficio: la base DEF2-SVP tiene la capacidad de manejar potenciales efectivos de núcleo (ECP, por sus siglas en inglés), lo que le permite trabajar con metales pesados, como los que se trabajan en el presente estudio. Aunado a esto, la DEF2-SVP no tiene un costo computacional tan elevado como podrían tenerlo otras bases de su familia.
3. Alcance del estudio: si bien una base como la DEF2-TZVP podría ser adecuada para obtener resultados individuales más exactos, el alcance del estudio está referenciado al establecimiento de relaciones lineales de energía libre lo cual, de acuerdo con visto en investigaciones pasadas (Hancock & Bartolotti, 2004) puede lograrse con bases relativamente pequeñas.

3.5 Metales y ligandos

En el presente estudio se consideraron los siguientes metales y ligandos:

- Metales: Fe, Co, Cd, Ni, Cu, Zn y Pb, en estado de oxidación 2+.
- Ligandos: 1,3-diamino-2-propanol, etilendiamina y agua.
- Multiplicidad: Los complejos se trabajaron en sus versiones de alto espín. La etilendiamina es un ligando de campo intermedio-fuerte que, para el caso de metales estados de oxidación bajos, suele formar complejos de alto espín (Cortes-Llamas et al., 2022). Al coordinarse también mediante residuos amino, se espera que el 1,3-diamino-2-propanol se comporte de la misma manera. La multiplicidad empleada para los metales fue la siguiente: Cd singlete, Co cuadruplete, Cu doblete, Fe quintuplete, Ni triplete, Pb singlete y Zn singlete.

3.6 Modelo de solvatación

Los cálculos llevados a cabo no consideran modelos de solvatación. No se consideraron estos modelos ya que el objetivo de la investigación está orientado a la realización de relaciones lineales de energía libre, no de la determinación de valores exactos de energías libres. Sin perjuicio de ello, sería recomendable el uso de modelos de solvatación en futuras investigaciones donde se busque trabajar con distintos solventes y/o se busque mejorar los parámetros de las relaciones lineales de energía libre; esto último debería ir acompañado de una selección de bases más grandes y de otros funcionales como el M06-L o sus revisiones, al estar mejor optimizados para el sistema de estudio.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Optimización geométrica y obtención de densidades electrónicas

Se llevaron a cabo las optimizaciones geométricas de las especies hexaacuo y complejadas con etilendiamina y 1,3-diamino-2-propanol, acorde con lo descrito en el Capítulo III de la presente investigación, obteniéndose las distancias de enlace y ángulos de enlace que minimizan la energía de cada molécula. Asimismo, se verificó que estas estructuras de mínima energía no correspondiesen a una estructura de transición mediante el análisis de frecuencia de vibración, confirmando que en ninguna de ellas existen frecuencias imaginarias. Las figuras de las estructuras finales calculadas se encuentran en el Anexo 1.

4.1.1 Complejos de etilendiamina

Las geometrías obtenidas para los complejos con etilendiamina y agua se corresponden a geometrías octaédricas, tal como es de esperarse de acuerdo con la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de Valencia (TRPEV). En las Tablas 1 y 2 muestran los ángulos y distancias de enlace obtenidos. Para todos los complejos, las etiquetas de los átomos son las que se pueden visualizar en la Figura 4, donde el centro metálico tiene la etiqueta número 1, siguiendo en orden correlativo por los átomos en el plano y finalizando las últimas etiquetas con los átomos del eje de perspectiva axial.

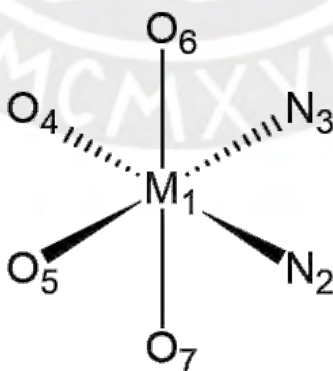


Figura 4. Etiquetas asociadas a los átomos de los complejos.

Tabla 1. Distancias de enlace de los complejos de etilendiamina.

Enlace	Distancias de enlace por metal (Å)						
	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
M-N(2)	2.3307	2.1189	2.0222	2.1659	2.0756	2.5555	2.1176
M-N(3)	2.3272	2.1441	2.0402	2.1918	2.0824	2.4868	2.1132
M-O(4)	2.3355	2.1566	2.0411	2.1435	2.1011	2.6692	2.1556
M-O(5)	2.3243	2.1577	2.0672	2.1967	2.1106	3.0359	2.1300
M-O(6)	2.3539	2.1025	2.3036	2.1594	2.1113	2.6557	2.1642
M-O(7)	2.3658	2.1021	2.3055	2.1594	2.1130	2.5038	2.1650

Tabla 2. Ángulos de enlace de los complejos de etilendiamina.

Ángulo	Ángulos de enlace por metal (grados sexagesimales)						
	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
N(2)-M-N(3)	78.3	82.9	84.8	81.5	84.3	69.8	84.2
N(2)-M-O(4)	176.4	179.4	179.0	179.5	178.3	138.6	178.8
N(2)-M-O(5)	103.4	97.5	94.4	95.4	96.1	82.7	99.0
N(2)-M-O(6)	98.1	94.2	93.5	94.7	93.7	79.4	96.5
N(2)-M-O(7)	94.3	93.2	94.0	93.6	92.9	80.0	94.7
N(3)-M-O(4)	95.5	98.6	96.2	99.0	97.3	73.1	95.8
N(3)-M-O(5)	177.6	179.3	179.2	176.6	179.4	133.9	176.8
N(3)-M-O(6)	97.6	94.1	93.8	94.2	93.7	78.2	94.7
N(3)-M-O(7)	93.7	94.1	93.3	94.4	94.1	82.0	95.2
O(4)-M-O(5)	79.7	80.9	84.6	84.1	82.3	111.8	81.1
O(4)-M-O(6)	83.9	86.2	86.6	85.2	86.7	110.3	84.6
O(4)-M-O(7)	84.2	86.2	85.8	86.5	86.6	77.4	84.2
O(5)-M-O(6)	83.9	86.4	86.1	87.5	86.7	133.1	84.4
O(5)-M-O(7)	84.5	85.4	86.9	84.3	85.4	56.6	85.1
O(6)-M-O(7)	164.6	169.6	170.2	168.8	170.2	155.3	165.7

En la Tabla 1 se puede evidenciar que los complejos de Cd, Co, Fe y Zn son los más simétricos al presentar distancias de enlace relativamente homogéneas entre sí. Para el caso de Ni, se observa que los enlaces de los grupos amino del ligando son más cortos en comparación a los enlaces con los oxígenos de los grupos acuo. En Cu se observa que este presenta distancia de enlace alargadas para los oxígenos de perspectiva axial, lo cual es esperable debido a la distorsión de Jahn-Teller. Finalmente, se observa que para el Pb se tienen distorsiones importantes tanto en sus distancias de enlace como en sus ángulos, y eso se debe a que, si bien se espera que la geometría sea octaédrica, el Pb cuenta con un par de electrones libre que ejerce un efecto de repulsión sobre los grupos de la molécula, siendo la causa de la distorsión observada.

Analizando los ángulos de la tabla 2, se observa que la presencia del ligando etilendiamina empuja a los ligandos acuo, resultando en la expansión de los ángulos de los ligandos acuo respecto al ligando etilendiamina y la contracción de los ángulos entre los ligandos acuo.

