



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

## **Estudio teórico de la adsorción de metales en membranas de polipropileno funcionalizadas con biopolímeros**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q. BRANDON MEZA GONZÁLEZ**

TUTOR

DR. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, AGOSTO DE 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

## **Estudio teórico de la adsorción de metales en membranas de polipropileno funcionalizadas con biopolímeros**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

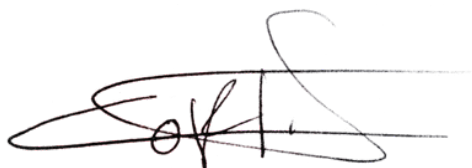
PRESENTA

**Q. BRANDON MEZA GONZÁLEZ**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, AGOSTO DE 2020

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Físicoquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la tutela del Dr. Fernando Cortés Guzmán.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'F' and 'C' intertwined, with a horizontal line crossing through the middle.

---

Dr. Fernando Cortés Guzmán  
Tutor

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi hogar durante mis estudios de posgrado.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM, por otorgarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

Al Dr. Fernando Cortés Guzmán por su apoyo y asesoría para realizar este trabajo.

A cada uno de los sinodales, los doctores Marco Antonio Franco Pérez, Angélica Estrella Ramos Peña, Rodolfo Gómez Balderas, Jesús Hernández Trujillo y Rafael Moreno Esparza.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la Beca Nacional otorgada durante el periodo de los estudios de Maestría, bajo el número de becario 660455.

Al Profesor Jesús Gumaro Viacobo Flores, por su gran apoyo a los postulantes ante el CONACyT.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, DGTIC, por el tiempo de cómputo, bajo el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-194.

Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado de la UNAM, PAEP, por el apoyo de movilidad otorgado.

A los Técnicos María Magdalena Aguilar Araiza, Ing. Gladys Edith Cortés Romero y Mat. José David Vázquez Cuevas del Instituto de Química, UNAM por la administración de los servicios de cómputo.

## Congresos y Publicaciones

Los resultados del presente trabajo lograron ser parte de dos artículos:

- B. Meza-González, R. M. Gómez-Espinosa and F. Cortés-Guzmán. “Computational modeling of metal ions removal by a modified polypropylene membrane”, *Chemical Physics Letters*, 749, 2020.
- K. E. Zárate-Rodríguez, R. M. Gómez-Espinosa, R. Natividad-Rangel, R. Romero-Romero, A. Núñez-Pineda, B. Meza-González, and F. Cortés-Guzmán, “Metal ions removal by a functionalized polypropylene membrane and coordination site model”, *Unpublished*, 2020.

Además, este trabajo fue presentado en los siguientes congresos:

- Simposio del Instituto de Química, 20 de junio de 2019, CDMX, con el cartel: “Estudio computacional de interacciones metálicas en una membrana de polipropileno modificada”.
- International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression (Chitel/Quitel 2019), 27 de agosto de 2019, Montréal, Québec, Canada, con el cartel: “Computational study of metal interactions in a modified polypropylene membrane”.
- XVIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, 26 de octubre de 2019, Toluca, Estado de México, con el cartel: “Estudio computacional de las interacciones metálicas en una membrana modificada de polipropileno”.

*A mi mamá y a mis hermanas,  
por su amor, sus risas y su confianza*

## Resumen

Para explicar la eficiencia experimental de la remoción de iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en disolución acuosa, el presente trabajo propone un modelo de membrana de polipropileno modificada. Así, se estudiaron complejos bimetálicos mediante Dinámica Molecular *Ab Initio* y análisis de topología cuántica. Se calcularon los valores de  $\Delta K_S$ ,  $q$  y  $\Delta G$  para los sistemas, y se observó que  $\Delta K_S(12\text{acr})$  dirige el proceso de absorción del metal en la membrana, en donde la estabilización es mayor en los complejos que contienen átomos de cobre. Además,  $\Delta K_S(12\text{acr})$  presentó la misma tendencia que el porcentaje de remoción experimental. De esta forma, el modelo propuesto puede explicar los datos experimentales y clarificar las contribuciones del metal en el proceso de absorción.

## Abstract

A model of polypropylene membrane modified with acrylic acid has been proposed to understand the experimental removal efficiency of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ . To provide a description for bimetallic complexes, *Ab Initio* MD and Quantum Topological Analysis were carried out.  $\Delta K_S$ ,  $q$  and  $\Delta G$  values have been calculated and it has been observed that  $\Delta K_S(12\text{acr})$  drives the metal absorption, where the stabilization is higher for copper-containing complexes.  $\Delta K_S(12\text{acr})$  has presented the same tendency as the experimental removal efficiency. Thus, the model proposed can explain the experimental data and it can clarify the metal contributions to the absorption process.

Los resultados del presente trabajo fueron publicados en *Chemical Physics Letters*. B.Meza *et al.* *Chemical Physics Letters* 749 (2020) 1374522. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137452>



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Chemical Physics Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cplett](http://www.elsevier.com/locate/cplett)



Research paper

## Computational modeling of metal ions removal by a modified polypropylene membrane



Brandon Meza-González<sup>a</sup>, Rosa María Gómez-Espinosa<sup>b,\*</sup>, Fernando Cortés-Guzmán<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, Mexico 04510, Mexico

<sup>b</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Carretera Km. 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca - Atlacomulco, Toluca de Lerdo, México 50200, Mexico



---

## Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>4</b>
2.1. Objetivos particulares . . . . .	4
<b>3. Detalles Computacionales</b>	<b>5</b>
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>6</b>
4.1. Modelo de membrana . . . . .	6
4.2. Absorción metálica . . . . .	6
4.2.1. Perfiles de distancia M–M . . . . .	7
4.2.2. Distribución radial y esferas de coordinación de los iones metálicos . . . . .	7
4.2.3. Análisis de RMSD del esqueleto de carbono . . . . .	9
4.2.4. Análisis estructural de los complejos optimizados M–M–12 acr . . . . .	9
4.2.5. Análisis electrónico de los complejos optimizados M–M–12 acr . . . . .	12
4.2.6. Análisis termodinámico de los complejos optimizados M–M–12 acr . . . . .	15
<b>5. Conclusiones</b>	<b>17</b>

---

## 1. Introducción

La contaminación de mantos acuíferos es un problema ambiental severo, debido principalmente a la actividad minera, metalúrgica, electrónica y automotriz.<sup>1</sup> El impacto de la alta concentración de iones metálicos potencialmente tóxicos ha sido ampliamente estudiado, dichos iones son uno de los productos principales de las industrias ya referidas. Hoy en día existen diferentes métodos para la remoción de metales pesados de agua contaminada, por ejemplo: intercambio iónico, precipitación química, extracción por disolvente, absorción y ósmosis inversa.<sup>2</sup> En este trabajo se estudia el método de absorción metálica, el cual ha proporcionado buenos resultados experimentales en nuestro grupo de investigación.<sup>3</sup>

Con el objetivo de entender las interacciones químicas que permiten la absorción de cationes metálicos en membranas modificadas, se propone un modelo teórico de una membrana experimental de polipropileno modificada con acrilato. El acrilato injertado en la membrana, es simulado como un homopolímero, para poder realizar los cálculos computacionales. En este trabajo logramos describir las interacciones entre tres cationes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) y los grupos acrilatos que conforman la membrana modificada. Se sabe que en disolución acuosa estos cationes metálicos forman compuestos estables hexahidratados, en donde cobre y cadmio presentan complejos octaédricos, mientras que plomo exhibe complejos con coordinación hemidirigida, en donde cuatro moléculas interactúan directamente con el centro metálico, pero las otras dos lo hacen con la primera esfera de coordinación.<sup>4-6</sup>

El modelado de las especies se realizó mediante *Ab Initio Molecular Dynamics* (AIMD), utilizando el código CP2K,<sup>7</sup> que utiliza fuerzas y tensiones calculadas de DFT mediante una aproximación mixta de funciones Gaussianas y ondas planas, para posteriormente emplearlas en ecuaciones de movimiento. Después, los sistemas se estudiaron mediante *Quantum Topological analysis* (QCT). De esta forma, describimos también las interacciones entre los átomos metálicos, las cuales están mediadas a través de interacciones con el disolvente acuoso. Además, estudiamos cómo estas interacciones tienen un impacto en la capacidad de absorción del polímero.

Existen diversos trabajos en donde se reportan polímeros de coordinación empleando DFT<sup>8-11</sup> y otros más donde se estudia la filtración de metales con membranas de grafito o nitruro de boro mediante simulaciones de dinámica molecular,<sup>12-20</sup> pero no existían estudios del proceso dinámico cuántico en los sistemas metal-polímero.

---

## **2. Objetivos**

Generar un modelo que logre explicar la evidencia experimental en la remoción de cationes metálicos divalentes de cobre, cadmio y plomo, y explicar esta evidencia en términos de parámetros topológicos.

### **2.1. Objetivos particulares**

1. Estudiar la Superficie de Energía Potencial (SEP) de cada complejo mediante AIMD.
2. Describir las esferas de coordinación de los cationes metálicos en los complejos con la membrana.
3. Analizar las interacciones metal–metal mediante propiedades cuánticas topológicas.
4. Proponer el análisis de propiedades cuánticas como herramienta para el entendimiento de la absorción experimental.

### 3. Detalles Computacionales

Los mínimos locales en la superficie de energía potencial (SEP) fueron obtenidos mediante simulaciones AIMD para cada sistema. Los cálculos AIMD fueron realizados con el código CP2K 6.1.<sup>7</sup> CP2K proporciona un marco general para diferentes métodos de modelado, por ejemplo DFT, en donde utiliza una aproximación mixta de funciones Gaussianas y ondas planas. Para la combinación de dinámica molecular, MD, con métodos de estructura electrónica se emplea el método *Born-Oppenheimer MD*. En nuestros cálculos se utilizó el algoritmo QUICKSTEP para el cálculo de estructura electrónica. Se aplicó el método de Transformación Orbital, que acelera el proceso de cálculo. Este método se basa en la minimización del funcional de energía, utilizando un nuevo conjunto de variables que realizan transformaciones orbitales.<sup>21</sup> El funcional de intercambio y correlación empleado fue el de Perdew-Burke-Enzerhof,<sup>22</sup> con un conjunto de bases doble- $\zeta$  optimizado para su uso en el código (MOLOPT<sup>23</sup>) y los correspondientes pseudopotenciales GTH específicos para cada átomo.<sup>24</sup> Además, para describir las interacciones a largo alcance se utilizaron las correcciones de dispersión D3.<sup>25</sup> Este método ha mostrado buenos resultados en cálculos que describen metales y fragmentos orgánicos.<sup>26,27</sup>

Las dinámicas moleculares se llevaron a cabo en un ensamble NVT utilizando el termostato GLE (*Generalized Langevin Equation*) a 300 K. El *timestep* utilizado fue de 0.5 fs y las condiciones periódicas se consideraron empleando el integrador de Martyna y Tuckerman.<sup>28</sup> Según trabajos que muestran la estabilización de estructuras del tipo metal-ligante, 5 ps comprende un tiempo razonable para alcanzar mínimos profundos,<sup>29,30</sup> por esta razón se eligió dicho intervalo.

El sistema propuesto incluye al modelo de membrana con 133 moléculas de agua que sirven como disolvente explícito. Los parámetros de energías de corte (*cutoff* y *relative cutoff*) para las ondas planas fueron calibrados para cada sistema. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Energías de Corte en Rydbergs para las ondas planas en los sistemas M–M

Corte / Corte Relativo	Cu	Cd	Pb
Cu	300/70	–	–
Cd	400/40	1000/20	–
Pb	500/60	800/80	280/40

Una vez obtenidas las trayectorias de las dinámicas moleculares, se extrajeron los mínimos locales de energía y posteriormente se obtuvo la función de onda correspondiente, mediante cálculos de optimización,<sup>31</sup> utilizando M06-2X/LANL2DZ<sup>32,8</sup> y SMD como modelo de disolvente,<sup>33</sup> manteniendo moléculas de agua explícitas en un radio de 3.5 Å para cada metal. Posteriormente, las propiedades atómicas se calcularon empleando el programa AIMAll 19.<sup>34</sup>

Cabe señalar que, dado al tamaño de los sistemas empleados, y a las limitaciones computacionales, los cálculos multireferenciales no fueron considerados como parte de la descripción del sistema. Se conocen en la literatura esfuerzos por obtener una mejor descripción de sistemas metálicos de cadmio y plomo,<sup>35–39</sup> en donde se espera una contribución importante de correlación electrónica estática, pero estos se reducen a dímeros aislados o ligantes sencillos como  $-\text{CH}_3$ .

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Modelo de membrana

Experimentalmente, el ácido acrílico es injertado en una membrana de polipropileno mediante una reacción radicalaria foto iniciada por benzofenona, como resultado se obtiene una cadena flexible de C–C.<sup>40</sup> En este trabajo, esta membrana fue modelada utilizando únicamente moléculas de acrilato como el bloque principal de construcción, como se muestra en la Figura 1. El modelo considera la polimerización de 12 unidades de acrilato.

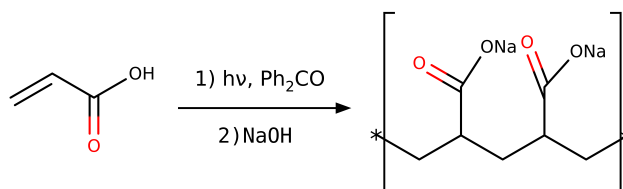


Figura 1: Mecanismo propuesto para la formación del modelo de membrana

El modelo de 12 acrilatos (12acr) fue equilibrado utilizando AIMD con condiciones periódicas a lo largo del plano  $XY$ . Se consideraron además, moléculas de agua explícitas y se agregaron átomos de  $\text{Na}^+$  para neutralizar el sistema y evitar una carga de  $-12e$ . La Figura 2 presenta el modelo 12acr optimizado, extraído del ps 4.9. Se puede observar que los grupos carboxilatos presentan una conformación alternada debido a efectos estéricos en la estructura. De esta forma, la estabilización de la estructura produce sitios vacantes para la absorción metálica.

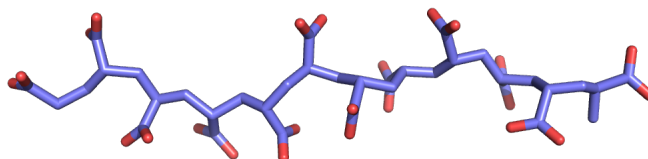


Figura 2: Estructura optimizada de 12acr

### 4.2. Absorción metálica

Una vez que el modelo de membrana fue equilibrado y optimizado, se procedió al estudio de la absorción de los átomos metálicos. Se estudiaron todas las posibles combinaciones metal–metal,  $M-M$ , en donde  $M^{2+}$  puede ser  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$ . Para los cálculos MD se incluyó solvatación explícita, neutralización de carga y diversos estados de espín. En este estudio, los complejos  $\text{Cu}-M-12\text{acr}$  presentaron un estado doblete como el basal. Y los complejos  $M-M-12\text{acr}$ , con  $M=\text{Cd}$  y  $\text{Pb}$ , resultaron en singuletes en las preoptimizaciones. Para sistemas del tipo  $\text{Cu}-\text{Cu}$  se conocen estados de alto y bajo espín,<sup>41</sup> por lo tanto se estudiaron los complejos en estado singulete ( $\text{Cu}-\text{Cu}-12\text{acr}(\text{S})$ ) y triplete ( $\text{Cu}-\text{Cu}-12\text{acr}(\text{T})$ ) mediante una equilibración AIMD. Los perfiles energéticos para estos dos sistemas se presentan en la Figura 3, en donde se puede notar que  $\text{Cu}-\text{Cu}-12\text{acr}(\text{T})$  es la

configuración más estable difiriendo por  $\sim 260$  kcal/mol con el estado singulete. Por simplicidad, a partir de este punto Cu–Cu–12acr(T) será nombrado únicamente Cu–Cu–12acr.

