

**ESTUDIO CONFORMACIONAL DE UNA ESTRUCTURA REPRESENTATIVA DE
TANINOS DE QUEBRACHO Y SU INTERACCIÓN CON MERCURIO Hg^{2+}**

BRAYAN SNEYDER SIABATO CORREDOR



**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO
FACULTAD DE INGENIERÍA
BOGOTÁ D.C
2019**

**ESTUDIO CONFORMACIONAL DE UNA ESTRUCTURA REPRESENTATIVA DE
TANINOS DE QUEBRACHO Y SU INTERACCIÓN CON MERCURIO Hg^{2+}**

BRAYAN SNEYDER SIABATO CORREDOR

**TRABAJO DE GRADO COMO REQUISITO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

**DIRECTORA:
PhD. SOL MILENA MEJÍA CHICA**

**CO- DIRECTOR:
Biól. DANIEL ANDRES PARDO RODRIGUEZ**

**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO
FACULTAD DE INGENIERÍA
BOGOTÁ D.C
2019**

ESTUDIO CONFORMACIONAL DE UNA ESTRUCTURA REPRESENTATIVA DE TANINOS DE QUEBRACHO Y SU INTERACCIÓN CON MERCURIO Hg^{2+}

RESUMEN

La remediación de aguas contaminadas con metales pesados constituye un área relevante en la investigación teórica con posibles aplicaciones en biotecnología a gran escala. Por lo cual se vuelve necesario aumentar el conocimiento fundamental para entender a nivel microscópico los mecanismos de captura y adsorción en procesos de remediación de cuerpos hídricos. En este sentido, el tanino de quebracho tiene un alto potencial para utilizarse como remediador orgánico para aguas contaminadas con mercurio. Mediante cálculos de estructura electrónica en el software Gaussian 09, se evaluaron las energías de cada isómero conformacional del tanino en fase gaseosa, obteniendo así las estructuras más estables. Los análisis de energía junto con el estudio estadístico de la población isomérica de acuerdo a la distribución de probabilidad Boltzman sugieren solo una molécula como la más abundante. El análisis de una trayectoria de dinámica molecular *ab initio* entre el tanino más abundante y un átomo de mercurio inorgánico (Hg^{2+}) permitió tener un estimado de la distancia de interacción entre el ion metálico y la molécula orgánica de 3,35 Å. Adicionalmente, el análisis de descriptores de reactividad global apoya la hipótesis de que este conformero tenga tendencia a interactuar como adsorbente, dándose procesos de fisisorción.

Palabras claves: DFT, Química computacional, Dinámica molecular *ab initio*, Taninos condensados, Adsorción.

ABSTRACT

Remediation of contaminated water with heavy metals is a relevant area in the theoretical research with possible large-scale applications in biotechnology. Therefore, it becomes necessary to increase the fundamental knowledge to understand on a microscopic scale the mechanisms of capture and adsorption in remediation process of water bodies. On this matter, quebracho tannin has a high potential to be used as an organic remedial to contaminated water with mercury. Through electronic structure calculations in Gaussian 09 software, the energies of conformational isomers in gas phase were evaluated, obtaining most stable structures. The energy analysis as well as the statistical study of the isomeric population according to the Boltzmann probability distribution suggest a single molecule as the most abundant. The analysis of a trajectory of *ab initio* molecular dynamics between the most abundant tannin and an atom of inorganic mercury (Hg^{2+}) allowed to estimate the interaction distance between the metal ion and the organic molecule which corresponds to 3,35 Å. Additionally, the analysis of global reactivity indexes support the hypothesis that this conformer has a tendency to interact as an adsorbent, caused by physisorption process.

Keywords: DFT, Computational chemistry, *ab initio* Molecular dynamics, Condensed tannis, Adsorption.