4.1.2 Complejos de 1,3-diamino-2-propanol

Las geometrías obtenidas para los complejos con 1,3-diamino-2-propanol y agua corresponden también a geometrías octaédricas. En las tablas 3 y 4 muestran las distancias y los ángulos de enlace obtenidos. Para todos los complejos, las etiquetas de los átomos siguen las mismas de la Figura 4.

Tabla 3. Distancias de enlace de los complejos de 1,3-diamino-2-propanol.

Enlace	Distancias de enlace por metal (Å)						
	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
M-N(2)	2.3109	2.1054	2.0106	2.1486	2.0632	2.5320	2.0957
M-N(3)	2.2988	2.1213	2.0285	2.1603	2.0645	2.4656	2.0844
M-O(4)	2.3595	2.1749	2.0643	2.1570	2.1234	2.7265	2.1891
M-O(5)	2.3387	2.1796	2.0948	2.2279	2.1282	3.0625	2.1589
M-O(6)	2.3691	2.0989	2.3479	2.1576	2.1086	2.6512	2.1571
M-O(7)	2.3573	2.1110	2.2906	2.1750	2.1230	2.5181	2.1777

Tabla 4. Ángulos de enlace de los complejos de 1,3-diamino-2-propanol.

Ángulo	Ángulos de enlace por metal (grados sexagesimales)						
	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
N(2)-M-N(3)	88.0	90.3	91.1	91.5	91.2	76.1	93.1
N(2)-M-O(4)	175.1	176.0	175.4	175.0	175.8	144.4	173.7
N(2)-M-O(5)	95.7	94.3	92.6	92.6	94.2	77.0	94.7
N(2)-M-O(6)	98.4	95.5	93.7	95.7	96.1	82.5	96.6
N(2)-M-O(7)	97.4	94.4	97.5	93.5	92.1	79.1	95.7
N(3)-M-O(4)	96.8	93.7	93.3	93.3	93.0	70.6	93.1
N(3)-M-O(5)	174.9	175.1	175.4	175.7	174.4	131.0	172.2
N(3)-M-O(6)	94.9	95.8	92.3	95.5	95.3	81.5	96.1
N(3)-M-O(7)	98.7	94.0	97.5	94.3	93.9	79.0	95.6
O(4)-M-O(5)	79.5	81.7	83.0	82.5	81.5	116.6	79.1
O(4)-M-O(6)	82.4	84.5	84.5	85.1	83.9	104.2	83.8
O(4)-M-O(7)	80.8	85.0	83.6	84.8	87.3	82.6	82.6
O(5)-M-O(6)	81.2	85.2	84.8	85.3	85.5	133.8	83.5
O(5)-M-O(7)	84.2	84.3	84.7	84.3	84.7	56.2	83.2
O(6)-M-O(7)	159.5	166.0	165.0	166.4	167.6	155.8	162.5

En la tabla 4 se puede evidenciar una tendencia similar que para el caso de la etilendiamina para con los centros metálicos Cd, Co y Fe, siendo estos los más simétricos al presentar distancias de enlace relativamente homogéneas entre sí. Para el caso de Ni y Zn, se observa que los enlaces de los grupos amino del ligando son más cortos en comparación a los enlaces con los oxígenos de los grupos acuo. Igual que para el caso de la etilendiamina, en Cu se observan elongaciones características de la distorsión de Jahn-Teller. Finalmente, se observa para el Pb el mismo efecto que se observa en la etilendiamina, donde su par libre de electrones distorsiona la geometría al ejercer una acción repulsiva sobre los grupos de la molécula.

Al igual que en el caso de la etilendiamina, el ligando 1,3-diamino-2-propanol empuja a los ligandos acuo produciendo distorsiones en los ángulos de enlace.

Como apreciación final, se observa que los enlaces nitrógeno-metal de la etilendiamina son, aproximadamente, un 1% más largos que los enlaces con 1,3-diamino-2-propanol, siendo también los ángulos de enlace más cerrados. Esto puede deberse al tipo de anillo que se forma, siendo el de la etilendiamina más tenso por ser un anillo de 5 miembros, en contraposición al anillo formado con el 1,3-diamino-2-propanol que es de 6 miembros.

4.1.2 Relación entre la densidad electrónica y la energía libre de Gibbs

Para las estructuras optimizadas se estimaron las densidades electrónicas de Mulliken (Tablas 5 y 6) de los átomos de nitrógeno de los ligandos y se correlacionó con las energías libres de Gibbs calculadas para las reacciones de complejamiento correspondientes a cada uno de los complejos, tal y como se puede visualizar en las Figuras 5 y 6.

Tabla 5. Densidad electrónica y energía libre de Gibbs calculadas para los complejos con etilendiamina.

Metal	$-\delta$ electrónica átomos N (AU)	$-\Delta G$ calculado (kcal/mol)
Cu	0.556	31.32
Ni	0.628	23.91
Co	0.658	21.46
Zn	0.665	21.31
Cd	0.692	20.78
Fe	0.697	18.46
Pb	0.680	17.36

Tabla 6. Densidad electrónica y energía libre de Gibbs calculadas para los complejos con 1,3-diamino-2-propanol.

Metal	$-\delta$ electrónica átomos N (AU)	$-\Delta G$ calculado (kcal/mol)
Cu	0.533	27.36
Ni	0.609	18.55
Co	0.641	16.30
Zn	0.656	15.66
Cd	0.680	13.45
Fe	0.680	12.95
Pb	0.690	8.72

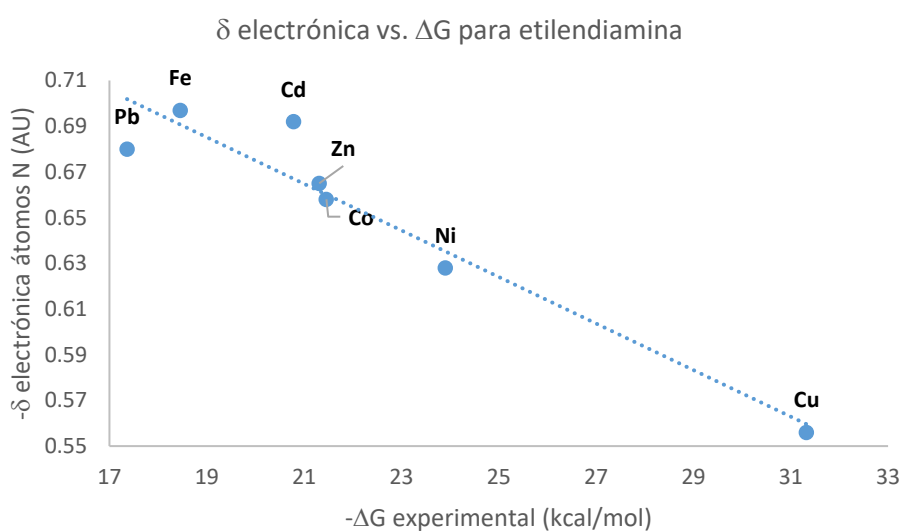


Figura 5. Gráfico de correlación de densidad electrónica de átomos de nitrógeno vs energía libre de Gibbs calculada para complejos con etilendiamina.