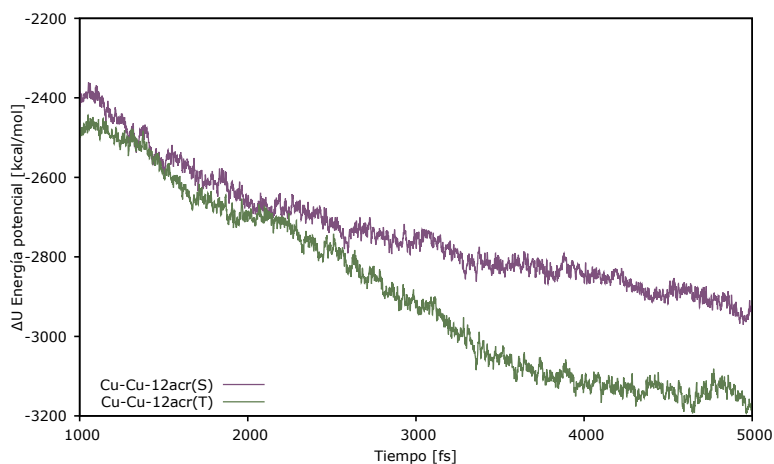


Figura 3: Perfil energético para los sistemas Cu–Cu–12acr

#### 4.2.1. Perfiles de distancia M–M

El análisis de las interacciones metal–metal son relevantes en el entendimiento de los resultados de remoción experimental, en donde se espera observar fenómenos cooperativos entre los iones metálicos, lo cual afecta a su vez la absorción del catión.

En la figura 4 se muestran las distancias M–M para cada complejo durante las dinámicas. En todas la simulaciones, la distancia inicial entre los metales fue de  $5.8 \text{ \AA}$ , con motivo de evitar interacciones artificiales. Cd–Pb–12acr fue el único complejo que presentan una distancia menor a  $5 \text{ \AA}$  (alrededor de  $2.85 \text{ ps}$ ). Por otra parte, el complejo Cu–Cu–12acr mostró la distancia más larga ( $8.22 \text{ \AA}$ ) como consecuencia del estado triplete. En general, el resto de los sistemas mantuvieron una distancia al rededor del punto inicial.

Las geometrías con la menor distancia fueron optimizadas, esperando elucidar una potencial estabilización por las interacciones M–M. Sin embargo, se observó que estas estructuras presentaron una energía mayor a las obtenidas como estado basal, por una diferencia de aproximadamente  $15 \text{ kcal/mol}$ . El detalle geométrico y electrónico de estas estructuras basales se discuten en las secciones 4.2.4 y 4.2.5.

Con estos datos se concluye que las interacciones que promueven un incremento en la eficiencia de remoción son interacciones entre los iones metálicos y los átomos del carboxilato o las moléculas de disolvente. Por esta razón, se estudiaron las distribuciones radiales entre los átomos metálicos y los átomos de oxígeno provenientes del acrilato y de las moléculas de agua, además de las raíz de la desviación cuadrática media (*root-mean-square deviations*, RMSD) del esqueleto de carbono.

#### 4.2.2. Distribución radial y esferas de coordinación de los iones metálicos

Recientemente, el equipo de C. Matta, estudió el rol de las moléculas de agua en la separación de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .<sup>20</sup> Ellos sugieren que la movilidad de los iones depende del número de las moléculas

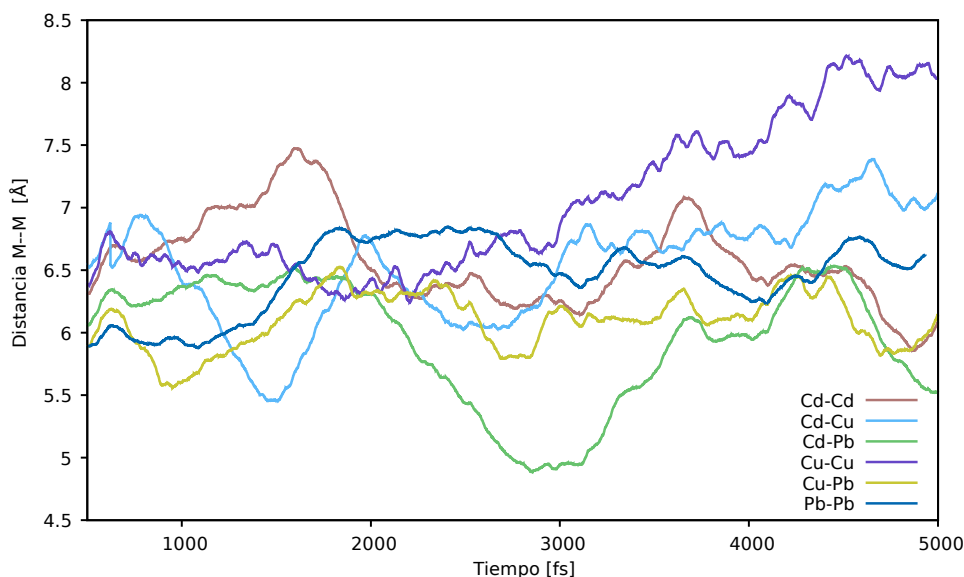


Figura 4: Perfiles de distancia M–M para los complejos M–M–12acr

las que los solvantan. Acorde a esto, es importante entender la esfera de coordinación de los iones metálicos, analizando las distribuciones radiales extraídas de las trayectorias AIMD.

En cuanto al método utilizado, Bankura<sup>42</sup> reporta que el método PBE–D3 es capaz de describir la red tetragonal de enlaces de hidrógeno en cúmulos de moléculas de agua y aunque PBE–D3 sobrestima la interacción entre oxígenos, las funciones de pares presentadas en la Figura 5 correlacionan completamente con las distancias típicas M–OH<sub>2</sub> reportadas utilizando EXAFS: 2.50 Å para plomo, 1.96 Å para oxígenos ecuatoriales en complejos de cobre y 2.30 Å en cadmio.<sup>4–6</sup>

Los complejos de plomo presentan un patrón de una primera esfera de coordinación al rededor de 2.5 Å, una segunda esfera en 4.5 Å y una tercera y menos intensa en 7.0 Å. La distribución para el complejo Pb–Pb–12acr, mostrada en la figura 5f, presenta claramente el patrón ya mencionado, mientras que Cd–Pb–12acr (Figura 5c) y Cu–Pb–12acr (Figura 5e) muestran una separación distintiva en la primer esfera de coordinación, bifurcada alrededor de 2.3 Å y 2.5 Å. Esta separación ocurre debido a una diferenciación entre los átomos de oxígeno del grupo carboxilato y los de las moléculas de agua. Este fenómeno puede ser una consecuencia del efecto del par inerte de Pb,<sup>43</sup> el cual fuerza un cambio en la primera esfera de coordinación, en contraste con la estructura homonuclear Pb–Pb–12acr. Los parámetros estructurales presentados en la Tabla 3 muestran que los complejos con plomo presentan un mayor número de trayectorias de enlace entre Pb y O<sub>acr</sub>, en comparación con Cd y Cu. Así, hablando de los sistemas M–Pb–12acr, el plomo exhibe una esfera de coordinación de 5 o 6 miembros, y existen más interacciones de O<sub>acr</sub> con Pb al ser comparado con el otro catión metálico dentro del sistema.

Los complejos de cadmio muestran dos esferas de coordinación, una al rededor de 2.30 Å y la otra más difusa en 4.30 Å aproximadamente. En estos complejos, las esferas de coordinación son menos pronunciadas, en contraste con los sistemas de plomo. Considerando la estructura Cd–Cd–12acr (Figura 5a), la primera esfera está pronunciada en 2.25 Å mientras que la segunda esfera se encuentra menos definida entre 3.75 Å y 4.25 Å. Al contrario, en la Figura 5b, se observa que Cd–Cu–12acr muestra una segunda esfera Cd–O más pronunciada en 3.65 Å como resultado de la

interacción de Cu con el esqueleto de carboxilato. En la Tabla 3 se muestra que Cd exhibe una esfera de coordinación con cuatro trayectorias de enlace en Cd–Cu–12 acr y con cinco en Cd–Cd–12 acr y Cd–Pb–12 acr. Así, las interacciones Cu–H<sub>12acr</sub>/O<sub>12acr</sub> en Cd–Cu–12 acr, originan en el cadmio una segunda esfera más pronunciada.

Por último, el sistema Cu–Cu–12 acr presenta señales muy débiles entre las dos esferas de coordinación presentes en 1.95 Å y 3.85 Å, como se muestra en la Figura 5d, en contraste con los complejos Cd–Cu y Cu–Pb. Esto puede ser un indicador de la falta de estructura en la esfera del cobre cuando interacciona únicamente con átomos de cobre.

Los parámetros estructurales indican que en el complejo Cu–Cu–12 acr existen más trayectorias de enlace Cu–O<sub>acr</sub> en comparación con los otros sistemas de cobre. Por lo tanto, el aumento en el número de las interacciones M–O<sub>acr</sub> crea un ambiente con esferas de coordinación menos definidas.

#### 4.2.3. Análisis de RMSD del esqueleto de carbono

La Raíz del error cuadrático medio (RMSD, por sus siglas en inglés) permite estimar cambios conformacionales de una estructura.<sup>44</sup> Antes de calcular la RMSD, las rotaciones globales y movimientos traslacionales fueron removidos utilizando un ajuste de mínimos cuadrados como está implementando en VMD.<sup>45</sup> Los resultados se muestran en la Figura 6 y en la Tabla 2.

Como referencia, para entender las desviaciones debido a la estabilización térmica durante la dinámica, se consideró un valor de 1.08 Å que pertenece a 12 acr. La Tabla 2 muestra el promedio, desviación estándar y valor máximo del análisis de RMSD.

Se aprecia que plomo tiende a provocar el cambio estructural más pronunciado en los complejos, considerando el esqueleto de carbono. La diferencia más grande de la serie la presentó el complejo Pb–Pb–12 acr con 1.946 Å y Cd–Pb–12 acr con 1.664 Å en el valor máximo. Como consecuencia, los complejos de plomo podrían presentar una absorción más lenta, dado a que exhiben una mayor organización en su esfera de coordinación y también por la necesidad de un rearrreglo en la membrana para estabilizar a sus complejos. Interesantemente, Cu–Pb–12 acr muestra un valor máximo de 1.315 Å, relativamente pequeño si se compara con los datos anteriores. Resulta que la distancia Cu–Pb en este complejo es la que presenta la desviación más pequeña (ver Figura 4). Este puede ser una señal de la tendencia del cobre a estabilizar sistemas metálicos, mediante un rearrreglo estructural.

Cu–Cu–12 acr, Cd–Cd–12 acr y Cd–Cu–12 acr presentan un máximo RMSD en 1.547 Å, 1.350 Å, y 1.203 Å, respectivamente. De forma similar al análisis de Cu–Pb–12 acr, se observa que una interacción de cobre con un catión diferente resulta en una disminución en RMSD. Esto se demuestra con el complejo Cd–Cu–12 acr, que presenta el menor valor de RMSD MAX en todos los complejos. Como resultado, la ausencia de un cambio en la estructura de la membrana puede estar relacionada con una mayor absorción del metal, dado que no se necesita un cambio mecánico importante en el material.

#### 4.2.4. Análisis estructural de los complejos optimizados M–M–12 acr

Las estructuras de los complejos metálicos se analizaron mediante QCT, formando la función de onda utilizando M06-2X/LANL2DZ. Aunque M06-2X no fue explícitamente diseñado para describir efectos de dispersión, se han obtenido buenos resultados para sistemas donde esos efectos son



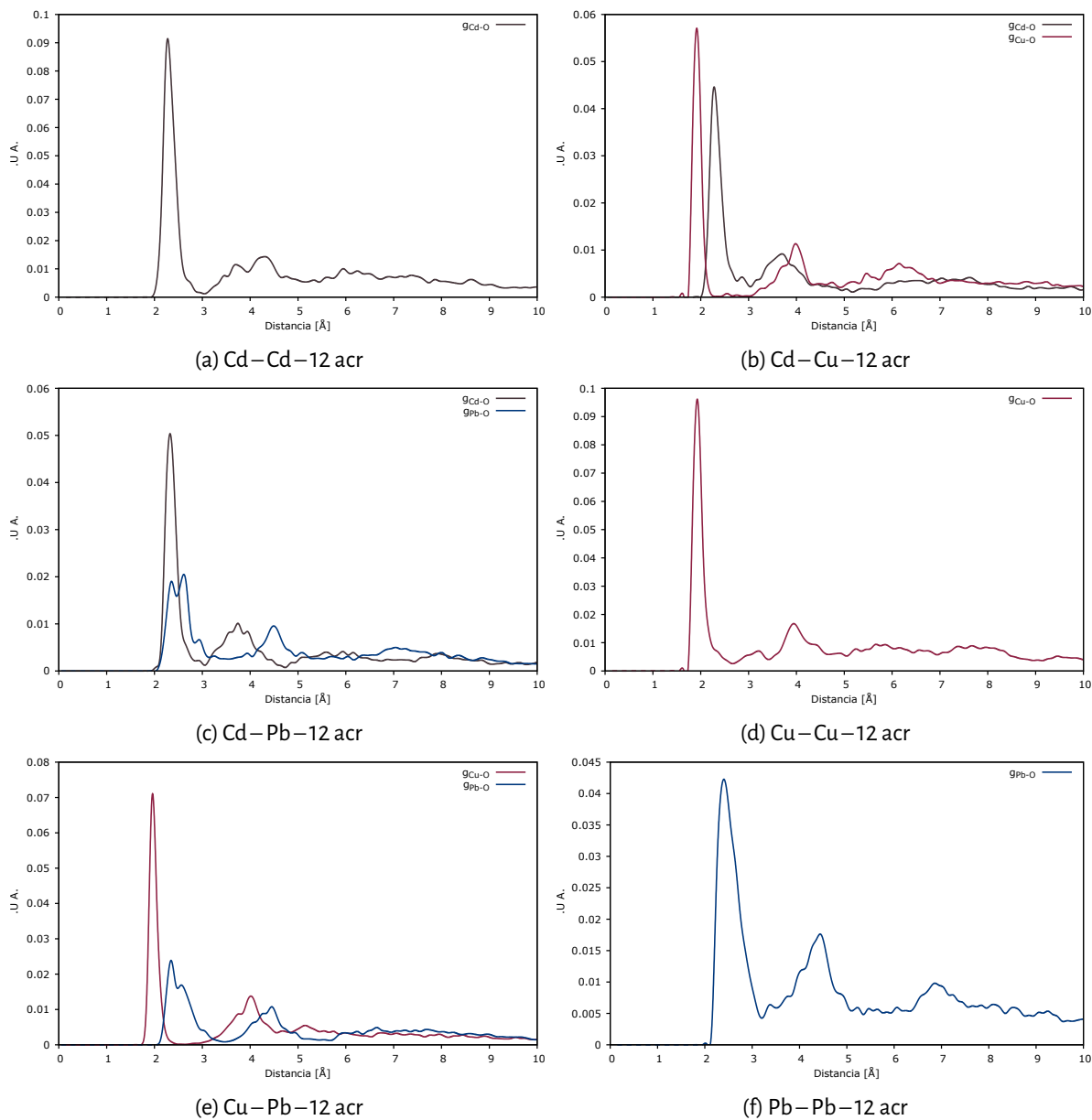


Figura 5: Distribución radial M–O para los complejos M–M–12 acr

importantes.<sup>46–48</sup> Además, el conjunto de bases LANL2DZ se ha utilizado satisfactoriamente para la descripción de sistemas metal–ligante<sup>49,50</sup> con un buen balance entre tiempo computacional y exactitud química.