INTRODUCCIÓN

El aumento en la actividad minera genera un panorama generalizado de afectación a la salud pública, ya que en las zonas mineras críticas se encuentran fuentes importantes de dispersión del mercurio elemental y contribuye a la generación de metilmercurio por la interacción con microorganismos presentes en el agua, dicha molécula presenta capacidad de bioacumulación y biomagnificación. La exposición crónica a dichas especies mercuriales está relacionada a distintas patologías principalmente neurológicas (Español Cano, 2012). Los entes gubernamentales tienen a cargo la implementación de políticas públicas para la prohibición y reglamentación del uso de mercurio principalmente en la actividad minera, por lo cual, es importante abordar el problema no solo desde la jurisdicción del estado sino desde perspectivas que permitan minimizar la problemática (Galindo & Gonzalez, 2018). Colombia actualmente posee el reto de descontaminar sus afluentes cercanos a poblaciones dedicadas a la minería, que por el aumento demográfico generan un incremento en la demanda de la cantidad del recurso hídrico (Calle, Rivera, Sarmiento, & Moreno, 2008).

Durante mucho tiempo se han utilizado sales inorgánicas, entre ellas el sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y el cloruro férrico (FeCl_3) como coagulantes para tratar aguas residuales y reducir parámetros fisicoquímicos tales como, sólidos totales, turbidez y color (Howe, Crittenden, Hand, Trussell, & Tchobanoglous, 2012). Existe evidencia científica que muestra que el uso de estos compuestos modifica el pH generando alto niveles de acidez en las aguas tratadas como efecto adverso (Boyd, 1979), por otro lado estos coagulantes inorgánicos no presentan capacidad de remoción del mercurio y pueden ser precursores de patologías neuronales como el Alzheimer (Flaten, 2001), por ende, el uso de floculantes orgánicos es promisorio a largo plazo.

El tanino de quebracho es un metabolito secundario soluble en agua que se produce en tejidos vegetales de la especie *schinopsis balansae*, habitualmente utilizados en la industria del cuero por la consistencia que generan las proteínas que componen éste material junto con el tanino (Hagerman, 2002). Estudios previos realizados con extractos tánicos de tres especies distintas (Quebracho, Acacia y Castaño) evidenciaron experimentalmente la capacidad floculante/coagulante de estas moléculas en aguas residuales (Arismendi, 2016), en particular el tanino de quebracho es capaz de captar hasta el 80% de iones de mercurio presentes en agua junto con otros metales pesados como el cadmio y el plomo (ver figura 1) (Beltrán-Heredia & Encinas-Sánchez, 2014). Sin embargo, a nivel molecular se desconoce a qué se debe esta capacidad de retención y por lo tanto si posibles modificaciones de los taninos podrían aumentar dicha capacidad. Una herramienta cada vez más usada para determinar mecanismos de reacción, reactividades, estabilidades, entre otros a nivel molecular es la química computacional. Así, por ejemplo, recientemente se propuso que la alta capacidad adsortiva y gran selectividad de una red organometálica (compuesta por ácido mercaptosuccinico como conector orgánico y óxidos de aluminio como compuesto metálico) con respecto al mercurio 2+ se explica por una quimisorción que parece estar relacionada a la formación de un complejo en el que participa el mercurio tricoordinándose con un átomo de azufre y dos átomos de oxígeno, con la mayor transferencia de carga entre el azufre y el mercurio (Pardo, 2018).