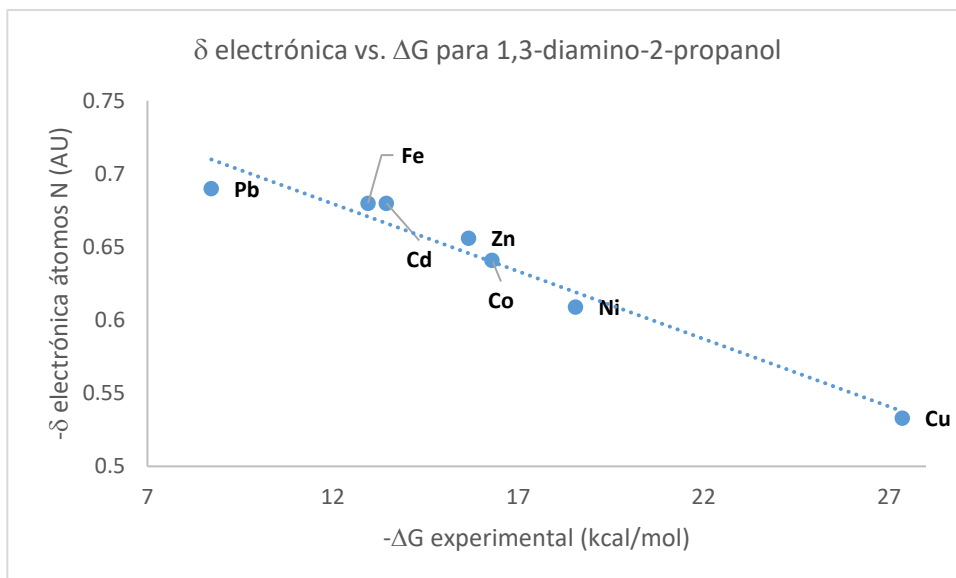


Figura 6. Gráfico de correlación de densidad electrónica de átomos de nitrógeno vs energía libre de Gibbs calculada para complejos con 1,3-diamino-2-propanol.

Las tendencias obtenidas reflejan que, para ambas familias de complejos, a un menor módulo en la densidad electrónica de los átomos de nitrógeno, mayor es el módulo del cambio de energía libre de Gibbs, indicando una estabilidad superior en los complejos con densidades electrónicas bajas en los dientes del ligando, en detrimento de aquellos que poseen densidades electrónicas más elevadas. Este resultado también podría reflejar el carácter covalente del enlace ligando-metal, considerando como más covalentes aquellos enlaces en complejos con menor densidad electrónica concentrada en los dientes del ligando, lo cual es congruente con la idea de mayor estabilidad descrita líneas atrás.

4.2 Validación

Como primer paso hacia las relaciones lineales de energía libre, se validó que fuera posible correlacionar las energías libres de Gibbs de reacción calculadas con las obtenidas experimentalmente. Para ello se realizaron los siguientes pasos:

1. Se aplicó el modelo computacional descrito en el apartado experimental del presente trabajo para obtener las energías libres de Gibbs de reacción para el acomplejamiento de Cu, Co, Fe, Zn, Cd, Ni y Pb (en estado de oxidación 2+) con etilendiamina en medio acuoso.

- Se realizó una regresión lineal entre el conjunto de las energías libres de Gibbs de reacción calculadas con el modelo computacional y el conjunto de energías libres de Gibbs de reacción obtenidas experimentalmente.

Se correlacionaron las energías libres de Gibbs de reacción (calculadas y experimentales) de los metales con geometría octaédrica regular (Cu, Co, Fe, Zn, Cd y Ni); no se consideró el Pb en esta primera correlación dado que su geometría es octaédrica distorsionada y afecta el ajuste de correlación, tal como se puede ver en la Figura 7. La correlación realizada se ubicó en un 99,7%, con una pendiente de 1,46 y un intercepto de 9,72 (Figura 7 y Tabla 7). Con estos resultados se puede asumir con seguridad que los resultados obtenidos por el modelo computacional se correlacionan linealmente con los resultados experimentales de esta reacción de acomplejamiento en particular.

Tabla 7. Valores termoquímicos obtenidos para las reacciones de acomplejamiento de los metales con etilendiamina.

Metal	logK experimental	-ΔG experimental (kcal/mol)	-ΔG calculado (kcal/mol)	Referencias logK experimental
Cu ²⁺	10.74	14.65	31.32	a
Ni ²⁺	7.31	9.97	23.91	a
Co ²⁺	5.96	8.13	21.46	b
Zn ²⁺	5.87	7.91	21.31	b
Cd ²⁺	5.40	7.37	20.78	b
Fe ²⁺	4.34	5.92	18.46	b
Pb ²⁺	5.04	6.88	17.36	a

Nota. Las referencias asociadas a los valores de logK son las siguientes: a) Martell, A. y Smith, R. (1989). Critical Stability Constants Second Supplement. Springer; b) Martell, A. y Smith, R. (1975). Critical Stability Constants Volume2: Amines. Springer

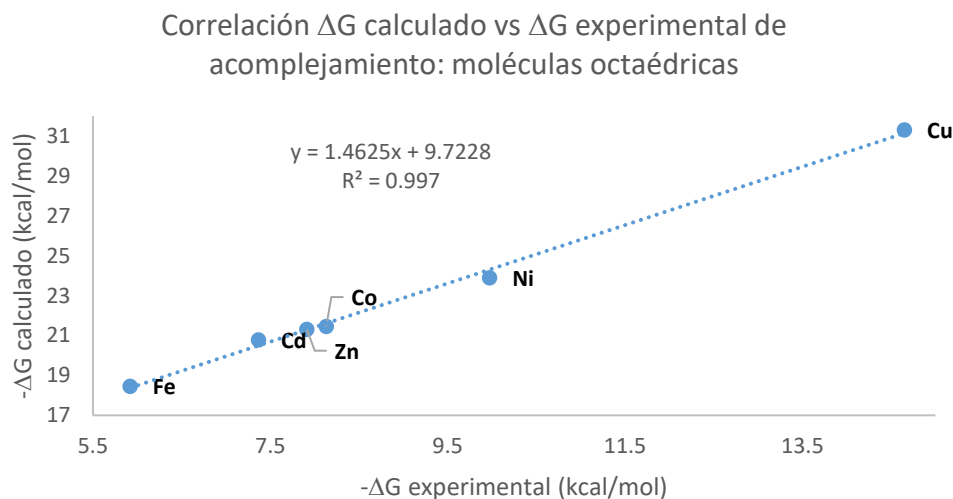


Figura 7. Gráfico de correlación de energía libre de Gibbs calculada y experimental para la reacción de complejamiento de los metales y etilendiamina (excluyendo plomo).

Haciendo uso de un modelo computacional ideal, la pendiente debería aproximarse a 1 y el intercepto a 0. Estas desviaciones de la idealidad pueden deberse a procesos de solvatación que no se están tomando en cuenta en el modelo planteado (Hancock & Bartolotti, 2004).

Asimismo, es importante hacer notar que los resultados experimentales contra los que se valida se basan en la predominancia de los ligandos hexaacuo en la solvatación de los metales. Dependiendo del pH del medio, se podrían tener diferentes situaciones que afectan al modelo:

i) a pH básico se tiene una mayor proporción de ligandos oxo, por lo que la solvatación de los metales sería diferente al incorporar estos ligandos en su primera esfera de solvatación, impactando en la pendiente de la relación de energía libre (Cotton & Wilkinson, 1999) y;

ii) a pH ácido se tendría una mayor proporción de iones hidronio, los cuales afectarían a la segunda esfera de solvatación (no modelada), impactando también en la pendiente de la relación de energía libre.