Para evitar el problema de puntos críticos falsos por el uso de pseudopotenciales se incluyeron los datos de la función de densidad electrónica (*electron density function*, EDF). Estos datos se utilizan para representar la densidad electrónica cuando se utilizan pseudopotenciales para los electrones del *core*. Como Keith y Frisch sugieren, para obtener una densidad electrónica correcta y efectuar un análisis de átomos en moléculas, AIM, es suficiente representar la densidad de los electrones del *core* con una función de densidad electrónica localizada.<sup>51</sup>

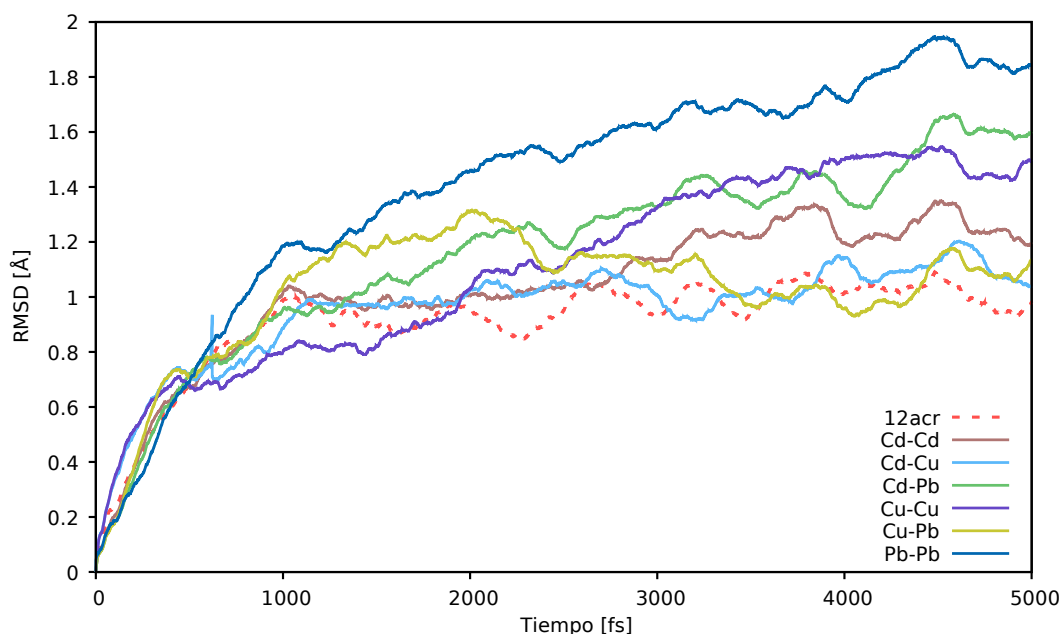


Figura 6: RMSD para la cadena de carbono en los complejos

Tabla 2: Valores calculados de RMSD par la cadena de carbono

Complejo	PROM (Å)	DE (Å)	MAX (Å)
12 acr	0.907	0.186	1.090
Cd–Cd–12 acr	1.031	0.258	1.350
Cd–Cu–12 acr	0.960	0.182	1.203
Cd–Pb–12 acr	1.185	0.351	1.664
Cu–Cu–12 acr	1.130	0.343	1.547
Cu–Pb–12 acr	1.020	0.236	1.315
Pb–Pb–12 acr	1.413	0.443	1.946

Como se discutió en la sección 4.2.1, los mínimos locales de las trayectorias fueron extraídos utilizando dos parámetros: la distancia M–M y la energía. Ambos conjuntos de estructuras se optimizaron y se encontró que el conjunto de estructuras optimizadas desde mínimos de distancia se encuentran  $\sim 15$  kcal/mol por encima del conjunto extraído de mínimos de energía. Los mínimos locales se confirmaron mediante la estimación de los modos normales en la aproximación armónica.

Las gráficas moleculares para los mínimos se presentan en la Figura 7, en donde los átomos de  $\text{Na}^+$  y las moléculas de agua se removieron, manteniendo únicamente las moléculas de agua que permanecen en la primera esfera de coordinación.

Se puede notar que en varios casos, las interacciones M–M se encuentran mediadas por moléculas de agua, las cuales se comunican mediante enlaces de hidrógeno y resultan a su vez en la formación de anillos, los cuales estabilizan la estructura.<sup>52</sup>

Los parámetros estructurales para estos complejos se presentan en la Tabla 3, la cual muestra

el número total de trayectorias de enlace observadas entre el ion metálico y los átomos de oxígeno ( $O_{acr}$  y  $O_{H_2O}$ ). La columna “interacción M–M” muestra el número de moléculas presentes entre los dos metales, las cuales forman un determinado patrón de conexión, como se aprecia en la Figura 7.

Para los compuestos de cadmio, el promedio de las distancias Cd–O es  $2.28 \text{ \AA} \pm 0.04 \text{ \AA}$  en acuerdo con los datos experimentales.<sup>4–6</sup> Las distancias con los oxígenos de las moléculas de agua y de los acrilatos son muy similares ( $2.28 \text{ \AA}$  y  $2.29 \text{ \AA}$  respectivamente). Analizando el complejo Cd–Cd–12 acr, existen tres puentes formados entre los átomos de cadmio, apreciables en la Figura 7a. Cd–Cu–12 acr (Figura 7b) no muestra un camino de interacción claro entre los metales. Mientras que, el complejo Cd–Pb (Figure 7c) presenta dos caminos de interacción a través de una y dos moléculas de agua.

Los sistemas Cu–Pb–12 acr y Pb–Pb–12 acr también presentan interacciones puente entre sus átomos metálicos. De hecho, Pb–Pb–12 acr presenta el mayor número de interacciones M–M. Como se muestra en la Figura 7f, el complejo presenta una intrincada red de moléculas de agua, forzando al esqueleto de carbono a un cambio estructural, como se discutió en la sección 4.2.3. La distancia promedio Pb–O en todos los complejos es  $2.62 \text{ \AA} \pm 0.46 \text{ \AA}$ . El valor alto en la desviación estándar se debe a la longitud de las interacciones M– $O_{H_2O}$  en el sistema Pb–Pb–12 acr.

Todos los complejos de cobre presentan una distancia Cu–O promedio de  $2.04 \pm 0.17 \text{ \AA}$  la desviación aumenta debido a las distancias Cu– $O_{acr}$  en el complejo Cu–Cu–12 acr (Figura 7d). Este complejo presenta únicamente un camino de interacción de la forma  $OH_2–O_{acr}–H_2O$ , pero la interacción Cu– $H_{acr}$  suscita una estabilización adicional en el sistema.

Las estructuras de los complejos, respecto a los centros metálicos, muestran las geometrías esperadas para el estado de oxidación 2+ en cada uno de los metales. Los complejos de cobre muestran geometrías tetraédricas en los sistemas heteronucleares, mientras que en el complejo Cu–Cu uno de los metales presenta un arreglo de bipirámide trigonal, también común para ese estado de oxidación.<sup>4,9</sup> Al igual que en el cobre, los complejos de cadmio presentan geometrías tetraédricas y de bipirámide trigonal con cuatro y cinco posiciones ocupadas en la esfera de coordinación.<sup>53</sup> Para los átomos de plomo, se presenta una coordinación hemidirigida en los complejos, causada por efectos de par inerte.<sup>43</sup> Además, como se observa en las figuras 7e y 7f, existen caminos de enlace entre Pb y átomos del complejo, los cuales describen interacciones intramoleculares débiles que estabilizan la estructura global del sistema.

Aunque las interacciones con el solvente pueden jugar un rol importante en el proceso de absorción, estas no son un parámetro crucial en la estabilización de los complejos, dado que los tres cationes tienen un número similar en su esfera de coordinación, como se muestra en los datos de la Tabla 3.

#### 4.2.5. Análisis electrónico de los complejos optimizados M–M–12 acr

La estabilidad local de los metales en los complejos se analizó mediante QCT. Para este propósito, se utilizó el valor escalado de la energía cinética ( $K_S$ ), la cual es una aproximación a la energía electrónica total de un átomo basada en el teorema Virial.<sup>54,55</sup>  $\Delta K_S$  se empleó para entender la energía total contenida en cada una de las cuencas atómicas.<sup>56</sup> Las referencias para los metales son los complejos hexahidratados en estado basal  $M(H_2O)_6^{2+}$ , similares a los reportados en la literatura<sup>5,6,57</sup> y para 12 acr se utilizó un cálculo con solvatación implícita. Como se muestra en la Tabla 4, el proceso de absorción es dirigido principalmente por una estabilización del motivo 12 acr. Los valores numéricos de  $\Delta K_S(M)$  para cada cuenca metálica son positivos, o ligeramente nega-

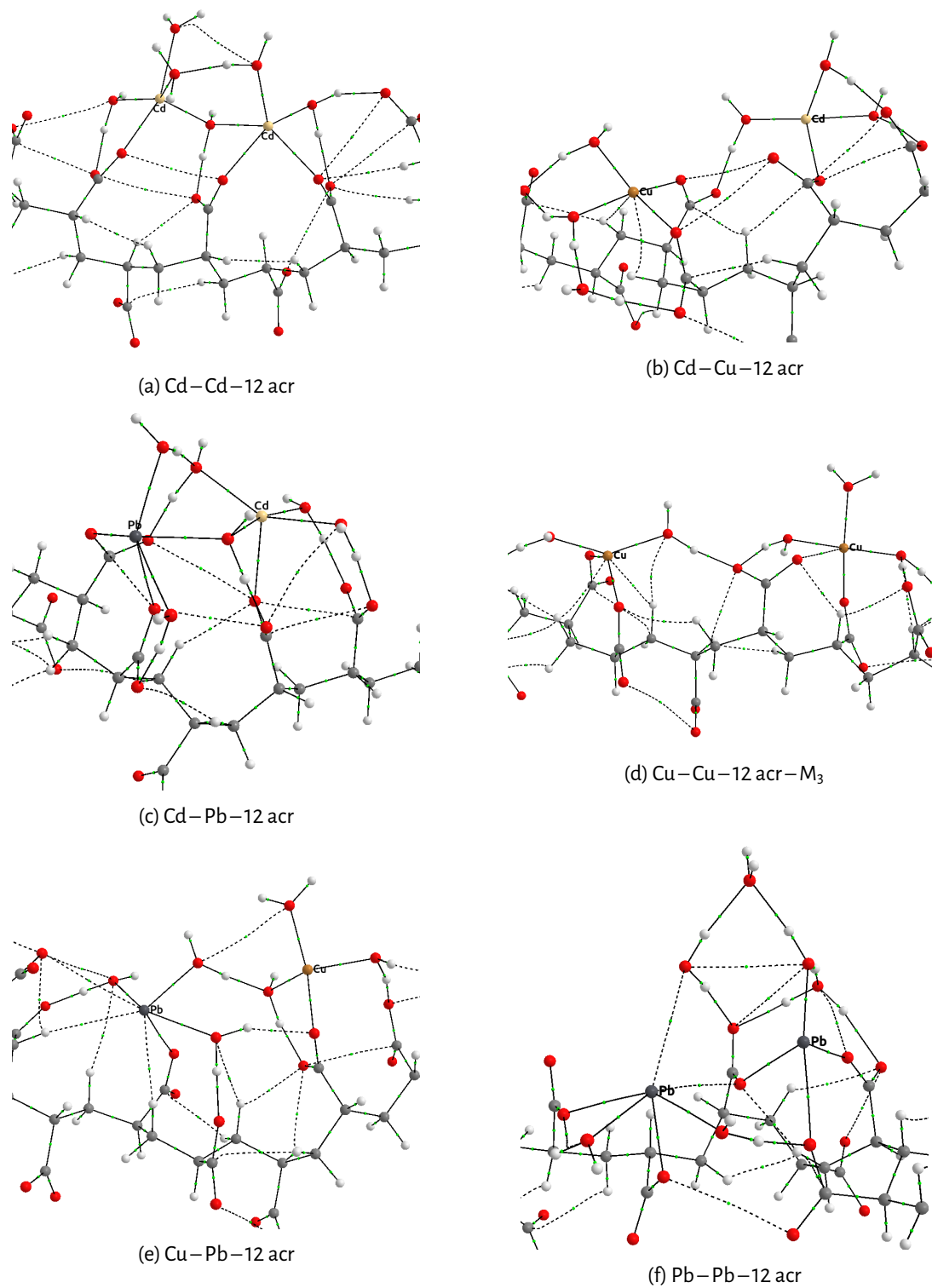


Figura 7: Gráficas moleculares de complejos M–M–12 acr

Tabla 3: Parámetros estructurales de las gráficas moleculares de M–M–12 acr

Complejo M <sub>1</sub> –M <sub>2</sub>	Distancias (Å)					Interacción M–M
	M <sub>1</sub> –O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	M <sub>1</sub> –O <sub>acr</sub>	M <sub>2</sub> –O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	M <sub>2</sub> –O <sub>acr</sub>	M <sub>2</sub> –H <sub>12</sub> acr	
Cd–Cd	2.28, 2.30, 2.30, 2.35	2.27	2.23, 2.31, 2.33	2.27, 2.37	-	2H <sub>2</sub> O 1H <sub>2</sub> O
Cd–Cu	2.20, 2.26, 2.27	2.25	1.97, 2.00	1.98, 1.99	2.58, 2.60	-
Cd–Pb	2.24, 2.27, 2.27, 2.29	2.31	2.31, 2.47, 2.60	2.29, 2.51	-	2H <sub>2</sub> O 1H <sub>2</sub> O
Cu–Cu	1.99, 1.99, 2.02	1.99, 2.68	1.99, 2.01	2.01, 2.03	2.53, 2.53	O(acr), 2H <sub>2</sub> O
Cu–Pb	1.97, 2.02, 2.10	1.99	2.26, 2.37, 2.42	2.27, 3.35	2.75, 3.05	1H <sub>2</sub> O O(acr), 1H <sub>2</sub> O
Pb–Pb	2.35	2.19, 2.32, 2.59	3.31, 3.34, 3.74	2.24, 2.52, 3.02	-	3H <sub>2</sub> O 2H <sub>2</sub> O O(acr), 1H <sub>2</sub> O O(acr)

tivos, indicando que los metales tienden, en general, a desestabilizarse cuando son absorbidos en la membrana. Los valores más grandes de  $\Delta K_S(M)$  aparecen en los átomos de cobre, esto indica que los átomos de Cu presentan un incremento en su energía al formar el complejo. Notablemente, en los sistemas M–Cu, el átomo M está localmente estabilizado en comparación con los complejos homonucleares M–M: de un promedio de 0.407 a.u. en  $K_S(\text{Cd})$  para Cd–Cd–12 acr a  $K_S(\text{Cd}) = -0.233$  a.u. en Cd–Cu–12 acr, y para plomo un promedio de  $K_S(\text{Pb}) = -0.023$  a.u. en Pb–Pb–12 acr a  $K_S(\text{Pb}) = -0.034$  a.u. en Cu–Pb–12 acr. Además, en estos procesos los átomos de cobre muestran un incremento en la energía, por lo tanto, la suma de  $\Delta K_S(M_1)$  y  $\Delta K_S(M_2)$ ,  $\Delta K_S(M)$ , presenta los valores más grandes cuando el cobre se encuentre en los sistemas.