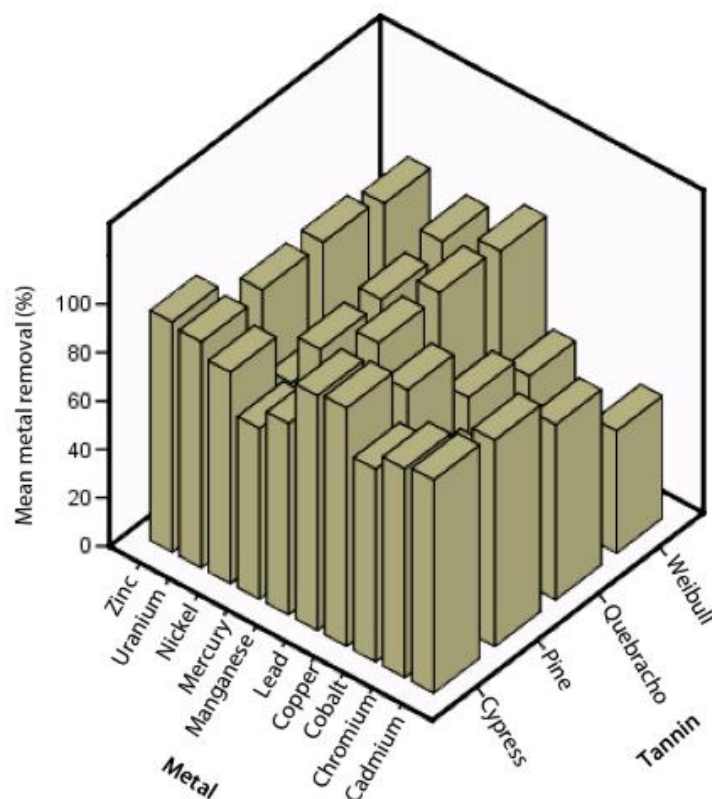


Figura 1. Comparación general entre extractos de taninos y su capacidad de remoción de diferentes metales pesados (tomado de (Beltrán-Heredia & Encinas-Sánchez, 2014)).

Pese al aumento en el interés y la cantidad de investigación en el uso de taninos como floculantes/coagulantes (Sánchez-Martín, González-Velasco, & Beltrán-Heredia, 2009) (Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, & Solera-Hernández, 2010) (Roussy, Chastellan, Van Vooren, & Guibal, 2005), son muchos los desafíos aún por abordar. La corroboración con los datos experimentales junto con el uso de la herramienta computacional genera un precedente importante para el análisis y entendimiento de los mecanismos de interacción de los taninos con metales pesados, es entonces un reto actual la generación de conocimiento fundamental sobre este tema donde es posible observar un panorama promisorio para usos a gran escala.

Teniendo en cuenta lo anterior y como un aporte en la caracterización computacional de la capacidad adsorptiva que tienen los taninos de quebracho, el propósito de esta investigación es identificar los conformeros más estables de una estructura representativa de dichos taninos y tener puntos de partida para estimar los mecanismos de interacción entre el tanino y el ion mercurio (Hg^{2+}) por medio de cálculos computacionales.

Por último, para tener una mejor base conceptual de algunos fundamentos que se han mencionado anteriormente y que se emplearán durante el presente proyecto, a continuación, se describen brevemente la teoría de funcionales de la densidad (DFT), la ecuación de Boltzmann y el teorema de Koopmans:

Teoría de funcionales de la densidad (DFT): En 1926 Erwin Schrödinger marcó el inicio de la mecánica cuántica moderna al proponer la ecuación que hoy lleva su nombre (Schrödinger, 1926), ésta contiene toda la información necesaria para determinar el estado de un sistema, ya sea un átomo, una molécula o un sólido. Se podrían contar con los dedos de la mano, los casos para los que se tienen soluciones analíticas de esta ecuación (una partícula libre, los átomos de hidrógeno y helio, etc), desde entonces casi un siglo después, físicos y químicos han tratado de descubrir formas de aproximar esta descripción ondulatoria de la materia. En 1964 Walter Kohn junto con Pierre Hohenberg publicaron una reformulación de la mecánica cuántica, basada no en funciones de onda, sino en la densidad electrónica (Hohenberg & Kohn, 1964). Esta fue una teoría revolucionaria que combinaba una simplicidad extrema con una precisión destacable; los cálculos con DFT se usan para sistemas multielectrónicos con un costo computacional relativamente bajo en comparación a los métodos que utilizan funciones de onda de manera explícita, ya que la función de onda para un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica solo depende de 3. Esto conlleva a que los costos computacionales para DFT crezcan de forma lineal y no exponencial como lo hacen los métodos basados en funciones de onda, con lo cual permite que se puedan llevar a cabo cálculos de cada vez más átomos, sin tener un salto en el costo computacional muy elevado. Un concepto que integra esta nueva teoría es el de funcional; en pocas palabras un funcional, es una generalización de una función que no toma valores numéricos, sino que su dominio es un conjunto de funciones, es decir una función de una función (Marques & Botti, 2006) Una de las desventajas, es que, a excepción de los casos más simples, no se conoce exactamente el funcional que relaciona la densidad con la energía del sistema, por lo cual, se hace necesario casi siempre una comparación con resultados experimentales o con aproximaciones tipo MP2, coupled clusters, etc.