Adicionalmente, se realizó otra regresión lineal incluyendo los valores para Pb, el cual presenta una geometría octaédrica distorsionada, obteniéndose una correlación de 96,1%, una pendiente de 1,55 y un intercepto de 8,62 (Figura 8). La pérdida de correlación puede deberse a la diferencia en la geometría que ostentan los complejos de plomo, cuyos

efectos de solvatación fuera del modelo podrían ser diferentes a los presentes en complejos octaédricos con poca distorsión.

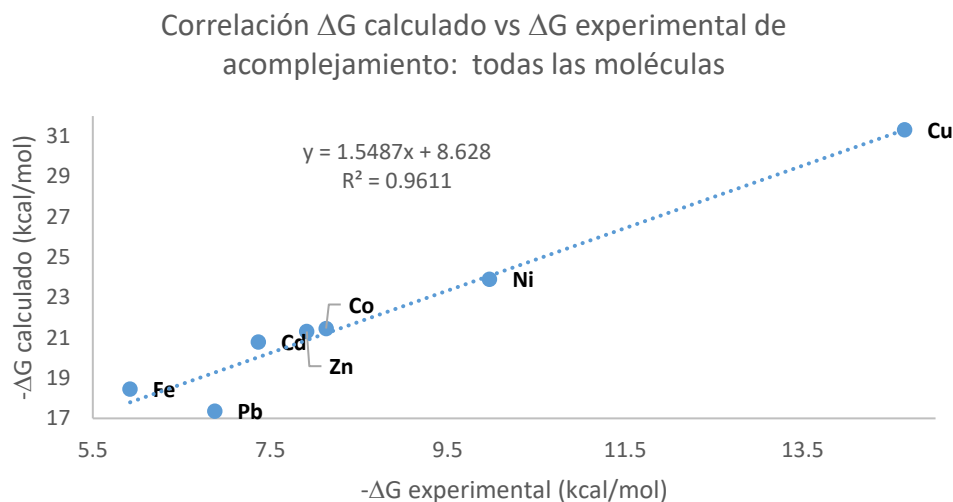


Figura 8. Gráfico de correlación de energía libre de Gibbs calculada y experimental para la reacción de acomplejamiento de los metales y etilendiamina (incluyendo plomo).

Con base en los resultados, se concluyó que es válido suponer que las energías libres de Gibbs de reacción obtenidas con el modelo computacional se relacionan linealmente con las obtenidas experimentalmente, y el modelo de regresión lineal resultante podría ser utilizado para predecir cambios de energía libre de Gibbs experimentales a partir de su contraparte calculada. Cabe destacar que, para predecir valores más cercanos a los experimentales, es necesario que las moléculas “de calibración” presenten la misma geometría que las moléculas “a predecir”.

4.3 Calibración

Después de validar el método computacional, se procedió a realizar una calibración con datos experimentales de energías libres de Gibbs de la reacción de acomplejamiento con 1,3-diamino-2-propanol en medio acuoso usando el mismo esquema que en la etapa de validación.

Para la calibración se usaron las reacciones de acomplejamiento de Cu, Co, Zn y Ni, obteniéndose una correlación de 97,4%, una pendiente de 1,51 y un intercepto de 7,21 (Figura 9 y Tabla 8). La correlación obtenida es menor que en la validación. Sin embargo,

esto podría explicarse -al igual que las desviaciones de la pendiente y del intercepto- por los mecanismos de solvatación que no se toman en cuenta dentro del modelo computacional: la molécula de 1,3-diamino-2-propanol contiene un grupo alcohol, el cual puede tener influencias diferentes en la esfera de solvatación, dependiendo del metal al cual esté acomplejado el ligando, provocando así desviaciones más acusadas que en el caso de la etilendiamina, que no posee estos grupos alcohol.

Tabla 8. Valores termoquímicos obtenidos para las reacciones de acomplejamiento de los metales con 1,3-diamino-2-propanol.

Metal	logK experimental	-ΔG experimental (kcal/mol)	-ΔG calculado (kcal/mol)	Referencias logK experimental
Cu ²⁺	9.70	13.23	27.36	a
Ni ²⁺	5.64	7.69	18.55	a
Co ²⁺	3.90	5.32	16.30	a
Zn ²⁺	4.60	6.27	15.66	a

Nota. La referencia asociada a los valores de logK número de coordinación 2 es la siguiente: a) Martell, A. y Smith, R. (1975). Critical Stability Constants Volume2: Amines. Springer

Calibración del modelo computacional para el ligando 1,3-diamino-2-propanol

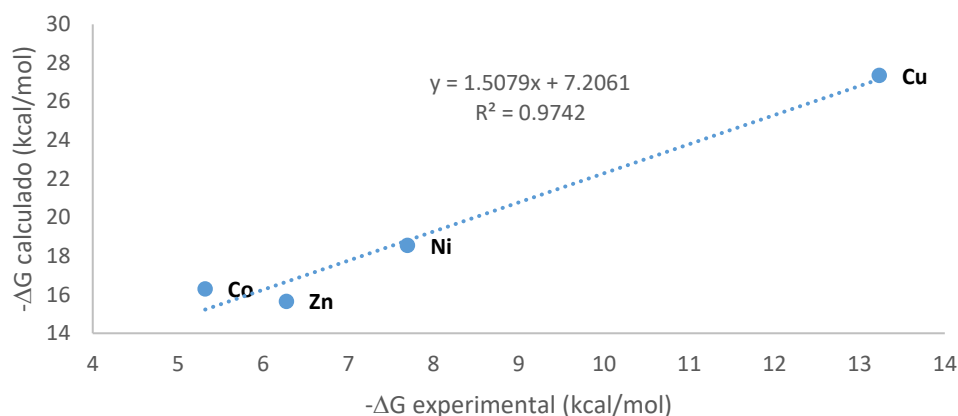


Figura 9. Gráfico de correlación de energía libre de Gibbs calculada y experimental para la reacción de acomplejamiento de los metales y 1,3-diamino-2-propanol.

4.4 Predicción de constantes de equilibrio, cálculo de capacidad de remoción del 1,3-diamino-2-propanol y consideraciones sobre la relación lineal de energía libre en soportes sólidos

Haciendo uso de la calibración de la sección anterior, se estimaron los valores de energía libre de Gibbs para la reacción de acomplejamiento para Fe, Cd y Pb mediante 1,3-diamino-2-propanol, y a partir de estos se calculó la constante de formación de los complejos correspondientes (Tabla 9). El $-\Delta G$ experimental predicho corresponde al cambio de energía libre de Gibbs obtenido a partir de la calibración de la sección anterior, calculado con $-\Delta G$ calculado. El $-\Delta G$ calculado corresponde al cambio de energía libre de Gibbs obtenido a partir de los cálculos con DFT.

Tabla 9. Valores termoquímicos calculados para las reacciones de acomplejamiento de Fe^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} con 1,3-diamino-2-propanol.

Metal	$-\Delta G$ calculado (kcal/mol)	$-\Delta G$ experimental predicho (kcal/mol)	logK predicho
Cd^{2+}	13.45	4.14	3.03
Fe^{2+}	12.95	3.81	2.79
Pb^{2+}	8.72	1.01	0.74

De los resultados obtenidos, se observa que los complejos de Fe y Cd tendrían una constante estabilidad moderada al ser mayores a 100, en detrimento del Pb que tendría una constante de estabilidad baja, al ser esta menor a 100. Es importante considerar que el valor calculado para el Pb en la sección de validación es menor a lo que se espera según la tendencia obtenida (Figura 8), pudiéndose afirmar que los cálculos realizados para Pb se encuentran sesgados negativamente, por lo que se esperaría que los valores reales sean mayores a los predichos. Sin perjuicio de lo mencionado, la eficacia de remoción del Pb, Cd y Fe también podría verse afectada en presencia de Cu o Ni ya que estos poseen constantes más elevadas.