Como se mencionó anteriormente, la diferencia de energía cinética escalada para el modelo de membrana,  $\Delta K_S(12 \text{ acr})$ , dirige el proceso de absorción en todos los complejos, en donde las magnitudes mayores se presentan en los compuestos con cobre. Indicando así que la participación de cobre incrementa la estabilización de los complejos M–M–12 acr. Por último, la contribución de la molécula de agua desestabiliza localmente al sistema, principalmente en complejos con Cu contenido. En resumen, el cobre es más estable en  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  que en las especies Cu–M–12 acr, pero a través de las interacciones con las cadenas de acrilato, los complejos de cobre producen los complejos más estables.

Tabla 4: Valores de la energía cinética escalada  $K_S$  para complejos M–M–12 acr, todos en unidades atómicas.

M1-M2	$\Delta K_S(M_1)$	$\Delta K_S(M_2)$	$\Delta K_S(M)$	$\Delta K_S(12 \text{ acr})$	$\Delta K_S(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta K_S(\text{Total})$
Cd–Cd	0.409	0.406	0.815	-11.536	4.469	-6.252
Cd–Cu	-0.233	12.342	12.110	-63.006	20.846	-30.050
Cd–Pb	0.469	-0.009	0.460	-8.086	3.189	-4.438
Cu–Cu	10.407	10.387	20.795	-112.243	38.379	-53.070
Cu–Pb	12.465	-0.034	12.431	-60.145	19.463	-28.252
Pb–Pb	-0.018	-0.028	-0.046	-4.460	1.843	-2.663

Las cargas atómicas para los complejos se muestran en la Tabla 5. Las dos columnas  $q(M1)$  y  $q(M2)$  muestran que ambos metales en los complejos presentan una carga  $\sim 1.6$ . Es posible asumir a los metales en un estado de oxidación  $2+$ , dado que el aumento en la población electrónica se debe a la donación de carga por parte de los ligantes que forman su entorno químico.<sup>58</sup>

En los complejos homonucleares, se presenta una pequeña diferencia entre  $q(M1)$  y  $q(M2)$  debido a las diferencias en el ambiente químico del átomo.  $q(M)$  es la suma de  $q(M1)$  y  $q(M2)$ , y el valor más pequeño de esta cantidad se presenta en el complejo  $Cd-Cu-12\text{acr}$ , seguido de  $Cu-Cu-12\text{acr}$  y  $Cu-Pb-12\text{acr}$ , todos complejos con cobre. Así, los átomos de cobre se estabilizan en el complejo cuando aumentan su población electrónica.

La población de espín para cada metal,  $N_S(M)$ , es como se esperaba. Los complejos con multiplicidad doblete o triplete, presentan un valor de  $\sim 0.8 N_S$  localizada en los átomos de cobre, mientras que los otros metales exhiben un valor de cero.

La suma de las cargas para todos los átomos de carbono, oxígenos e hidrógeno se presentan como  $q(C)$ ,  $q(O)$  y  $q(H)$ . Como se observa en la Figura 7, los metales interactúan con oxígenos de dos motivos:  $12\text{acr}$  y  $H_2O$ . Dado que  $Cu$  tiende a interactuar también con átomos de hidrógeno del  $12\text{acr}$  (ver Figuras 7b y 7d) los valores de  $q(H)$  son más altos que los complejos sin cobre, indicando una transferencia electrónica del esqueleto de carbono-hidrógeno al  $Cu$ . Finalmente, analizando los valores de  $q(12\text{acr})$  y  $q(H_2O)$  se infieren las contribuciones de oxígeno a la transferencia de carga en los complejos, en donde los sistemas  $Cd-Cu$ ,  $Cu-Cu$  y  $Pb-Pb$  son los que interactúan principalmente con moléculas de agua, debido a que presentan la mayor transferencia electrónica, dado la menor magnitud en  $q(H_2O)$ , en contraste con los otros tres sistemas.

Tabla 5: Cargas atómicas QTAIM para la formación de complejos  $M-M-12\text{acr}$ , todas en unidades atómicas

M1-M2	$q(M1)$	$q(M2)$	$q(M)$	$N_S(M1)$	$N_S(M2)$	$q(C)$	$q(O)$	$q(H)$	$q(12\text{acr})$	$q(H_2O)$
$Cd-Cd$	1.610	1.599	3.208	0.000	0.000	14.911	-34.473	8.353	-11.466	0.256
$Cd-Cu$	1.609	1.570	3.179	0.000	0.850	14.998	-34.653	8.476	-11.291	0.112
$Cd-Pb$	1.612	1.625	3.237	0.000	0.000	14.843	-34.459	8.381	-11.418	0.183
$Cu-Cu$	1.614	1.578	3.191	0.895	0.852	14.921	-34.661	8.550	-11.278	0.089
$Cu-Pb$	1.604	1.601	3.204	0.872	0.000	14.980	-34.698	8.515	-11.388	0.185
$Pb-Pb$	1.621	1.600	3.221	0.000	0.000	14.974	-34.595	8.398	-11.308	0.085

#### 4.2.6. Análisis termodinámico de los complejos optimizados $M-M-12\text{acr}$

El cálculo de las energías libres se realizó para los complejos optimizados. La Tabla 6 presenta los cambios en la energía libre para el proceso:  $2 M(H_2O)_6^{2+} + 12\text{acr} \longrightarrow M-M-12\text{acr}(H_2O)_6 + 6 H_2O$ , en donde las seis moléculas de agua en la especie  $M-M-12\text{acr}(H_2O)_6$  son elegidas a través del radio de  $3.5 \text{ \AA}$  impuesto para cada metal. Los valores están corregidos transformando a un estado  $1M$  y considerando los efectos de la caja de solvente, como el equipo de Galano recomienda.<sup>59,60</sup> Los valores de  $\Delta G$ , mostrados en la Tabla 4, revelan un proceso de quimisorción, el cual correlaciona con los datos experimentales<sup>3</sup> presentados en la Figura 8. A su vez, la Figura 8 describe la eficiencia de remoción de la membrana como función del grado de injerto de acrilato. En el proceso experimental, la membrana absorbe los tres cationes de una disolución en donde sales de los tres metales están presentes, posteriormente se cuantifica la remoción. El porcentaje de remoción de una membrana con  $154\%$  de injerto presenta la misma tendencia que el valor calculado

$\Delta K_S(12\text{acr})$ , el cual indica la mayor estabilidad de complejos cobre, seguida por cadmio y plomo, en ese orden.

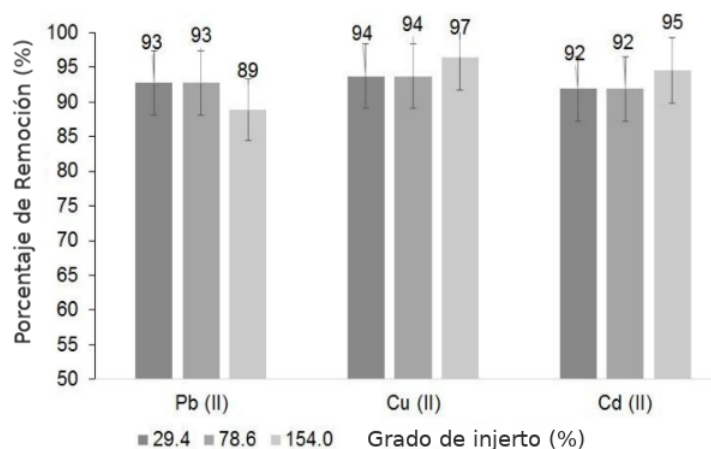


Figura 8: Efectos del grado de injerto en la remoción de iones metálicos en una mezcla de los tres iones.

Considerando los datos de la Tabla 6, se observa una diferencia máxima entre los resultados de  $\Delta G$  entre los complejos Cd–Pb y Pb–Pb (16.1 kcal/mol). Esta diferencia muestra la importancia de las interacciones de cadmio en los sistemas con plomo. Como aparece en la Figura 6, la molécula Cd–Pb–12acr fue la que presentó el mayor valor en RMSD, con esto se concluye que los cambios estructurales del polímero no son el único criterio para alcanzar un valor alto en el  $\Delta G$  de absorción, puesto que los parámetros electrónicos también cobran importancia.

El resto de los valores se encuentran cercanos unos con otros, y se perciben muy pequeñas diferencias entre los complejos homonucleares de plomo y cadmio al ser comparados con sus análogos con cobre, en donde Cd–Cu–12acr y Cu–Pb–12acr son más estables en términos termodinámicos por  $\sim 1$  kcal/mol.

Tabla 6: Energía libre de formación para los complejos M–M–12acr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>

Sistema	$\Delta G$ (kcal/mol)
Cd–Cd–12acr	-67.2
Cd–Cu–12acr	-68.7
Cd–Pb–12acr	-70.6
Cu–Cu–12acr	-58.8
Cu–Pb–12acr	-56.8
Pb–Pb–12acr	-54.5

---

## 5. Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue explicar la capacidad de remoción de una membrana de polipropileno modificada con acrilato. Para alcanzar el objetivo, propusimos un modelo de membrana modificada, en donde el injerto de acrilato se simuló mediante un homopolímero.

Logramos describir las interacciones entre tres cationes,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  con grupos acrilato y moléculas de agua, basándonos en Dinámicas Moleculares *Ab Initio* y en un análisis Cuántico Topológico. Las esferas de coordinación para cada centro metálico fueron determinadas, se observó que las moléculas de agua y de acrilato forman patrones tetra, penta y hexacoordinados. Además, existen moléculas que forman interacciones puente entre los dos centros metálicos. De forma adicional, se observó que los átomos de cobre interactúan con átomos de hidrógeno de la estructura de acrilato.

Los valores  $\Delta K_S$  fueron calculados y utilizados para analizar la estabilidad local de los átomos y grupos orgánicos en los complejos. Se encontró que  $\Delta K_S(12\text{acr})$  dirige la absorción metálica, dado que los valores de mayor magnitud se mostraron en los complejos con cationes cobre, en acorde a los datos experimentales.

Por otro lado, se implementó un análisis de carga para entender el origen de la estabilización. Como resultado, se observó que el átomo de cobre tiende a *ganar* electrones. Al no observar otra variación importante en el metal, se cree que este cambio electrónico origina las variaciones en  $\Delta K_S$ , y este a su vez logra explicar la estabilización del complejo entero.

Finalmente, los valores de  $\Delta G$  calculados revelan la viabilidad de un proceso de quimisorción. La comparación de los datos teóricos experimentales permitió entender la importancia de las contribuciones de las interacciones metálicas en el proceso de remoción. Notablemente, la eficiencia experimental presenta la misma tendencia que el valor calculado  $\Delta K_S(12\text{acr})$ . Así, la combinación de estos parámetros fue usada como indicador de la capacidad de absorción de la membrana modificada.



---

## Referencias

- [1] A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, and A. Zarghan, "Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7732–7743, jul 2012.
- [2] S. K. Gunatilake, "Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater," vol. 1, no. 1, pp. 12–18, 2015.
- [3] K. E. Zárate-Rodríguez, R. M. Gómez-Espinosa, R. Natividad-Rangel, R. Romero-Romero, A. Núñez-Pineda, B. Meza-González, and F. Cortés-Guzmán, "Metal ions removal by a functionalized polypropylene membrane and coordination site model," *Unpublished*, 2020.
- [4] I. Persson, P. Persson, M. Sandström, and A. S. Ullström, "Structure of Jahn-Teller distorted solvated copper(II) ions in solution, and in solids with apparently regular octahedral coordination geometry," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 7, pp. 1256–1265, 2002.
- [5] I. Persson, K. Lyczko, D. Lundberg, L. Eriksson, and A. Pjaczek, "Coordination chemistry study of hydrated and solvated lead(II) ions in solution and solid state," *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 1058–1072, 2011.
- [6] D'Angelo, G. Chillemi, V. Barone, G. Mancini, N. Sanna, and I. Persson, "Experimental evidence for a variable first coordination shell of the cadmium(II) ion in aqueous, dimethyl sulfoxide, and N,N- dimethylpropyleneurea solution," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 18, pp. 9178–9185, 2005.
- [7] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, and J. Vandevondede, "Cp2k: Atomistic simulations of condensed matter systems," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 4, no. 1, pp. 15–25, 2014.
- [8] Y. H. Zhao, H. B. Xu, Y. M. Fu, K. Z. Shao, S. Y. Yang, Z. M. Su, X. R. Hao, D. X. Zhu, and E. B. Wang, "A series of lead(II)-organic frameworks based on pyridyl carboxylate acid N-oxide derivatives: Syntheses, structures, and luminescent properties," *Crystal Growth and Design*, vol. 8, no. 10, pp. 3566–3576, 2008.
- [9] S. Dutta, S. Chakraborty, M. G. Drew, A. Frontera, and A. Ghosh, "Two Geometrical Isomers of a 1D Coordination Polymer: Rationalization by Theoretical Calculations and Variation of Electrical Properties with the Change in Binding Mode of Dicarboxylate Linker," *Crystal Growth and Design*, vol. 19, no. 10, pp. 5819–5828, 2019.
- [10] X. M. Li, Q. W. Wang, P. Y. Zhan, and Y. R. Pan, "Synthesis, Crystal Structure and Theoretical Calculations of a Cadmium(II) Coordination Polymer Assembled by 4,4-Oxydibenzoic Acid and 1,3-Bis(imidazol-1-ylmethyl)-Benzene Ligands," *Journal of Chemical Crystallography*, vol. 46, no. 4, pp. 163–169, 2016.
- [11] L. Tabrizi, H. Chiniforoshan, P. McArdle, H. Tavakol, B. Rezaei, and M. M. Dehcheshmeh, "Selective gas sorption and electrochemical properties of a dicyanamide coordination polymer: Insight from experimental and theoretical study," *Polyhedron*, vol. 69, pp. 84–89, 2014.

- 
- [12] S. Sahana, G. Mishra, S. Sivakumar, and P. K. Bharadwaj, "A 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT)-quinoline conjugate: A highly specific fluorescent probe for Hg<sup>2+</sup> based on ESIPT and its application in bioimaging," *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 46, pp. 20139–20146, 2015.
- [13] A. Kommu, S. Namsani, and J. K. Singh, "Removal of heavy metal ions using functionalized graphene membranes: A molecular dynamics study," *RSC Advances*, vol. 6, no. 68, pp. 63190–63199, 2016.
- [14] S. Talati, A. Mohebbi, and H. Dorrani, "Investigation of the Capability of Carbon Nanotube Membranes in Separating the Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Molecular Dynamics Simulation," *Journal of Engineering Thermophysics*, vol. 28, no. 1, pp. 123–137, 2019.
- [15] A. Panahi, A. Shomali, M. H. Sabour, and E. Ghafar-Zadeh, "Molecular dynamics simulation of electric field driven water and heavy metals transport through fluorinated carbon nanotubes," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 278, pp. 658–671, 2019.
- [16] F. Lahrouch, A. C. Chamayou, G. Creff, M. Duval, C. Hennig, M. J. Lozano Rodriguez, C. Den Auwer, and C. Di Giorgio, "A Combined Spectroscopic/Molecular Dynamic Study for Investigating a Methyl-Carboxylated PEI as a Potential Uranium Decorporation Agent," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 3, pp. 1300–1308, 2017.
- [17] J. Azamat and A. Khataee, "Improving the performance of heavy metal separation from water using MoS<sub>2</sub> membrane: Molecular dynamics simulation," *Computational Materials Science*, vol. 137, pp. 201–207, 2017.
- [18] P. Wang, M. Wang, F. Liu, S. Ding, X. Wang, G. Du, J. Liu, P. Apel, P. Kluth, C. Trautmann, and Y. Wang, "Ultrafast ion sieving using nanoporous polymeric membranes," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, 2018.
- [19] S. Lin and M. J. Buehler, "Mechanics and molecular filtration performance of graphyne nanoweb membranes for selective water purification," *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, pp. 11801–11807, 2013.
- [20] M. Kamal Kandezi, M. Shadman Lakmehsari, and C. F. Matta, "Electric field assisted desalination of water using B- and N-doped-graphene sheets: A non-equilibrium molecular dynamics study," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 302, p. 112574, 2020.
- [21] J. VandeVondele and J. Hutter, "An efficient orbital transformation method for electronic structure calculations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 10, pp. 4365–4369, 2003.
- [22] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [23] J. VandeVondele and J. Hutter, "Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases," *Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 11, 2007.
- [24] S. Goedecker and M. Teter, "Separable dual-space Gaussian pseudopotentials," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 54, no. 3, pp. 1703–1710, 1996.