Ecuación de Boltzmann: La termodinámica clásica nace dentro de la necesidad de explicar las máquinas de vapor atmosféricas de Thomas Newcomen y Thomas Savery en el siglo XVIII, pero no es hasta 1850 que surge la formalidad de esta área de la física con los trabajos de Kelvin, Clausius y Rankine (Pérez Cruz, 2005). Es bien sabido que una sustancia está constituida por una gran cantidad de partículas, que pueden ser átomos individuales o moléculas, y que el comportamiento de dicha sustancia depende de las propiedades de cada uno de sus constituyentes elementales; por ejemplo, la presión de un gas no es más que el resultado de la transferencia de cantidad de movimiento entre las partículas y las paredes del recipiente donde están contenidas. Es aquí donde esta rama sufre una bifurcación en la manera de abordar los problemas, por un lado, la termodinámica clásica se enfoca en las propiedades macroscópicas que emergen de las microscópicas y proporciona un modelo sencillo para resolver situaciones a gran escala. Por otro lado, la termodinámica estadística se enfoca en el comportamiento promedio de un grupo significativo de moléculas dentro de una sustancia (Çengel & Boles, 2015). La ecuación de Boltzmann marca el surgimiento de la termodinámica estadística, ésta describe la relación entre la temperatura de las moléculas y su energía fuera del equilibrio, ya que las moléculas se encuentran en un espacio de 3 dimensiones pueden trasladarse, rotar y vibrar, y como el sistema se encuentra fuera del equilibrio no se puede aplicar el teorema de equipartición de la energía, con lo cual estos 3 tipos de movimiento aportan distintas cantidades a la energía cinética promedio del sistema. Para este caso la ecuación de Boltzmann se utiliza para conocer el porcentaje de abundancia de las moléculas, notándose así que entre menor sea la energía de un conformero, mayor será su estabilidad (Engel et al., 2006).

Teorema de Koopmans: Este teorema relaciona la primera energía de ionización vertical y la afinidad de electrones con el negativo de la energía del orbital más alto ocupado

(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO). Con esta información se puede enlazar propiedades como el potencial químico, la dureza o la blandura y analizar lo que se conoce como índices de reactividad. Inicialmente este teorema se enmarcó dentro de la teoría Hartree Fock siendo Tjalling Koopmans quien publicó este resultado en 1934 (Koopmans, 1934). La validación con datos experimentales muestra que a menudo el error en el cálculo de las energías de ionización no supera los dos voltios de electrón, (Poltzer & Abu-Awwad, 1998) sin embargo en la equivalencia de este teorema en la teoría DFT el error puede ser superior a este valor dependiendo de la aproximación (nivel/base) empleada (Hamel, Duffy, Casida, & Salahub, 2002).

METODOLOGÍA

El tamaño y la geometría molecular son puntos críticos dentro de la investigación a través de cálculos de estructura electrónica con macromoléculas orgánicas, ya que no es posible abordar el problema con una estructura completa, se decidió tomar una geometría representativa (ver figura 2) con lo cual la complejidad del cálculo disminuye, reduciendo así los costos computacionales. Por medio de comparaciones con estudios computacionales en sistemas similares (Kurtaran, Odabaşioğlu, Azizoglu, Kara, & Atakol, 2007; Mirtamizdoust, Roodsari, Shaabani, Dusek, & Fejfarova, 2016) se llegó a que el uso del nivel B3LYP (funcional de correlación e intercambio B3: tres parámetros de Becke; funcional de correlación LYP: Lee-Yang-Parr) junto con la mezcla de bases 6-31++g(d,p) para la parte orgánica y el pseudopotencial Lanl2dz (Los Alamos National Laboratory 2-double-z) para el mercurio, son apropiados en este caso para la descripción del sistema tanino-mercurio (Hg^{2+}).

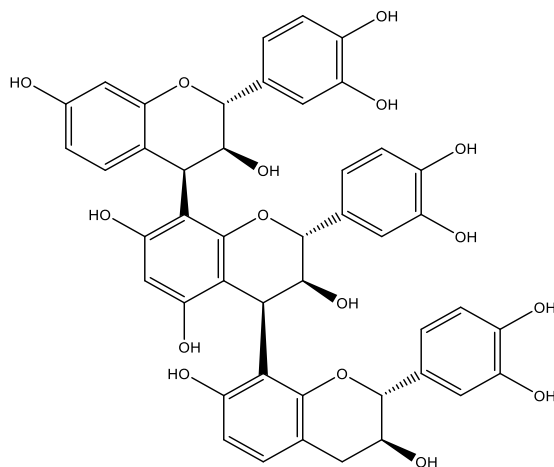


Figura 2. Representación bidimensional de la estructura representativa del tanino de quebracho.