Ahora, para analizar la capacidad de remoción de Pb, Cd y Fe que tendría el 1,3-diamino-2-propanol, se estimó la cantidad de Pb, Cd y Fe adsorbida por un fieltro graffítico de 10 cm x 10 cm modificado con 1,3-diamino-2-propanol, de una muestra sintética de 1 L de agua con una contaminación inicial de 200 ppm de Pb, 200 ppm de Cd y 200 ppm de Fe; un filtro de estas características podría llegar a tener una concentración superficial de ligando de 1.71 mol/cm^2 , de acuerdo con una investigación en la que

exploraron la modificación electroquímica de este material con moléculas orgánicas (Coulon et al., 2001).

Para realizar esta estimación, se plantean las ecuaciones (22, 23 y 24) de los tres equilibrios que estarían presentes, donde k_{Pb} , k_{Cd} y k_{Fe} son las constantes de equilibrio, $[PbL]$, $[CdL]$ y $[FeL]$ son las concentraciones en equilibrio de los metales acomplejados, $[Pb^{2+}]$, $[Cd^{2+}]$ y $[Fe^{2+}]$ son las concentraciones en equilibrio de los metales libres disueltos y $[L]$ es la concentración en equilibrio de los sitios activos que permanecen sin ocupar.

$$k_{Pb} = \frac{[PbL]}{[Pb^{2+}][L]} \quad (22)$$

$$k_{Cd} = \frac{[CdL]}{[Cd^{2+}][L]} \quad (23)$$

$$k_{Fe} = \frac{[FeL]}{[Fe^{2+}][L]} \quad (24)$$

En este caso se formaría un equilibrio donde los metales libres compiten por los sitios activos en el filtro. Al no existir metales adsorbidos en el filtro, los balances de masa estarían de acuerdo con las ecuaciones 25, 26, 27 y 28, donde C_{Pb} , C_{Cd} , C_{Fe} y L_0 son las concentraciones iniciales de los metales y los sitios activos, respectivamente. La concentración inicial de los sitios activos se calcula a partir del producto de la concentración superficial del ligando (1.71 mol/cm^2) y el área del filtro (100 cm^2). Finalmente, para obtener la concentración de los sitios activos, se divide la cantidad de materia de ligando obtenida entre el volumen en el cual se encuentra sumergido el filtro, que es de 1 L.

$$C_{Pb} = [PbL] + [Pb^{2+}] \quad (25)$$

$$C_{Cd} = [CdL] + [Cd^{2+}] \quad (26)$$

$$C_{Fe} = [FeL] + [Fe^{2+}] \quad (27)$$

$$L_0 = [L] + [PbL] + [CdL] + [FeL] \quad (28)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (de la 22 a la 28) se obtienen los valores que se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores máximos de plomo, hierro y cadmio según la especificación ECA de agua superficial para producción de agua potable subcategoría A1.

Metal	Inicial (mg/L)	Inicial (mol/L)	[ML] (mol/L)	[M] (mg/L)	Porcentaje removido (%)
Plomo	200	0.0009653	0.0009642	199.79	99.89%
Cadmio	200	0.0017792	0.0017792	200.00	100.00%
Hierro	200	0.0035813	0.0035813	200.00	100.00%

Como se muestra en la Tabla 10 se tendría una reducción de las concentraciones de metales a valores por debajo de los más estrictos establecidos por los estándares de calidad ambiental (ECA) de agua superficial para producción de agua potable subcategoría A1 (Tabla 11) para Cd y Fe; en el caso de Pb, se requeriría un ciclo adicional para poder remover el remanente de 0.21 ppm y para poder cumplir con el estándar ECA. Si bien en este ejemplo se requieren dos ciclos para remover al 100% todos los metales, en matrices ambientales los metales se encuentran en una concentración uno o dos órdenes de magnitud por debajo de los del ejemplo (Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental, 2022). Por otra parte, una matriz ambiental puede presentar más especies que podrían reaccionar con el filtro por lo que la eficacia de este podría variar.

Tomando los resultados de la estimación realizada, se puede concluir que el 1,3-diamino-2-propanol sería una molécula útil para remover estos metales en aguas.

Tabla 11. Valores máximos de plomo, hierro y cadmio según la especificación ECA de agua superficial para producción de agua potable subcategoría A1.

Metal	Valor ECA en aguas tipo A1 (mg/L)
Plomo	0.01
Cadmio	0.003
Hierro	0.3

Nota. Elaboración propia a partir del D.S. N° 004-2017-MINAM.

Como consideración adicional, se debe tomar en cuenta que el cálculo realizado se encuentra sujeto a que los parámetros de la relación lineal de energía libre obtenida para los complejos de 1,3-diamino-2 propanol sean iguales que para el caso de que esta molécula se encuentre anclada a un soporte de fieltro grafítico. Esto último es un supuesto, ya que se conoce que estos parámetros están sujetos a procesos de solvatación no considerados en los cálculos (Hancock & Bartolotti, 2004). Como se mencionó en la sección 4.1 del presente trabajo, las constantes de equilibrio obtenidas dependerán del valor del pH del medio, donde un pH básico promovería el aumento en la población de ligandos oxo, lo que presumiblemente modificaría la primera esfera de solvatación, incluso propiciando la precipitación de algunos de los metales; por otro lado, a pH ácido se tendría una mayor población de iones hidronio, los cuales afectarían a la segunda capa de solvatación. Adicionalmente, un pH ácido podría afectar también a los ligandos mediante la protonación de los grupos amino, lo cual presumiblemente repercutiría manera negativa en la eficacia de remoción de metales del fieltro modificado.

Sería pertinente realizar investigaciones posteriores que exploren la diferencia entre la relación lineal de energía libre obtenida para el caso de esta investigación y el caso de muchas moléculas de 1,3-diamino-2-propanol ancladas a un fieltro grafítico a distintos pH.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

Se logró obtener estructuras optimizadas para todas las moléculas del estudio haciendo uso del funcional DFT-M06 y una base DEF2-SVP.

Se estimaron computacionalmente los valores de cambio de energía libre de Gibbs de formación de complejos de etilendiamina y complejos de 1,3-diamino-2-propanol, coordinados con los metales del estudio.

De acuerdo con el objetivo planteado en la investigación, se logró verificar el modelo computacional planteado mediante la comparación de los valores estimados computacionalmente de energías libres de Gibbs de los complejos de etilendiamina versus sus valores medidos experimentalmente.

Mediante el uso de una correlación entre los valores de cambio de energía libre de Gibbs de formación, calculados y medidos experimentalmente para los complejos de 1,3-diamino-2-propanol para Cu, Co, Zn y Ni, pudo aproximarse la energía libre de Gibbs de formación de los complejos con Cd, Fe y Pb.