- 
- [25] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, 2010.
- [26] C. Spreafico and J. VandeVondele, "Excess Electrons and Interstitial Li Atoms in TiO<sub>2</sub> Anatase: Properties of the (101) Interface," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 27, pp. 15009–15018, 2015.
- [27] F. Schiffmann, J. VandeVondele, J. Hutter, A. Urakawa, R. Wirz, and A. Baiker, "An atomistic picture of the regeneration process in dye sensitized solar cells," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 11, pp. 4830–4833, 2010.
- [28] G. J. Martyna and M. E. Tuckerman, "Long Range Interactions in Ab Initio and Force-," vol. 2810, no. June 1998, 2010.
- [29] C. Liu, Y. Tan, S. Lin, H. Li, X. Wu, L. Li, Y. Pei, and X. C. Zeng, "CO self-promoting oxidation on nanosized gold clusters: Triangular Au<sub>3</sub> active site and CO induced O-O scission," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 7, pp. 2583–2595, 2013.
- [30] S. Lubber, M. Iannuzzi, and J. Hutter, "Raman spectra from ab initio molecular dynamics and its application to liquid S -methyloxirane," *Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 9, 2014.
- [31] 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. ZaGzewski, 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-16 Revision C.01," 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [32] P. J. Hay and W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitale," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, pp. 299–310, 1985.
- [33] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396, 2009.
- [34] T. A. Keith, "Aimall (version 19.10.12)," 2019. TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA.
- [35] M. Krośnicki, A. Kedzierski, T. Urbańczyk, and J. Koperski, "Rydberg states of the CdAr van der Waals complex," *Physical Review A*, vol. 99, no. 5, pp. 1–22, 2019.

- 
- [36] K. K. Das, H. P. Liebermann, R. J. Buenker, and G. Hirsch, "Ab initio configuration interaction calculations of the potential curves and lifetimes of the low-lying electronic states of the lead dimer," *Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 17, pp. 6631–6642, 1996.
- [37] T. A. Isaev, N. S. Mosyagin, A. V. Titov, A. B. Alekseyev, and R. J. Buenker, "GRECP/5e-MRD-CI calculation of the electronic structure of PbH," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 88, no. 5, pp. 687–690, 2002.
- [38] E. Karakyriakos, J. R. Davis, C. J. Wilson, S. A. Yates, A. J. McKinley, L. B. Knight, R. Babb, and D. J. Tyler, "Neon and argon matrix ESR and theoretical studies of the  $12\text{CH}_3\text{Cd}$ ,  $12\text{CD}_3\text{Cd}$ ,  $13\text{CH}_3\text{Cd}$ ,  $12\text{CH}_3111\text{Cd}$ , and  $12\text{CH}_3113\text{Cd}$  radicals," *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 7, pp. 3398–3410, 1999.
- [39] F. Gao, C. L. Yang, Z. Y. Hu, and M. S. Wang, "Multireference configuration interaction potential curve and analytical potential energy function of the ground and low-lying excited states of CdSe," *Chinese Physics*, vol. 16, no. 12, pp. 3668–3674, 2007.
- [40] O. A. Hernández-Aguirre, A. Núñez-Pineda, M. Tapia-Tapia, and R. M. G. Espinosa, "Surface Modification of Polypropylene Membrane Using Biopolymers with Potential Applications for Metal Ion Removal," *Journal of Chemistry*, vol. 2016, 2016.
- [41] A. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, and M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*. New York: Wiley, sixth ed., 1999.
- [42] A. Bankura, A. Karmakar, V. Carnevale, A. Chandra, and M. L. Klein, "Structure, dynamics, and spectral diffusion of water from first-principles molecular dynamics," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 50, pp. 29401–29411, 2014.
- [43] M. C. F. Wander and A. E. Clark, "Hydration Properties of Aqueous Pb ( II ) Ion," vol. 47, no. 18, pp. 8233–8241, 2008.
- [44] K. Sargsyan, C. Grauffel, and C. Lim, "How Molecular Size Impacts RMSD Applications in Molecular Dynamics Simulations," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 4, pp. 1518–1524, 2017.
- [45] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, "VMD – Visual Molecular Dynamics," *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, pp. 33–38, 1996.
- [46] T. Husch, L. Freitag, and M. Reiher, "Calculation of Ligand Dissociation Energies in Large Transition-Metal Complexes," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 14, no. 5, pp. 2456–2468, 2018.
- [47] V. H. M. da Silva, D. G. S. Quattrociochi, S. R. Stoyanov, J. W. M. Carneiro, L. M. da Costa, and G. B. Ferreira, "A DFT study of the interaction between  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  and monodentate O-, N-, and S-donor ligands: bond interaction analysis," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 24, no. 1, 2018.
- [48] G. Sciortino, J. D. Maréchal, I. Fábíán, N. Lihi, and E. Garribba, "Quantitative prediction of electronic absorption spectra of copper(II)–bioligand systems: Validation and applications," *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 204, no. November 2019, p. 110953, 2020.

- 
- [49] H. Fleischer, Y. Dienes, B. Mathiasch, V. Schmitt, and D. Schollmeyer, "Cysteamine and its homoleptic complexes with group 12 metal ions. Differences in the coordination chemistry of ZnII, CdII, and HgII with a small N,S-donor ligand," *Inorganic Chemistry*, vol. 44, no. 22, pp. 8087–8096, 2005.
- [50] S. Sagdinc and H. Pir, "Spectroscopic and DFT studies of flurbiprofen as dimer and its Cu(II) and Hg(II) complexes," *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 73, no. 1, pp. 181–194, 2009.
- [51] T. A. Keith and M. J. Frisch, "Subshell fitting of relativistic atomic core electron densities for use in QTAIM analyses of ECP-based wave functions," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 45, pp. 12879–12894, 2011.
- [52] N. Sebastian, B. George, and B. Mathew, "Metal complexes of poly(acrylic acid): Synthesis, characterization and thermogravimetric studies," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 60, no. 2-3, pp. 371–375, 1998.
- [53] M. Borsari, "Cadmium: Coordination Chemistry," *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, pp. 1–16, 2014.
- [54] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules: A Quantum Theory," 1990.
- [55] L. Albrecht, R. J. Boyd, O. M6, and M. Y6ñez, "Cooperativity between hydrogen bonds and beryllium bonds in (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>BeX<sub>2</sub> (n=1-3, X=H, F) complexes. A new perspective," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 42, pp. 14540–14547, 2012.
- [56] M. Mal6ek, L. Bu6insk6y, F. Teixeira, and M. N. D. Cordeiro, "Detection of simple inorganic and organic molecules over Cu-decorated circumcoronene: A combined DFT and QTAIM study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 23, pp. 16021–16032, 2018.
- [57] E. A. Galv6n-Garc6a, E. Agacino-Vald6s, M. Franco-P6rez, and R. G6mez-Balderas, "[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (n = 1–6) complexes in solution phase: a DFT hierarchical study," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 136, no. 3, 2017.
- [58] P. Popelier, *Atoms in molecules. An Introduction*. Manchester: Pearson Education, 2000.
- [59] R. A. Alberty, "The Foundations of Chemical Kinetics (Benson, Sidney W.)," *Journal of Chemical Education*, vol. 37, no. 12, p. 660, 1960.
- [60] A. Galano and J. R. Alvarez-Idaboy, "A computational methodology for accurate predictions of rate constants in solution: Application to the assessment of primary antioxidant activity," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 34, no. 28, pp. 2430–2445, 2013.



Research paper

# Computational modeling of metal ions removal by a modified polypropylene membrane

 Brandon Meza-González<sup>a</sup>, Rosa María Gómez-Espinosa<sup>b,\*</sup>, Fernando Cortés-Guzmán<sup>a,\*</sup>
<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, Mexico 04510, Mexico

<sup>b</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Carretera Km. 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca - Atlacomulco, Toluca de Lerdo, México 50200, Mexico

## HIGHLIGHTS

- Ab Initio Molecular Dynamics of modified polypropylene membrane.
- Characterization of coordination shells of cadmium, copper and lead ions in a modified polymer.
- Quantum topological analysis of metallic interactions in polymer complexes.
- Explanation of experimental removal efficiency of the modified membrane through quantum local properties.

## ARTICLE INFO

### Keywords:

 Absorption  
 Heavy metal  
 Modified membrane  
 Molecular dynamics  
 Topological analysis  
 Membrane model

## ABSTRACT

A model of polypropylene membrane modified with acrylic acid has been proposed to understand the experimental removal efficiency of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ . To provide a description for bimetallic complexes, Ab Initio MD and Quantum Topological Analysis were carried out.  $\Delta K_S$ ,  $q$  and  $\Delta G$  values have been calculated and it has been observed that  $\Delta K_S(12\text{acr})$  drives the metal absorption, where the stabilization is higher for copper-containing complexes.  $\Delta K_S(12\text{acr})$  has presented the same tendency as the experimental removal efficiency. Thus, the model proposed can explain the experimental data and it can clarify the metal contributions to the absorption process.

## 1. Introduction

Heavy metal contamination of water sources is a severe environmental worldwide problem due to the untreated waste discharges from mining, metallurgical, electronic and automotive industries [1]. The impact of the high concentration of the potential toxic metal ions on the ecosystems has been extensively studied. Nowadays, different methods to remove heavy metals from wastewater have been broadly studied, for instance ion-exchange, precipitation, solvent extraction, adsorption, chemical precipitation and reverse osmosis [2].

In order to gain insight about the nature of the chemical interactions, which allow the adsorption of the metal ions into the modified membrane, we propose a model of the experimentally modified polypropylene membrane, where the grafted polyacrylic acid is simulated as a homopolymer to enable the quantum simulations. Our hypothesis is that the carboxylate-rich environment allows coordination of metal ions and their stabilization. In this work, we provide a description of the interactions between three cations,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and the acrylate

groups, using both Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD) and Quantum Topological analysis (QCT). In the same way, we also describe the interactions between metals, which are mediated through solvent interactions, and how these interactions impact the capability of the polymer to absorb the metals. There are several reports where the coordination polymers were studied using DFT [3–6], and metal filtration with graphite or boron nitride membranes employing molecular mechanics techniques [7–15], but there are no studies of a dynamical quantum process of metal-polymer systems.

## 2. Computational details

In order to obtain local minima in the potential energy surface (PES) of each system, a AIMD was performed using CP2K 6.1 code [16]. The QUICKSTEP algorithm was used for the QM subsystem with orbital transformation applied [17] and a 0.5 fs time step. Born Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) were carried out in a NVT ensemble with a GLE thermostat ( $T = 300$  K) and 133 water molecules as explicit

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [rmgomez@uaemex.mx](mailto:rmgomez@uaemex.mx) (R.M. Gómez-Espinosa), [fercor@unam.mx](mailto:fercor@unam.mx) (F. Cortés-Guzmán).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137452>

Received 27 March 2020; Received in revised form 3 April 2020; Accepted 3 April 2020

Available online 11 April 2020

0009-2614/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Table 1**  
Cutoff and Relative Cutoff in Rydbergs for each M–M complex.

Cutoff/ Relative Cutoff	Cu	Cd	Pb
Cu	300/70	–	–
Cd	400/40	1000/20	–
Pb	500/60	800/80	280/40

solvation, using MT integrator for periodic conditions [18]. The systems were equilibrated within 5 ps [19,20] using Perdew-Burke-Erzerhof [21] exchange-correlation functional, MOLOPT basis set (double-zeta optimized basis set) [22] and corresponding GTH pseudopotentials [23] for atoms in complexes, Grimme's D3 dispersion corrections were also included [24]. This method has shown good results in calculations involving metals and organic moieties [25,26]. The plane wave density cutoff and relative cutoff were calibrated for each system, assuring the reliability of calculations, results are shown in Table 1. Analysis of trajectories enables us to extract energy minima. Then, wave functions were obtained with optimization calculation [27] of the extracted minima from AIMD, using M06-2X/LANL2DZ [28,29] level of theory and SMD model of solvent [30], maintaining explicit waters in a radius of 3.5 Å for each metal. The local and atomic properties were calculated employing AIMAll 19 [31] program.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Membrane model

Experimentally, the acrylic acid is grafted on a polypropylene membrane through a radical reaction photo-initiated by benzophenone, as shown in Fig. 1, yielding a flexible C–C chain [32]. In this work, this material was modeled using only the acrylate molecules as the main construction block without the account of the membrane. The model considers the polymerization of 12 acrylate units.

The model of 12 acrylates (12acr) was equilibrated using MD calculations with periodic conditions along the XY plane. Water molecules and cationic sodium atoms were considered in order to neutralize the system, hence 12 negative charges are avoided. Fig. 2 presents the optimized model for the 12acr model, extracted from a MD after 4.9 ps. It is shown that carboxylate motifs present staggered conformation due to possible electrostatic repulsion, thus, stabilization of this structure yields in vacancy sites for the metal absorption.

#### 3.2. Metal Absorption

Once the membrane model was equilibrated and optimized, the metal absorption process was studied, where all possible metal–metal, M–M, combinations were considered to compare with our experimental results [33], with  $M^{2+}$  is Cu, Cd or Pb. For the MD calculations, charge neutralization, explicit solvation and the different possible spin states for each complex were included. In this study, Cu–M–12acr complexes were calculated at doublet spin state and the M–M–12acr complexes, with M = Cd, Pb, were considered at singlet spin state. For the Cu–Cu

systems, it is known that high and low spin states are possible [34], then, singlet (Cu–Cu–12acr– $M_1$ ) and triplet (Cu–Cu–12acr– $M_3$ ) states were studied through AIMD equilibration. The energetic profiles for each spin state are presented in Fig. 3, where it can be noticed that Cu–Cu–12acr– $M_3$  reaches the most stable configuration, differing by ~260 kcal/mol from the singlet state. From this point, Cu–Cu–12acr– $M_3$  for triplet spin state will be named just as Cu–Cu–12acr.

##### 3.2.1. M–M distance profiles

The analysis of the metal–metal interactions is relevant to understand the experimental behavior of the membrane within the removal process, because it is expected to observe a cooperative phenomenon among the metal ions, which affects the metal absorption. M–M distances are depicted for each system in Fig. 4. In all simulations, the initial distance between metal ions is 5.8 Å in order to avoid any artificial interactions. Cd–Pb–12acr was the only complex that presents a M–M distance shorter than 5 Å (around 2.85 ps). Cu–Cu–12acr complex shows the largest M–M distance (8.22 Å), as a consequence of the triplet state. In general, the rest of the simulations stay around the initial distance.

To elucidate a potential stabilization of the M–M interactions, the geometries with the shortest M–M distance (Fig. 4) were full optimized. Nevertheless, it was observed that these structures yield roughly 15 kcal/mol over the ground state structures analyzed. The geometrical and electronic detail of optimized geometries are discussed in Sections 3.2.4 and 3.2.5: *Structural and Electronic analysis of M–M–12acr optimized complexes*. From these data, it is concluded that interactions that provoke an increase in the removal efficiency are the interactions between metal atoms and the carboxylate oxygen atoms or the solvent molecules. For this reason radial distribution between metals and oxygen atoms (from acrylate and water motifs) and RMSD for carbon backbone were also studied.