Después de adquirir una apropiación del tema se realizó el estudio conformacional, éste se llevó a cabo a partir de la estructura molecular mostrada en la Figura 3 como molécula representativa del tanino de quebracho. Se empleó el programa Avogadro (versión 1.1.1) para la generación de confórmeros de manera aleatoria con el campo de fuerza MMFF94. De un total de 100 confórmeros encontrados fueron seleccionados los 10 de menor energía (energías relativas no mayores a 30,65 kcal/mol).

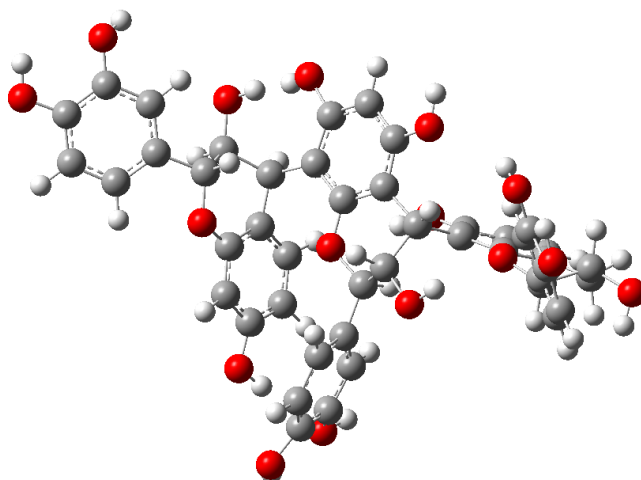


Figura 3. Representación tridimensional del tanino (arreglo inicial para el estudio conformacional).

Los 10 conformeros seleccionados fueron optimizados usando el funcional híbrido B3LYP con la base 6-31++g(d,p) en el programa Gaussian 09. Las estructuras se confirmaron como mínimos a través de cálculos de frecuencias con la misma aproximación teórica. La población isomérica fue calculada a través de la Ecuación 1, la cual tiene en cuenta la distribución de Boltzmann a una temperatura de 25°C (298.15K):

$$\%X_i = \frac{\text{Exp}\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}{\sum \text{Exp}\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)} * 100 \text{ Ecuación (1).}$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre el conformero de menor energía y el conformero que se va a analizar, k (constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K) y T es la temperatura en Kelvin (K) a la cual se analiza la población.

Con el fin de establecer el conformero de quebracho más reactivo se llevó a cabo un análisis de reactividad global sobre los conformeros. Para esto se tiene en cuenta el teorema de Koopman (Figueredo, Páez, & Song, 2016), el cual establece una relación entre el negativo de la energía del orbital molecular más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) y el orbital molecular más bajo no ocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) con la primera energía de ionización definiéndose descriptores de reactividad de acuerdo a las Ecuaciones 2 a 5:

$$\text{Potencial químico} = \frac{HOMO + LUMO}{2} \text{ Ecuación (2).}$$

$$\text{Dureza química} = \frac{LUMO - HOMO}{2} \text{ Ecuación (3).}$$

$$\text{Electronegatividad} = -\frac{HOMO + LUMO}{2} \text{ Ecuación (4).}$$

$$Blandura = \frac{1}{Dureza\ química} \text{ Ecuación (5).}$$

Para determinar los sitios de posible interacción entre el tanino y el mercurio se ejecutó un cálculo de dinámica molecular *ab initio* con el tanino más abundante y potencialmente más susceptible de interactuar con el mercurio (Hg^{2+}), usando la aproximación B3LYP/Lanl2dz para lograr describir todos los átomos además del mercurio a un costo computacional aceptable de acuerdo a las capacidades computacionales disponibles, adicionalmente fue tomada en cuenta la contribución de la dispersión mediante la corrección GD3BJ. Como distancia inicial de interacción se determinó una distancia de 2,6 Å desde un grupo OH de acuerdo con lo reportado por Yilmaz y colaboradores (Yilmaz, Hamamci, & Thöne, 2002). El modelo utilizado para la dinámica *ab initio* fue ADMP (Atom Centered Density Matrix Propagation Molecular Dynamics Model) (Schlegel et al., 2002) con masa electrónica ficticia = 2000, energía cinética nuclear inicial = 6000 microHartrees, un número máximo de 5000 pasos y un tamaño de paso de 0,2 femtosegundos.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Análisis de la búsqueda conformacional