Se pudieron estimar las constantes de formación de los complejos de 1,3-diamino-2-propanol con Cd, Fe y Pb, y mostrar teóricamente que el 1,3-diamino-2-propanol es una molécula capaz de remover significativamente estos metales en agua, siempre y cuando no se encuentren presentes otros metales con constantes de complejación más altos en concentraciones elevadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bianchini, F. y Grassi, L. (2018). *Estudios en Poblaciones Afectadas por Metales Pesados en Pasco*. Source. <https://bvs.minsa.gob.pe/local/MINSA/4957.pdf>

Bruice, P. Y. (2004). *Organic chemistry*. Prentice Hall.

Cortes-Llamas, S. A., Velázquez-López, J. M., Rangel-Salas, I. I., López-Reyes, M. E., Rosas-Sánchez, A., Lozada-Rodríguez, L., De Jesús Soltero-Reynoso, G., & Gallegos-Castillo, S. (2022). High- or low-spin complex? A guide to facilitate the selection in Ligand Field Theory. *Educación Química*, 33(1), 41. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2022.1.78867>

Cotton, F., Wilkinson, G. (6ta ed.) (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley.

Coulon, E., Pinson, J., Bourzat, J., Commerçon, A., & Pulicani, J. P. (2001). Electrochemical Attachment of Organic Groups to Carbon Felt Surfaces. *Langmuir*, 17(22), 7102-7106. <https://doi.org/10.1021/la010486c>

Decreto Supremo 004 de 2017 [Ministerio del Ambiente]. Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias. 6 de junio de 2017 (Perú).

Giannis, A., Nikolaou, A., Pentari, D., & Gidakos, E. (2009). Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils. *Environmental Pollution*, 157(12), 3379-3386. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.06.030>

Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R.

Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Gonzales, G. F., Zevallos, A., Gonzales-Castañeda, C., Nuñez, D., Gastañaga, C., Cabezas, C., Naeher, L., Levy, K., & Steenland, K. (2014). Contaminación ambiental, variabilidad climática y cambio climático: Una revisión del impacto en la salud de la población peruana. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica*, 31(3), 547-556.

Hancock, R. D., & Bartolotti, L. J. (2004). Prediction of formation constants of metal–ammonia complexes in aqueous solution using density functional theory calculations. *Chemical Communications*, 5, 534-535. <https://doi.org/10.1039/b312518c>

IUPAC (2019). *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 3rd ed. International Union of Pure and Applied Chemistry. <https://doi.org/10.1351/goldbook.L03551>

Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. <https://doi.org/10.1002/3527600043>

Jensen, F. (2017). *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley.

Llahuilla, J. (2015). Determinación químico toxicológica de plomo y cadmio en agua para consumo humano proveniente de los reservorios de la zona de San Juan Pampa – distrito de Yanacancha – Pasco [Tesis]. <https://cybertesis.unmsm.edu.pe/backend/api/core/bitstreams/085157a6-b720-4770-9ccb-0b7d8a8795e0/content>

Mario, E., & Bolton, S. (1968). Inhibition of Acetylcholinesterase by Chelates III. *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 57(3), 418-422. <https://doi.org/10.1002/jps.2600570309>

Martell, A. y Smith, R. (1989). *Critical Stability Constants Second Supplement*. Springer.

Martell, A. y Smith, R. (1975). *Critical Stability Constants Volume2: Amines*. Springer.

Minke, C., Kunz, U., & Turek, T. (2016). Carbon felt and carbon fiber - A techno-economic assessment of felt electrodes for redox flow battery applications. *Journal Of Power Sources*, 342, 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.039>

Mitkina, T. V., Zakharchuk, N. F., Naumov, D. Y., Gerasko, O. A., Fenske, D., & Fedin, V. P. (2008). Syntheses, Structures, and Electrochemical Properties of Inclusion Compounds of Cucurbit[8]uril with Cobalt(III) and Nickel(II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 47(15), 6748-6755. <https://doi.org/10.1021/ic8003036>

Ochterski, J. W. (2000). Thermochemistry in gaussian. Gaussian Inc, 1(1).

Okamoto, M. S., & Barefield, E. K. (1974). Synthesis and stereochemistry of cobalt(III) complexes of 1,3-diamino-2-propanol and related ligands. *Inorganic Chemistry*, 13(11), 2611-2617. <https://doi.org/10.1021/ic50141a016>

Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (2022). *Evaluación ambiental de seguimiento en el área de influencia de la unidad minera Cerro de Pasco de la Empresa Administradora Cerro S.A.C., distritos Simón Bolívar, Chaupimarca y Yanacancha, provincia y departamento de Pasco, en el 2022.* <https://repositorio.oefa.gob.pe/handle/20.500.12788/1319>

Peters, R. W., & Shem, L. (1992). Use of Chelating Agents for Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil. En ACS symposium series (pp. 70-84). <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0509.ch006>

Pye, C. C., & Gunasekara, C. M. (2022). An Ab Initio Investigation of the Hydration of Lead(II). *Liquids*, 2(1), 39-49. <https://doi.org/10.3390/liquids2010004>

Ribas, J., Monfort, M., Costa, R., & Solans, X. (1993). The first ferromagnetic tetranuclear nickel(II) complex with a μ -azido bridge. Structure and magnetic properties of $[\text{Ni}_4(\mu\text{-N}_3)_4(2\text{-oxo-1,3-diaminopropane})_2(2\text{-hydroxo-1,3-diaminopropane})_2](\text{ClO}_4)_2$. *Inorganic Chemistry*, 32(5), 695-699. <https://doi.org/10.1021/ic00057a033>

Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., & Rojas, I. J. S. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>

Su, T., Li, X., Yang, Z., & Liu, L. (2023). A novel polyamide thin-film nanocomposite reverse osmosis membrane constructed by a 3D multi-layer graphene oxide assembled with 1,3-diamino-2-propanol. *Journal Of Membrane Science*, 681, 121773. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121773>

Sun, J., Hu, X., Huang, Y., Peng, R., Luo, Y., & Yu, P. (2019). 1,3-Diamino-2-propanol or 2-aminoethanethiol modified active layer of thin-film composite forward osmosis membrane. *Journal Of Applied Polymer Science*, 136(36). <https://doi.org/10.1002/app.47923>

Warad, I. (2007). Synthesis and Characterization of 1,3-Diamine(Phosphine)-Ruthenium(II) Complexes Using Monodentate and Bidentate Phosphine Ligands. *Journal of Saudi Chemical Society*, 11(1), 15-24

Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>

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. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>

Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Accounts Of Chemical Research*, 41(2), 157-167. <https://doi.org/10.1021/ar700111a>

ANEXO A – GEOMETRÍAS OPTIMIZADAS

En el presente anexo se encuentran las figuras correspondientes a las geometrías optimizadas, obtenidas en el presente estudio.

A1. Estructuras de los ligandos

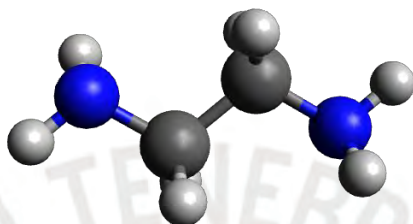


Figura A1. Estructura de la etilendiamina.

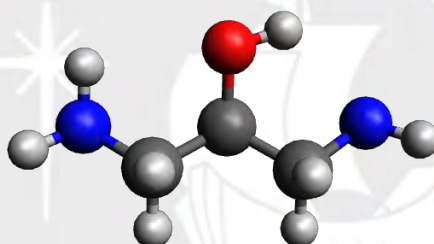


Figura A2. Estructura del 1,3-diamino-2-propanol.