##### 3.2.2. Radial distributions and coordination spheres of metal ions

Recently, Mata et coworkers, have studied the role of water molecules in the  $Na^+$  and  $Cl^-$  separation [15]. They suggested the mobility of ions depends on the number of solvation molecules. Accordingly, it is important to understand the coordination spheres of the metal ions. For this purpose, we analyze the M–O radial distributions, which were extracted from MD trajectories.

Bankura and coworkers [35] reported that the PBE-D3 method is capable of describes the tetrahedral hydrogen bonding network in a bulk of 64 water molecules. Although PBE-D3 functional actually overestimate the oxygen–oxygen pair correlation in the bulk of water, the pair functions presented in Fig. 5 correlate perfectly with the typical M–OH<sub>2</sub> distance reported in EXAFS experiments: 2.50 Å for lead, 1.96 Å for equatorial oxygen in Cu complexes and 2.30 Å in cadmium [36–38].

Lead complexes present a patten of one first coordination sphere around 2.5 Å, a second less intense signal at 4.5 Å and the third coordination sphere is observed at 7.0 Å. The Pb–Pb–12acr complex shown in Fig. 5f presents a clear three–shells pattern, whereas Cd–Pb–12acr (Fig. 5c) and Cu–Pb–12acr (Fig. 5e) have a distinctive

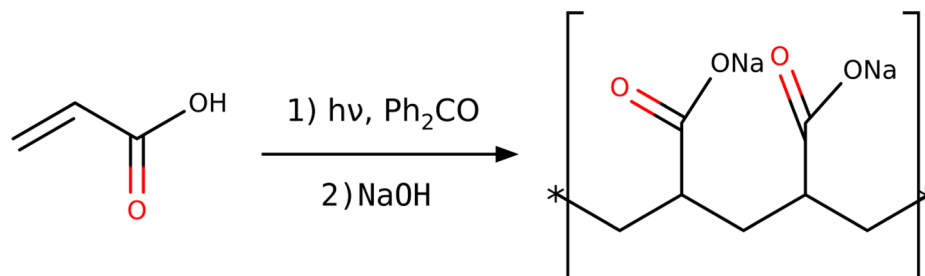


Fig. 1. Proposed mechanism for membrane formation.

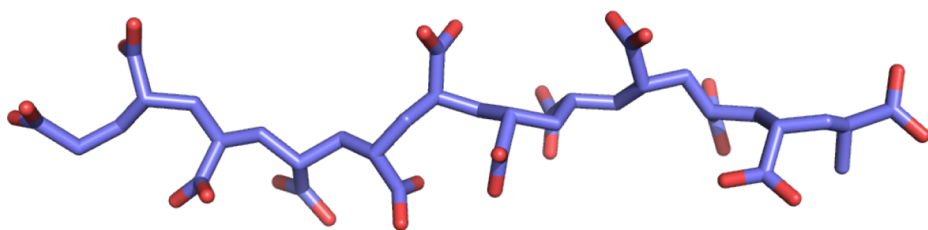


Fig. 2. Optimized 12acr structure.

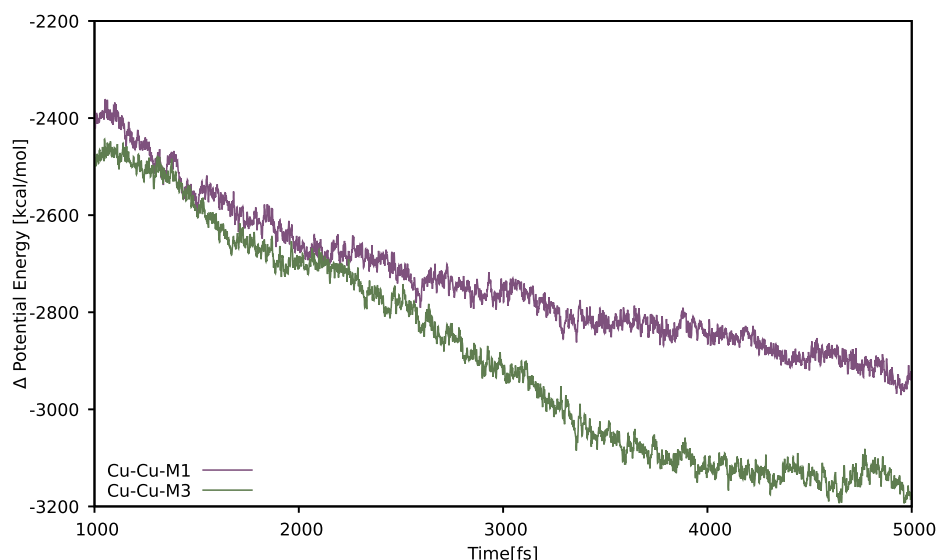


Fig. 3. Energy profile for Cu-Cu-12acr systems.

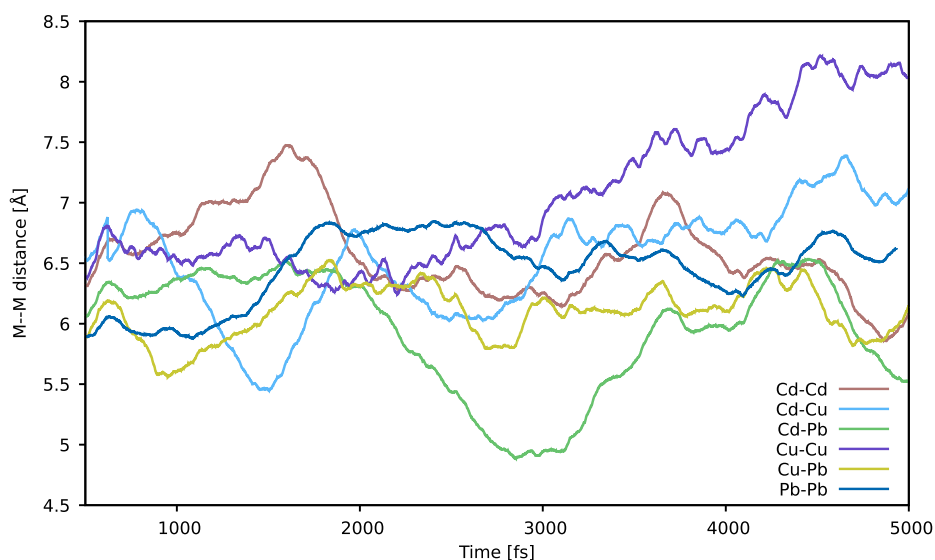


Fig. 4. M-M distance profiles for M-M-12acr complexes.

separation of the first signal, branched around 2.3 Å and 2.5 Å. This separation occurs because there is a differentiation between the oxygen atoms from the carboxylate groups and from water molecules. This phenomena may be a consequence of the lone pair effect [39], that force a change in the first coordination sphere, in contrast with homonuclear Pb-Pb-12acr structure. Structural parameter depicted in Table 3 show that lead complexes present a higher number of bond paths between Pb and  $O_{acr}$ , in comparison to Cd and Cu. Thus, lead in M-Pb-12acr complexes exhibits a coordination shell of 5 or 6 members, in which there are more  $O_{acr}$  interactions in lead, that in the other M cation.

Cadmium complexes showed two coordination shells, one is around 2.30 Å and a second one was very diffuse around 4.30 Å. In cadmium complexes, a solvent structure was less obvious in comparison with Pb systems. Considering Cd-Cd-12acr structure (Fig. 5a), the first sphere is very sharp at 2.25 Å whilst the second coordination shell is not well-defined between 3.75 Å and 4.25 Å. On the contrary, in Fig. 5b, Cd-Cu-12acr shows a most pronounced Cd-O second sphere as a result of Cu interactions in the carboxylate. Thus, Cu- $H_{12acr}$  interactions, in Cd-Cu-12acr lead to sharper second coordination sphere in cadmium. Parameters in Table 3 show that Cd exhibits a four ligands first coordination sphere in Cd-Cu-12acr and a five ligand one in



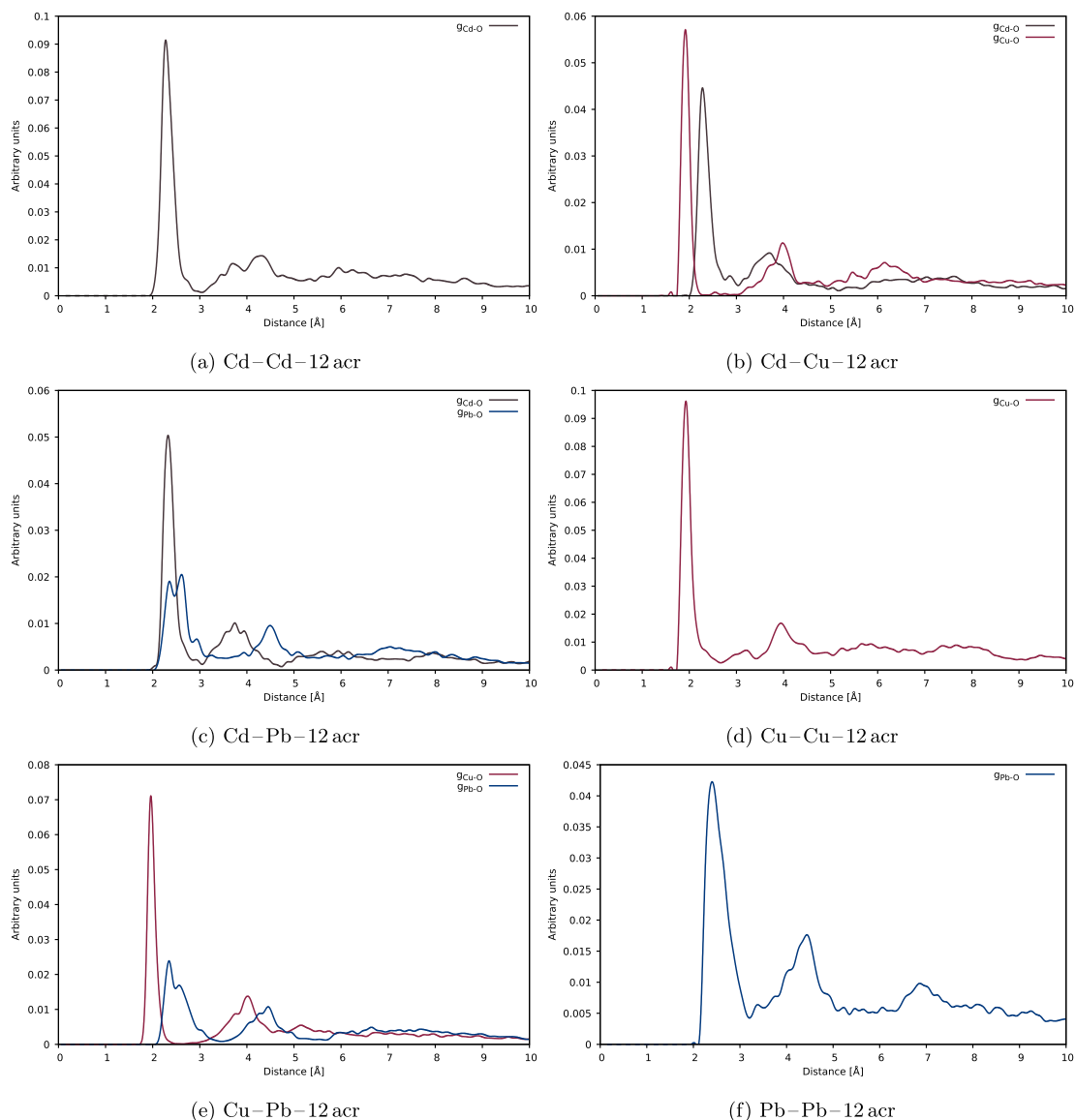


Fig. 5. Radial Distribution for M-M-12acr complexes.

Cd-Cd-12acr and Cd-Pb-12acr.

Lastly, Cu-Cu-12acr system shows brief signals between the two main shells at 1.95 Å and 3.85 Å, as presented in Fig. 5d in contrast to Cd-Cu and Cu-Pb complexes. This can be an indication of the lack of structural arrangement when Cu interacts solely with other Cu atoms. Structural parameters (Table 3) indicate that in Cu-Cu-12acr system there are more Cu-O<sub>acr</sub> interactions. Thus, M-O<sub>acr</sub> interactions create an environment with less well-defined coordination sphere of cations.

### 3.2.3. RMSD analysis of carbon backbone

The root-mean-square deviation of atomic positions, RMSD, allows to estimate the conformational change of a structure [40]. Before calculating the RMSD for carbon backbone structure, global rotational and translational motions of the molecule from the trajectory were removed using a least-squares fit as implemented in VMD [41]. The results are shown in Fig. 6 and Table 2. A value of 1.08 Å for 12acr is considered as reference to understand deviations because of thermal stabilization during the AIMD. Table 2 depicts the average, standard deviation and maximum value of the RMSD analysis. Lead tends to provoke the most pronounced structural change in complexes, considering the carbon scaffold. The larger differences were presented in lead-containing complexes. Pb-Pb-12acr reaches 1.946 Å and Cd-Pb-12acr 1.664 Å.

Interestingly, Cu-Pb-12acr shows a max RMSD value of 1.315 Å, in this structure Cu-Pb distance presented the smallest deviation. This may be another sign of the copper tendency to stabilize metallic systems through a structural arrangement, favored by copper atomic size. As a consequence, lead-containing systems may present a slow absorption efficiency, explained by the lead requirement for a greater organization in the coordination sphere and also by the structural change that Pb needs to reach a low energy point. Cu-Cu-12acr, Cd-Cd-12acr and Cd-Cu-12acr complexes present a maximum RMSD at 1.547 Å, 1.350 Å, and 1.203 Å, respectively. Similar to Cu-Pb-12acr RMSD analysis, an interaction of Cu and one different cation yields in a decrease in RMSD. It is depicted that Cd-Cu-12acr has the lowest value of max RMSD in this row of molecules. As a result, the absence of significant change might be related to a better absorption over the membrane due to its mechanical properties.

### 3.2.4. Structural analysis of M-M-12acr optimized complexes

The structure of the metals complexes were analyzed by Quantum Chemical Topology. In order to avoid the problem of spurious electron density critical points, the additional core electron density function (EDF) data was included. This data is used to represent the electron density of the ECP-modeled core electrons. As, Keith and Frisch suggest

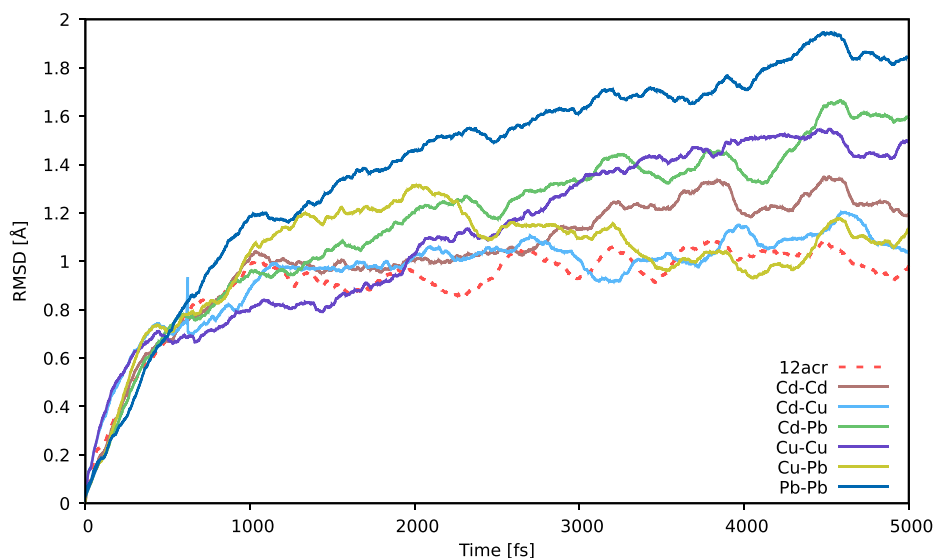


Fig. 6. RMSD for carbon chain backbone.