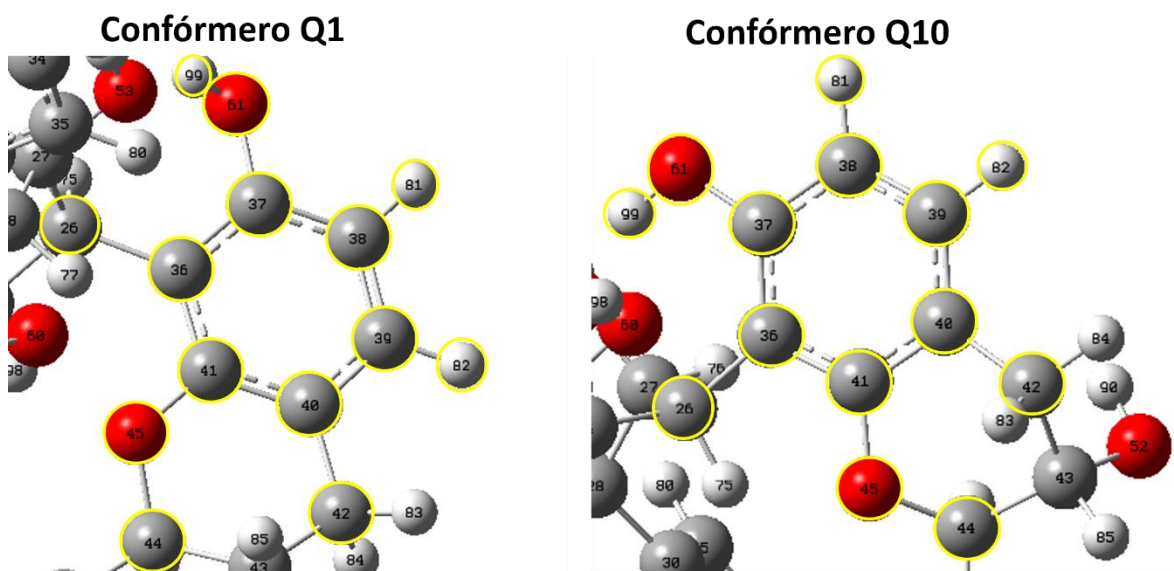
Los 10 conformeros seleccionados desde la búsqueda conformacional con Avogadro convergieron y se llevaron a optimización en Gaussian obteniendo los valores de energía reportados en la Tabla 1. La abundancia isomérica es representada principalmente por el conformero 1 (Q1, Q = quebracho y 1 = primero) con el 99,9% de abundancia, lo cual no es de sorprenderse al observar las energías relativas, así, por ejemplo, el conformero Q2 está por encima 9 kcal/mol, alcanzando incluso diferencias de hasta 17 kcal/mol si consideramos el menos estable (Q10).

Tabla 1. Energía relativa de los conformeros del tanino de quebracho (QX, X = 1 a 10) y su porcentaje de abundancia.

Conformero	E_r (kcal/mol)	% X_i
Q1	0,000	99,999
Q2	9,037	≈ 0,0
Q3	9,499	≈ 0,0
Q4	9,760	≈ 0,0
Q5	9,762	≈ 0,0
Q6	9,788	≈ 0,0
Q7	10,491	≈ 0,0
Q8	11,457	≈ 0,0
Q9	11,458	≈ 0,0
Q10	16,790	≈ 0,0

Para obtener una correlación o tendencia basados en parámetros geométricos, se decidió analizar el ángulo diedro y las distancias en el fenol en donde posiblemente ocurra la adsorción del mercurio (ver tabla 2).

Tabla 2. Parámetros geométricos para los conformeros Q1 y Q10. Distancia en Å y ángulos en grados (deg) (B3LYP/6-31++g(d,p)).