A2. Estructuras de los complejos de cadmio

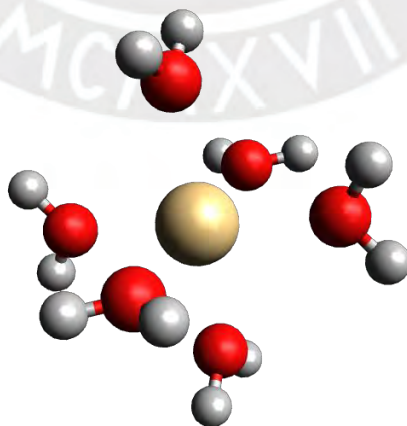


Figura A3. Estructura del Hexaacuocadmio (II).

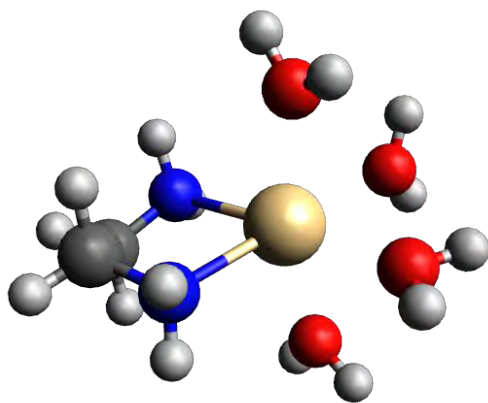


Figura A4. Estructura del Tetraaquoetilendiaminacadmio (II).

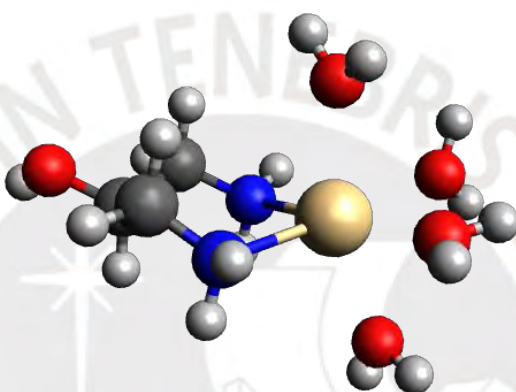


Figura A5. Estructura del Tetraaquo(2-hidroxi-1,3-propanodiamina)cadmio (II).

A3. Estructuras de los complejos de cobalto

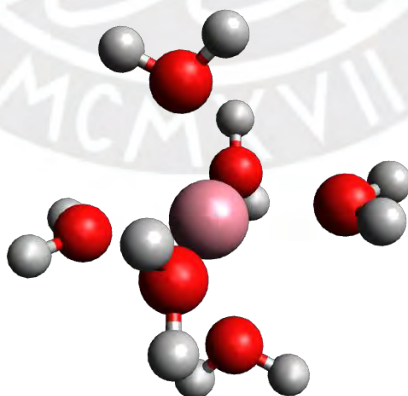


Figura A6. Estructura del Hexaacuocobalto (II).

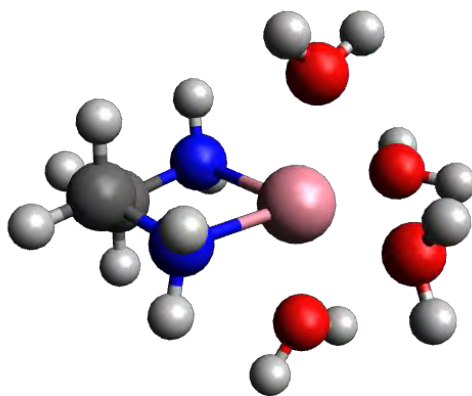


Figura A7. Estructura del Tetraaquoetilendiaminacobalto (II).

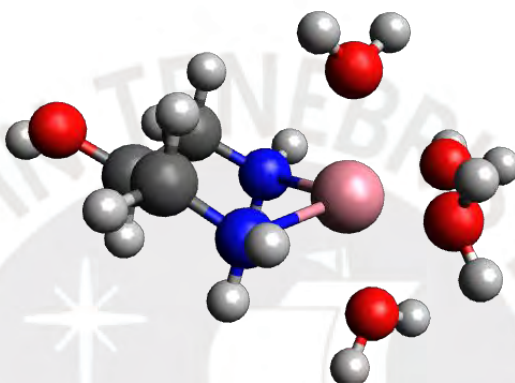


Figura A8. Estructura del Tetraaquo(2-hidroxi-1,3-propanodiamina)cobalto (II).

A4. Estructuras de los complejos de cobre

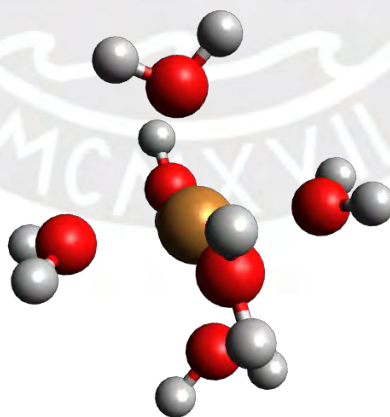


Figura A9. Estructura del Hexaacuocobre (II).

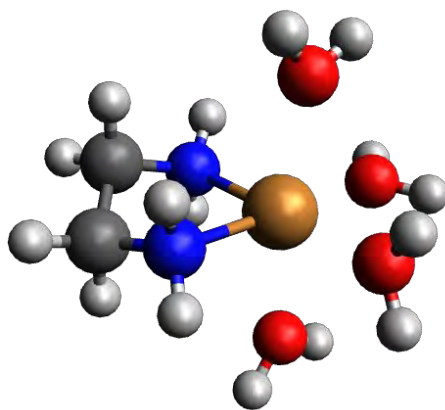


Figura A10. Estructura del Tetraacuoetilendiaminacobre (II).

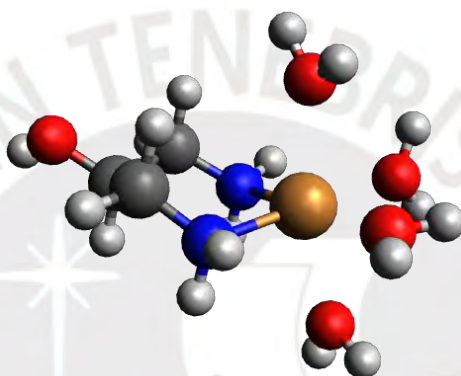


Figura A11. Estructura del Tetraacuo(2-hidroxi-1,3-propanodiamina)cobre (II).

A5. Estructuras de los complejos de hierro

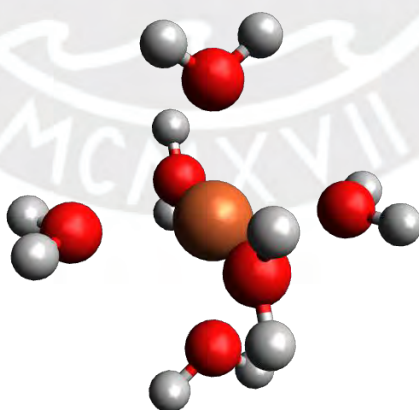


Figura A12. Estructura del Hexaacuohierro (II).

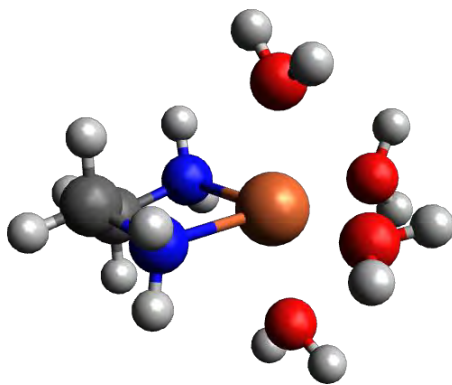


Figura A13. Estructura del Tetraaquoetilendiaminahierro (II).