Table 2

RMSD calculated values for carbon chain backbone.

System	AVG (Å)	SD (Å)	MAX (Å)
12acr	0.907	0.186	1.090
Cd–Cd–12acr	1.031	0.258	1.350
Cd–Cu–12acr	0.960	0.182	1.203
Cd–Pb–12acr	1.185	0.351	1.664
Cu–Cu–12acr	1.130	0.343	1.547
Cu–Pb–12acr	1.020	0.236	1.315
Pb–Pb–12acr	1.413	0.443	1.946

for atoms in this work, simply representing the corresponding core electron density using a simple, tightly localized electron density function is actually sufficient to obtain a correct electron density topology and perform QTAIM analyses [42].

As discussed above, local minima from MD trajectories were extracted using two parameters, M–M distances and energies, and then both sets of structures were optimized. The M–M distance structures led in configuration  $\sim 15$  kcal/mol above the set of energy minima from MD. True local minima were confirmed by estimating the normal vibrations within the harmonic approximation.

Molecular graphs for energy minima structures are presented in Fig. 7, where  $\text{Na}^+$  atoms and water molecules were removed to obtain a clear image, but the water molecules within the coordination sphere remains. It is notable that in several cases, M–M interactions are mediated by solvent molecules, which communicate each other by hydrogen bonds, resulting in the formation of stable ring structures [43]. The structural parameters for these complexes are shown in Table 3, which depicts the total number of bond paths observed between a metal ions and the oxygen atoms ( $\text{O}_{\text{acr}}$  and  $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ). The M–M interaction path column shows the molecules between two metals, which form a connectivity pattern as depicted in Fig. 7.

For cadmium complexes, the Cd–O average distance is  $2.28 \text{ \AA} \pm 0.04 \text{ \AA}$ , in good agreement with the reported experimental data [36–38]. The distances with water oxygen atoms and the acrylate motifs are almost the same ( $2.28 \text{ \AA}$  and  $2.29 \text{ \AA}$ , respectively). Analyzing Cd–Cd–12acr system, it is notable that three bridges are formed between cadmium ions, as shown in Fig. 7a. Cd–Cu–12acr (Fig. 7b) shows no clear interaction between metals, only a ring formation that tends to stabilize the complex. The last Cd complex with lead (Fig. 7c) presents two bridge interactions through two and one water molecules. Consequently, ring critical points are formed and the complex is stabilized. Cu–Pb–12acr and Pb–Pb–12acr systems show also these bridge

interactions. Indeed Pb–Pb–12acr presents the largest number of M–M path interactions.

An intricate water network is presented in Pb–Pb–12acr, as shown in Fig. 7f, forcing the carbon backbone to change, as discussed in the RMSD section. Pb–O average distance in all complexes is  $2.62 \text{ \AA} \pm 0.46 \text{ \AA}$ . The large value of the standard deviation is due to a long M –  $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  interactions in Pb–Pb–12acr system.

For all Cu–O distances an average of  $2.04 \pm 0.17 \text{ \AA}$  is obtained, the deviation is presented by the long Cu –  $\text{O}_{\text{acr}}$  distances in Cu–Cu–12acr complex (Fig. 7d). This complex present only one interaction path as  $\text{OH}_2\text{–O}_{\text{acr}}\text{–H}_2\text{O}$ , but Cu– $\text{H}_{\text{acr}}$  interactions add an additional stabilization to the system. Although solvent interactions may be important in absorption process, this is not a crucial parameter in the stabilization of these complexes, since the three cations have similar coordination numbers as depicted in Table 3.

### 3.2.5. Electronic analysis of M–M–12acr optimized complexes

The local stability of the metals in complexes were analyzed by Quantum Chemical Topology. For this purpose was used the scaled Hamiltonian kinetic energy value ( $K_S$ ), which is an approximation to Virial-based total electronic energy of the atom [44,45].  $\Delta K_S$  is employed to understand the total energy contained within each atomic basin [46]. References for metals are  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  complexes in ground states, same as reported in literature [47,37,38], and for the 12acr a calculation with implicit solvent serves as comparison. As shown in Table 4, the process of absorption is mainly driven by the stabilization of the 12acr motif. In general, numeric values for each metal basin,  $\Delta K_S(\text{M})$ , are positive or slightly negative, indicating that metals tend to destabilize when they are absorbed in the membrane. The larger values of  $\Delta K_S(\text{M})$  appears in copper atoms, that is, Cu atoms present an increase in energy in complex formation. Notably, in M–Cu systems, the M atom is locally stabilized in comparison to its homonuclear complex: from an average of 0.407 a.u. in  $K_S(\text{Cd})$  for Cd–Cd–12acr to  $-0.233$  a.u. in Cd–Cu–12acr, and for lead:  $K_S(\text{Pb}) = -0.023$  a.u. in Pb–Pb–12acr to  $-0.034$  a.u. in Cu–Pb–12acr. In these processes, Cu atoms depict an energetic increase. Therefore, the sum of  $\Delta K_S(\text{M1})$  and  $\Delta K_S(\text{M2})$ ,  $\Delta K_S(\text{M})$ , has the largest values when copper is involved in the complex.

As mentioned before, the scaled kinetic energy for the carbon backbone,  $\Delta K_S(12\text{acr})$ , drives the metal absorption in all complexes, where most negative values are showed in Cu systems. Indicating that, in overall, Cu participation increases the stabilization of M–M–12acr species. Lastly, the contribution of water molecules destabilizes systems, mainly in copper-containing complexes. In brief,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  is

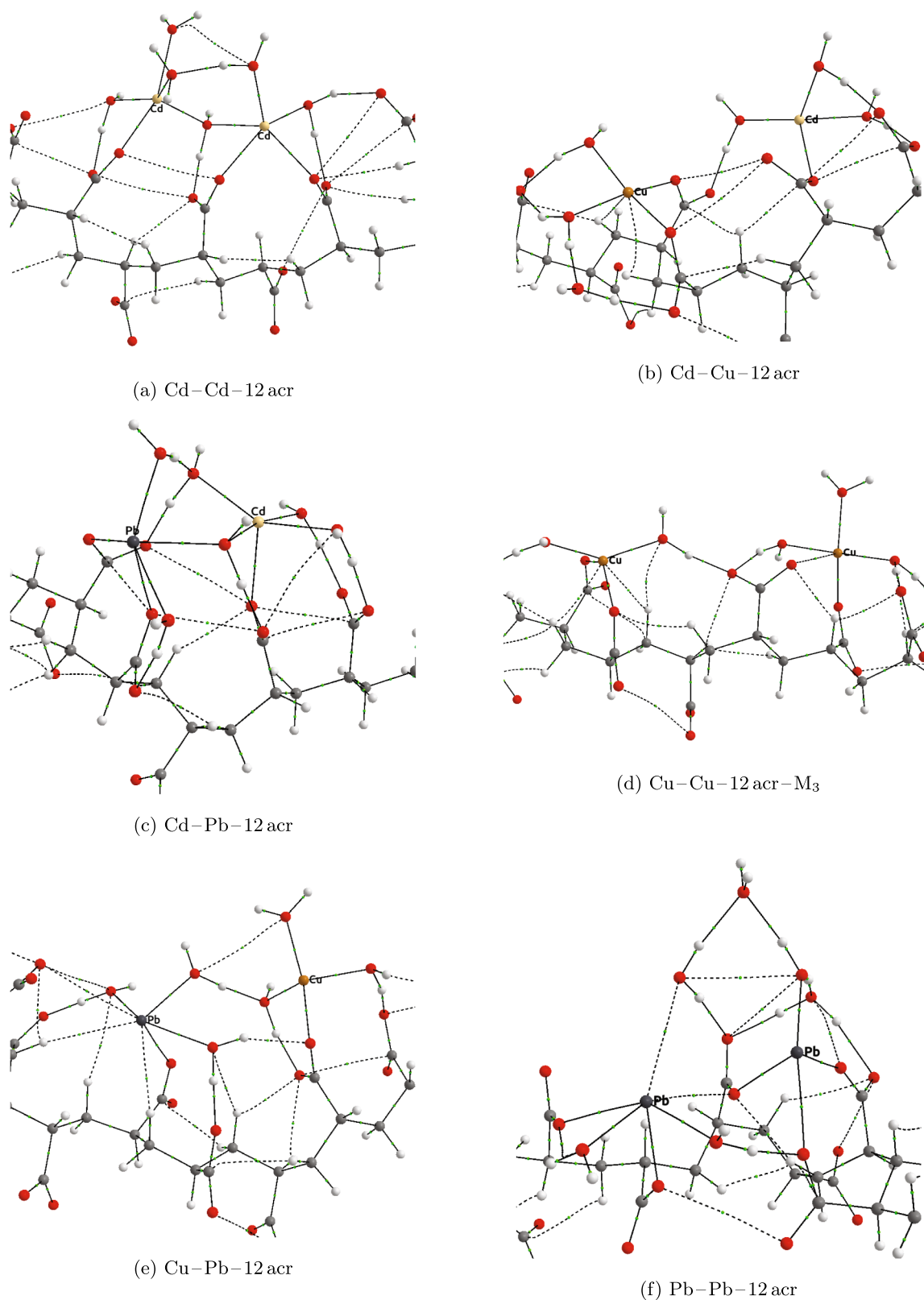


Fig. 7. M–M–12acr molecular graphs.

locally more stable than Cu–M–12acr species, but through interactions with acrylate chain the complexes with copper yield in the most stable structures.

The atomic charges for complexes are shown in Table 5, the two q(M) columns show that both metals in each complex are in 2+

oxidation state. In homonuclear complexes, a small difference between q(M) for each metal is presented due to the different chemical environments that atoms exhibit. The q(M) quantity is the sum of q(M1) and q(M2). The lowest q(M) value is exhibited by Cd–Cu–12acr complex followed by Cu–Cu–12acr and Cu–Pb–12acr, in that order,

**Table 3**  
Structural parameters of M–M–12acr molecular graphs.

System	Distances (Å)						M–M path Interaction
	M <sub>1</sub> – O <sub>H2O</sub>	M <sub>1</sub> – O <sub>acr</sub>	M <sub>2</sub> – O <sub>H2O</sub>	M <sub>2</sub> – O <sub>acr</sub>	M <sub>2</sub> – H <sub>12acr</sub>		
Cd–Cd	2.28, 2.30, 2.30, 2.35	2.27	2.23, 2.31, 2.33	2.27, 2.37	–	–	2H <sub>2</sub> O 1H <sub>2</sub> O
Cd–Cu	2.20, 2.26, 2.27	2.25	1.97, 2.00	1.98, 1.99	2.58, 2.60	–	–
Cd–Pb	2.24, 2.27, 2.27, 2.29	2.31	2.31, 2.47, 2.60	2.29, 2.51	–	–	2H <sub>2</sub> O 1H <sub>2</sub> O
Cu–Cu	1.99, 1.99, 2.02	1.99, 2.68	1.99, 2.01	2.01, 2.03	2.53, 2.53	–	O(acr), 2H <sub>2</sub> O
Cu–Pb	1.97, 2.02, 2.10	1.99	2.26, 2.37, 2.42	2.27, 3.35	2.75, 3.05	–	1H <sub>2</sub> O O(acr), 1H <sub>2</sub> O
Pb–Pb	2.35	2.19, 2.32, 2.59	3.31, 3.34, 3.74	2.24, 2.52, 3.02	–	–	3H <sub>2</sub> O 2H <sub>2</sub> O O(acr), 1H <sub>2</sub> O O(acr)

**Table 4**  
Values of the scaled Hamiltonian kinetic energy  $K_S$  for M–M–12acr complexes, all values in atomic units.

M1-M2	$\Delta K_S(M1)$	$\Delta K_S(M2)$	$\Delta K_S(M)$	$\Delta K_S(12acr)$	$\Delta K_S(H_2O)$	$\Delta K_S(Total)$
Cd–Cd	0.409	0.406	0.815	–11.536	4.469	–6.252
Cd–Cu	–0.233	12.342	12.110	–63.006	20.846	–30.050
Cd–Pb	0.469	–0.009	0.460	–8.086	3.189	–4.438
Cu–Cu	10.407	10.387	20.795	–112.243	38.379	–53.070
Cu–Pb	12.465	–0.034	12.431	–60.145	19.463	–28.252
Pb–Pb	–0.018	–0.028	–0.046	–4.460	1.843	–2.663

interestingly, they are all copper-containing systems. Thus, copper atoms are stabilized when they have more electron population.

The spin population for each metal,  $N_S(M)$ , is just as expected. Complexes with doublet and triplet multiplicity present  $\sim 0.8 N_S$  localized in copper atoms, while other metal atoms depicts a virtual zero.

Sum of charges for all carbon, oxygen and hydrogen atoms are presented as  $q(C)$ ,  $q(O)$  and  $q(H)$ . As shown in Fig. 7, metals interact with oxygen atoms of both 12acr and H<sub>2</sub>O motifs. Since Cu tends to interact also with hydrogen atoms within the carbon backbone (see Figs. 7b, d), the  $q(H)$  values are high, indicating an electron transfer from carbon–hydrogen backbone to Cu. Finally, from  $q(12acr)$  and  $q(H_2O)$ , it can be inferred the oxygen contributions to the charge transfer in complexes, where Cd–Cu, Cu–Cu and Pb–Pb complexes are the ones that interact mainly with water oxygen atoms because they present the largest change of  $q(H_2O)$  in contrast with the other three systems.

### 3.2.6. Thermodynamical analysis of M–M–12acr optimized complexes

Thermodynamical analysis was also carried out for the optimized complexes. Table 6 depicts free energy changes for the 2 M (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> + 12acr → M–M–12acr + 6 H<sub>2</sub>O process. The values are corrected by transforming to 1 M state and by considering the solvent cage effects, as Galano and coworkers recommend [48,49]. The  $\Delta G$  values, shown in Table 4, reveal that the chemisorption process occurs, and they correlate with the experimental data [33] presented in Fig. 8,

**Table 5**  
Atomic charges for M–M–12acr complexes formation, all values in atomic units.

M1-M2	$q(M1)$	$q(M2)$	$q(M)$	$N_S(M1)$	$N_S(M2)$	$q(C)$	$q(O)$	$q(H)$	$q(12acr)$	$q(H_2O)$
Cd–Cd	1.610	1.599	3.208	0.000	0.000	14.911	–34.473	8.353	–11.466	0.256
Cd–Cu	1.609	1.570	3.179	0.000	0.850	14.998	–34.653	8.476	–11.291	0.112
Cd–Pb	1.612	1.625	3.237	0.000	0.000	14.843	–34.459	8.381	–11.418	0.183
Cu–Cu	1.614	1.578	3.191	0.895	0.852	14.921	–34.661	8.550	–11.278	0.089
Cu–Pb	1.604	1.601	3.204	0.872	0.000	14.980	–34.698	8.515	–11.388	0.185
Pb–Pb	1.621	1.600	3.221	0.000	0.000	14.974	–34.595	8.398	–11.308	0.085

**Table 6**  
Free energy for the formation process of M–M–12acr complexes.

System	$\Delta G$ (kcal/mol)
Cd–Cd–12acr	–67.2
Cd–Cu–12acr	–68.7
Cd–Pb–12acr	–70.6
Cu–Cu–12acr	–58.8
Cu–Pb–12acr	–56.8
Pb–Pb–12acr	–54.5

which describes the removal efficiency of the membrane as a function of the grafting degree of acrylate. The removal efficiency of a membrane with 154% of grafting degree also presents the same tendency as  $\Delta K_S(12acr)$ , in which the most stable value is depicted by copper, cadmium and lead, in that order.

Regarding Table 6, it is observed that the maximum difference in the  $\Delta G$  values is presented between Cd–Pb and Pb–Pb systems (16.1 kcal/mol), that shows the importance of the cadmium interactions in lead-containing systems. As depicted in Fig. 6, Cd–Pb–12acr molecule was the one with the largest RMSD value, thus, a structural parameter of the polymer is not the only criterion to achieve a high value in  $\Delta G$  absorption. The rest of the values are near to each other, and small differences can be perceived between lead and cadmium homonuclear complexes when compared with the copper-containing homologous systems, where Cd–Cu–12acr and Cu–Pb–12acr are most stable by  $\sim 1$  kcal/mol.

## 4. Conclusion

The aim of this work was to explain the removal capability of the polypropylene membrane grafted with acrylic acid. To reach this goal, we proposed a model of the modified membrane, where the grafted polyacrylic acid was simulated as a homopolymer. We provided a description of the interactions between three cations, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and

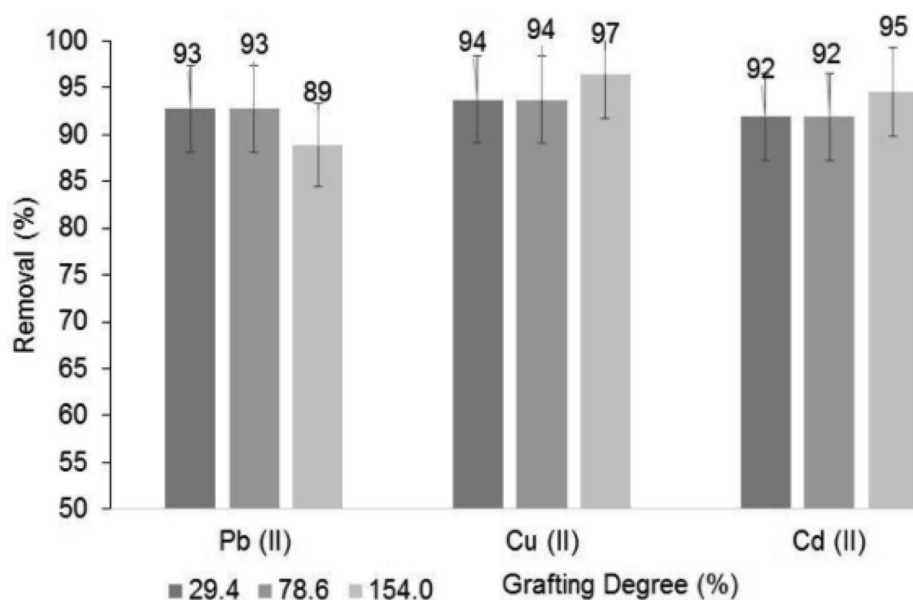


Fig. 8. Effect of grafting degree on metal ions removal from a mixture solution of the three ions.

$Pb^{2+}$ , and the acrylate groups and water molecules, based on both Ab Initio Molecular Dynamics and Quantum Topological analysis. The coordination shells of metal centers of each system were determined, where the water and acrylate oxygen atoms present tetra, penta or hexacoordination patterns. There are also, molecules that form bridge interactions between the two metal centers. Additionally, it was observed that Cu atoms interact with hydrogen of the backbone acrylate structure. The  $\Delta K_S$  values were calculated to analyze the local stability of the atoms and groups within the complexes, where it was found that the  $\Delta K_S(12acr)$  drives the metal absorption, where most negative values are showed for systems with Cu ions. On the other hand, a charge analysis was implemented to understand the origin of the stabilization. As a result, it was observed that copper tends to gain electrons and stabilize the whole complex. Finally, the  $\Delta G$  values reveal the viability of the chemisorption process. With a comparison between experimental and calculated data it was inferred the contributions of metal interactions to the removal efficiency of the membrane play an important role. Notably, this efficiency presents the same tendency as  $\Delta K_S(12acr)$ . Thus, the combination of all these parameters was used as indication of the absorption capacity of the modified membrane.

#### CRediT authorship contribution statement

**Brandon Meza:** Methodology, Formal analysis, Writing - Original Draft, Visualization. **Rosa M. Gómez:** Investigation, Supervision, Project administration. **Fernando Cortés:** Formal analysis, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgement

The authors thank DGTIC-UNAM for the computer time. BMG thanks to CONACYT for the financial support (Grant 660455). We also thank StyEA-UAEM (5003/2020B) for the financial support.

#### References

- [1] A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, A. Zarghan, Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: equilibrium study, *Appl. Surf. Sci.* 258 (19) (2012) 7732–7743, <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.04.131> <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212007854>.
- [2] S.K. Gunatilake, Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater 1 (1) (2015) 12–18.
- [3] Y.H. Zhao, et al., A series of lead(II)-organic frameworks based on pyridyl carboxylate acid N-oxide derivatives: syntheses, structures, and luminescent properties, *Cryst. Growth Des.* 8 (10) (2008) 3566–3576, <https://doi.org/10.1021/cg701224h>.
- [4] S. Dutta, S. Chakraborty, M.G. Drew, A. Frontera, A. Ghosh, Two geometrical isomers of a 1D coordination polymer: rationalization by theoretical calculations and variation of electrical properties with the change in binding mode of dicarboxylate linker, *Cryst. Growth Des.* 19 (10) (2019) 5819–5828, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00849>.
- [5] X.M. Li, Q.W. Wang, P.Y. Zhan, Y.R. Pan, Synthesis, crystal structure and theoretical calculations of a Cadmium(II) coordination polymer assembled by 4,4'-oxydibenzoic acid and 1,3-Bis(imidazol-1-ylmethyl)-Benzene Ligands, *J. Chem. Crystallogr.* 46 (4) (2016) 163–169, <https://doi.org/10.1007/s10870-016-0641-3>.
- [6] L. Tabrizi, H. Chiniforoshan, P. McArdle, H. Tavakol, B. Rezaei, M.M. Dehcheshmeh, Selective gas sorption and electrochemical properties of a dicyanamide coordination polymer: insight from experimental and theoretical study, *Polyhedron* 69 (2014) 84–89, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.11.029>.
- [7] S. Sahana, G. Mishra, S. Sivakumar, P.K. Bharadwaj, A 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT)-quinoline conjugate: a highly specific fluorescent probe for Hg<sup>2+</sup> based on ESIPT and its application in bioimaging, *Dalton Trans.* 44 (46) (2015) 20139–20146, <https://doi.org/10.1039/c5dt03719k>.
- [8] A. Kommu, S. Namsani, J.K. Singh, Removal of heavy metal ions using functionalized graphene membranes: a molecular dynamics study, *RSC Adv.* 6 (68) (2016) 63190–63199, <https://doi.org/10.1039/c6ra06817k>.
- [9] S. Talati, A. Mohebbi, H. Dorrani, Investigation of the capability of carbon nanotube membranes in separating the heavy metal ions from aqueous solutions by molecular dynamics simulation, *J. Eng. Thermophys.* 28 (1) (2019) 123–137, <https://doi.org/10.1134/S1810232819010107>.
- [10] A. Panahi, A. Shomali, M.H. Sabour, E. Ghafar-Zadeh, Molecular dynamics simulation of electric field driven water and heavy metals transport through fluorinated carbon nanotubes, *J. Mol. Liq.* 278 (2019) 658–671, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.084>.
- [11] F. Lahrouch, et al., A combined spectroscopic/molecular dynamic study for investigating a methyl-carboxylated PEI as a potential uranium decorporation agent, *Inorg. Chem.* 56 (3) (2017) 1300–1308, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02408>.
- [12] J. Azamat, A. Khataee, Improving the performance of heavy metal separation from water using MoS<sub>2</sub> membrane: molecular dynamics simulation, *Comput. Mater. Sci.* 137 (2017) 201–207, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.05.043>.
- [13] P. Wang, M. Wang, F. Liu, S. Ding, X. Wang, G. Du, J. Liu, P. Apel, P. Kluth, C. Trautmann, Y. Wang, Ultrafast ion sieving using nanoporous polymeric membranes, *Nat. Commun.*, vol. 9, 1, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02941-6>.
- [14] S. Lin, M.J. Buehler, Mechanics and molecular filtration performance of graphyne nanoweb membranes for selective water purification, *Nanoscale* 5 (23) (2013) 11801–11807, <https://doi.org/10.1039/c3nr03241h>.

- [15] M. Kamal Kandezi, M. Shadman Lakmehsari, C.F. Matta, Electric field assisted desalination of water using B- and N-doped-graphene sheets: a non-equilibrium molecular dynamics study, *J. Mol. Liq.* 302 (2020) 112574, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112574>.
- [16] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. Vandevondele, Cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 4 (1) (2014) 15–25, <https://doi.org/10.1002/wcms.1159>.
- [17] J. Vandevondele, J. Hutter, An efficient orbital transformation method for electronic structure calculations, *J. Chem. Phys.* 118 (10) (2003) 4365–4369, <https://doi.org/10.1063/1.1543154>.
- [18] G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, Long Range Interactions in Ab Initio and Force-2810, June 1998.
- [19] C. Liu, et al., CO self-promoting oxidation on nanosized gold clusters: triangular Au 3 active site and CO induced O-O scission, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (7) (2013) 2583–2595, <https://doi.org/10.1021/ja309460v>.
- [20] S. Lubner, M. Iannuzzi, J. Hutter, Raman spectra from ab initio molecular dynamics and its application to liquid S-methylloxirane, *J. Chem. Phys.*, vol. 141, 9, <https://doi.org/10.1063/1.4894425>.
- [21] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [22] J. Vandevondele, J. Hutter, Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases, *J. Chem. Phys.*, vol. 127, 11, <https://doi.org/10.1063/1.2770708>.
- [23] S. Goedecker, M. Teter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, 3, 1996, pp. 1703–1710. arXiv:9512004, doi:10.1103/PhysRevB.54.1703.
- [24] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.*, vol. 132, 15, <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [25] C. Spreafico, J. Vandevondele, Excess electrons and interstitial Li Atoms in TiO<sub>2</sub> Anatase: properties of the (101) interface, *J. Phys. Chem. C* 119 (27) (2015) 15009–15018, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04103>.
- [26] F. Schiffmann, J. Vandevondele, J. Hutter, A. Urakawa, R. Wirz, A. Baiker, An atomistic picture of the regeneration process in dye sensitized solar cells, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 107 (11) (2010) 4830–4833, <https://doi.org/10.1073/pnas.0913277107>.
- [27] 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, D.J. Fox, Gaussian'16 Revision C.01, gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
- [28] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.* 82 (1) (1985) 299–310, <https://doi.org/10.1097/INF.0b013e318211581e>.
- [29] Y. Zhao, D.G. Truhlar, 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 function, *Theoret. Chem. Acc.* 120 (1–3) (2008) 215–241, <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x> arXiv:1211.0387.
- [30] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions, *J. Phys. Chem. B* 113 (18) (2009) 6378–6396, <https://doi.org/10.1021/jp810292n>.
- [31] T.A. Keith, Aimall (Version 19.10.12), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019.
- [32] O.A. Hernández-Aguirre, A. Núñez-Pineda, M. Tapia-Tapia, R.M.G. Espinosa, Surface modification of polypropylene membrane using biopolymers with potential applications for metal ion removal, *J. Chem.* (2016), <https://doi.org/10.1155/2016/2742013>.
- [33] K. Zárate, R. Gómez-Espinoza, R. Natividad, R. Romero, A. Núñez-Pineda, B. Meza-González, F. Cortés-Guzmán, Metal ions removal by a functionalized polypropylene membrane and coordination site model, submitted for publication.
- [34] A. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, sixth ed., Wiley, New York, 1999.
- [35] A. Bankura, A. Karmakar, V. Carnevale, A. Chandra, M.L. Klein, Structure, dynamics, and spectral diffusion of water from first-principles molecular dynamics, *J. Phys. Chem. C* 118 (50) (2014) 29401–29411, <https://doi.org/10.1021/jp506120t>.
- [36] I. Persson, P. Persson, M. Sandström, A.S. Ullström, Structure of Jahn-Teller distorted solvated copper(II) ions in solution, and in solids with apparently regular octahedral coordination geometry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (7) (2002) 1256–1265, <https://doi.org/10.1039/b200698g>.
- [37] I. Persson, K. Lyczko, D. Lundberg, L. Eriksson, A. Pjaczek, Coordination chemistry study of hydrated and solvated lead(II) ions in solution and solid state, *Inorg. Chem.* 50 (3) (2011) 1058–1072, <https://doi.org/10.1021/ic1017714>.
- [38] G. D'Angelo, V. Chillemi, G. Barone, N. Mancini, I. Sanna Persson, Experimental evidence for a variable first coordination shell of the cadmium(II) ion in aqueous, dimethyl sulfoxide, and N,N-dimethylpropyleneurea solution, *J. Phys. Chem. B* 109 (18) (2005) 9178–9185, <https://doi.org/10.1021/jp050460k>.
- [39] M.C.F. Wander, A.E. Clark, Hydration properties of aqueous Pb ( II ) Ion 47 (18) (2008) 8233–8241.
- [40] K. Sargsyan, C. Grauffel, C. Lim, How molecular size impacts RMSD applications in molecular dynamics simulations, *J. Chem. Theory Comput.* 13 (4) (2017) 1518–1524, <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00028>.
- [41] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD – visual molecular dynamics, *J. Mol. Graph.* 14 (1996) 33–38.
- [42] T.A. Keith, M.J. Frisch, Subshell fitting of relativistic atomic core electron densities for use in QTAIM analyses of ECP-based wave functions, *J. Phys. Chem. A* 115 (45) (2011) 12879–12894, <https://doi.org/10.1021/jp2040086>.
- [43] N. Sebastian, B. George, B. Mathew, Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies, *Polym. Degrad. Stab.* 60 (2–3) (1998) 371–375, [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00095-5](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00095-5).
- [44] R.F.W. Bader, Atoms in molecules: a quantum theory, 1990. arXiv:arXiv:1702.08784v1, doi:10.1109/T-AFFC.2011.27.
- [45] L. Albrecht, R.J. Boyd, O. Mó, M. Yáñez, Cooperativity between hydrogen bonds and beryllium bonds in (H 2O) nBeX 2 (n = 1–3, X = H, F) complexes. A new perspective, *PCCP* 14 (42) (2012) 14540–14547, <https://doi.org/10.1039/c2cp42534c>.
- [46] M. Malček, L. Bučinský, F. Teixeira, M.N.D. Cordeiro, Detection of simple inorganic and organic molecules over Cu-decorated circumcoronene: a combined DFT and QTAIM study, *PCCP* 20 (23) (2018) 16021–16032, <https://doi.org/10.1039/c8cp02035c>.
- [47] E.A. Galván-García, E. Agacino-Valdés, M. Franco-Pérez, R. Gómez-Balderas, [Cu (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (n = 1–6) complexes in solution phase: a DFT hierarchical study, *Theoret. Chem. Acc.* 136 (3), <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2056-4>.
- [48] R.A. Alberty, The foundations of chemical kinetics (Benson, Sidney W.), *J. Chem. Educ.* 37 (12) (1960) 660, <https://doi.org/10.1021/ed037p660.1>.
- [49] A. Galano, J.R. Alvarez-Idaboy, A computational methodology for accurate predictions of rate constants in solution: application to the assessment of primary antioxidant activity, *J. Comput. Chem.* 34 (28) (2013) 2430–2445, <https://doi.org/10.1002/jcc.23409>.