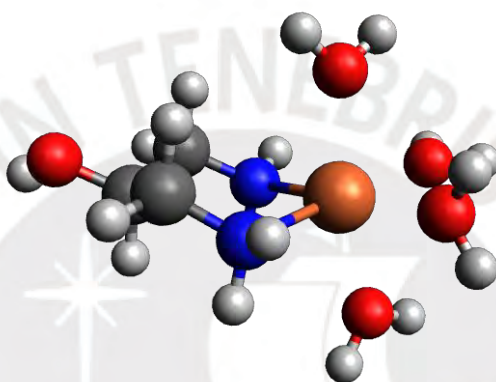


Figura A14. Estructura del Tetraaquo(2-hidroxi-1,3-propanodiamina)hierro (II).

A6. Estructuras de los complejos de níquel

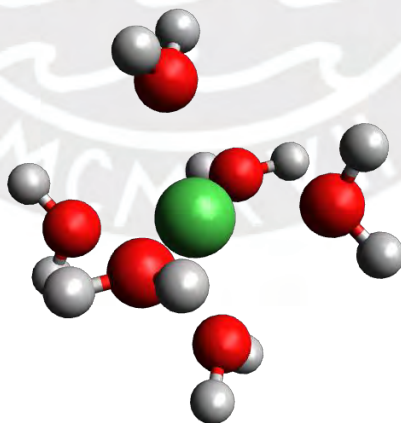


Figura A15. Estructura del Hexaacuoníquel (II).

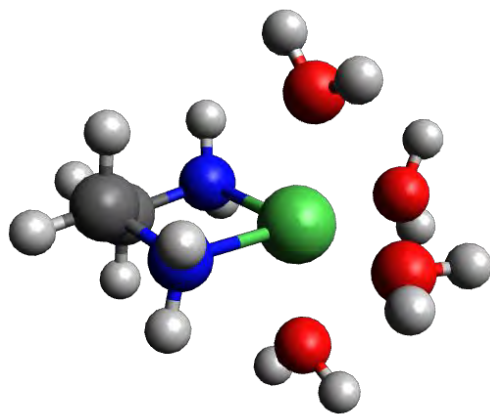


Figura A16. Estructura del Tetraaquoetilendiaminaplumb(II).

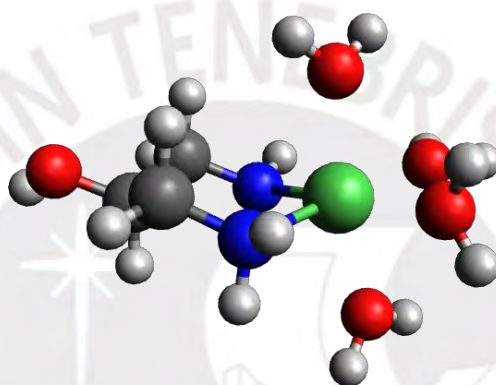


Figura A17. Estructura del Tetraaquo(2-hidroxi-1,3-propanodiamina)plumb(II).

A7. Estructuras de los complejos de plomo

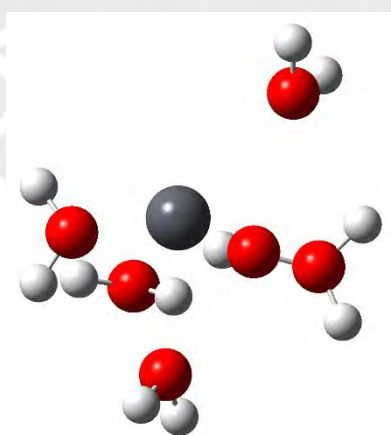


Figura A18. Estructura del Hexaquooplumb(II).

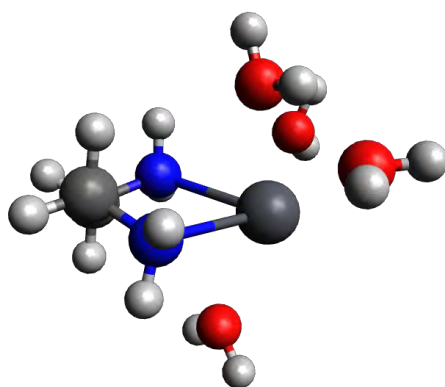


Figura A19. Estructura del Tetraacuoetilendiaminaplomo (II).

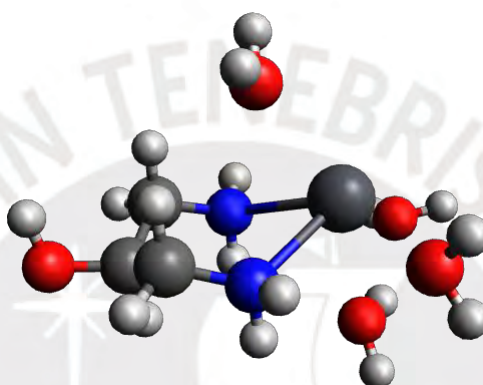


Figura A20. Estructura del Tetraacuo(2-hidroxi-1,3-propanodiamina)plomo (II).

A7. Estructuras de los complejos de zinc

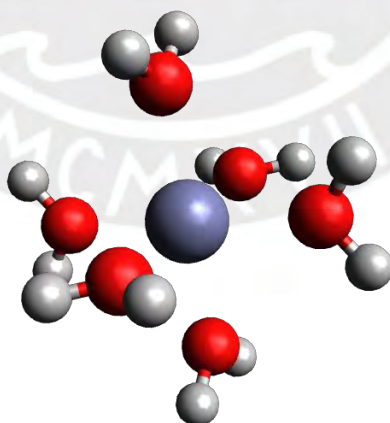


Figura A21. Estructura del Hexaacuozinc (II).

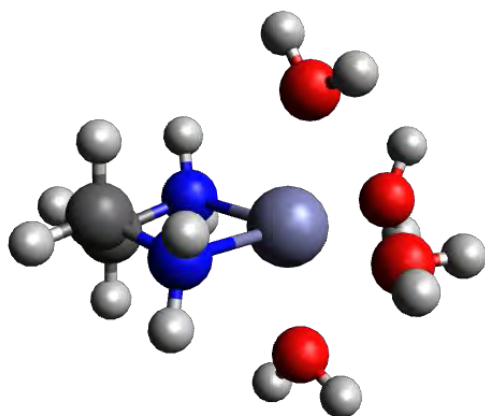


Figura A22. Estructura del Tetraaquoetilendiaminazinc (II).

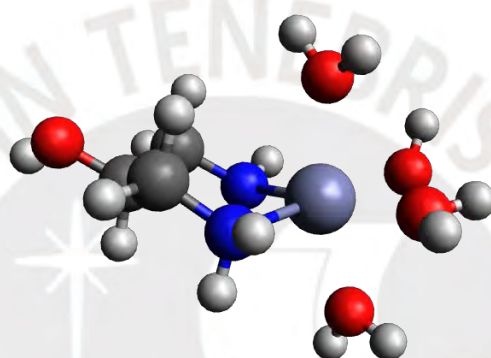


Figura A23. Estructura del Tetraaquo(2-hidroxi-1,3-propanodiamina)zinc (II).