Parámetros geométricos	Q1	Q10
<i>Enlace (Å)</i>		
O61-C37	1,366	1,351
C37-C36	1,410	1,412
C37-C38	1,392	1,400
C36-C41	1,410	1,401
C38-H81	1,083	1,083
C38-C39	1,383	1,387
C41-C40	1,403	1,396
C39-H82	1,086	1,086
C39-C40	1,394	1,391
C36-C26	1,533	1,523
C41-O45	1,378	1,381
O45-C44	1,449	1,433
C40-C42	1,511	1,505
H99-O61	0,973	0,977
<i>Ángulo (deg)</i>		
O61-C37-H99	107,222	110,715
O61-C37-C36	121,396	123,761
C37-C36-C26	116,367	125,926
C36-C41-O45	117,946	119,290

<i>C41-O45-C44</i>	115,986	113,568
<i>C41-C40-C42</i>	121,251	115,980
<i>C40-C39-H82</i>	118,828	119,766
<i>C37-C38-H81</i>	118,597	117,656
<i>Ángulo diedro (deg)</i>		
<i>H99-O61-C37-C36</i>	45,084	-10,815
<i>O61-C37-C36-C26</i>	6,521	1,884
<i>C36-C41-O45-C44</i>	156,259	132,111
<i>C38-C39-C40-C42</i>	-178,794	-174,548

Se puede evidenciar que los cambios significativos se dan en el parámetro ángulo diedro. En el análisis de distancia de enlace y ángulos formados por átomos del anillo fenólico y algunos cercanos se encontró que los cambios son poco relevantes, llegando en algunas ocasiones a ser exactamente iguales en sus valores numéricos.

La búsqueda conformacional es un punto crítico en la investigación, en ella recae la precisión y optimización de los cálculos posteriores. Debido a que el arreglo que representa el mínimo energético del espacio conformacional es el que prevalece a la temperatura que se analiza y por ende el más probable que exista bajo esas condiciones en los demás análisis solo se tuvo en cuenta el conformero Q1, que dentro de la población conformacional evaluada demostró ser el más abundante (99,99%).

Análisis de índices de reactividad global

Usando el teorema de Koopmans se calcularon parámetros de reactividad global (Ver Tabla 3). El conformero más abundante Q1, no presenta valores significativamente diferentes en comparación de los otros conformeros, ya que los valores obtenidos para los diferentes conformeros para cada parámetro de reactividad son de los mismos órdenes de magnitud. Centrándonos en Q1, se tiene 0,186 Hartrees para el gap HOMO-LUMO (esta diferencia se puede entender cómo la excitación electrónica de menor energía posible en una molécula y puede indicar que longitudes de onda puede absorber un compuesto o justificar porqué se dan ciertas reacciones químicas), mientras se observan valores de 0,193 Hartrees como en el caso de Q10.

Tabla 3. Índices de reactividad global para los confórmeros del tanino de quebracho. LUMO, HOMO y GAP en Hartrees. [a] P.Q: Potencial químico. [b] D.Q: Dureza química. [c] EL: Electronegatividad. [d] BLA: Blandura.

CONFÓRMERO	LUMO	HOMO	GAP _{HOMO-LUMO}	P.Q ^[A]	D.Q ^[B]	EL ^[C]	BLA ^[D]
Q1	-0,016	-0,202	0,186	-0,109	0,093	0,109	10,768
Q2	-0,017	-0,198	0,181	-0,107	0,091	0,107	11,047
Q3	-0,018	-0,199	0,181	-0,108	0,090	0,108	11,075
Q4	-0,018	-0,199	0,181	-0,108	0,090	0,108	11,075
Q5	-0,018	-0,200	0,182	-0,109	0,091	0,109	10,996
Q6	-0,018	-0,192	0,174	-0,105	0,087	0,105	11,493
Q7	-0,020	-0,199	0,180	-0,109	0,090	0,109	11,135
Q8	-0,010	-0,200	0,190	-0,105	0,095	0,105	10,511
Q9	-0,008	-0,200	0,193	-0,104	0,096	0,104	10,382
Q10	-0,008	-0,200	0,193	-0,104	0,096	0,104	10,382

Las reactividades de las moléculas menos abundantes no difieren del confórmero Q1. Así, por ejemplo, el potencial químico (tendencia de escape de un electrón desde una región de mayor potencial químico a una de menor potencial) de Q1 es uno de los valores más altos de los 10 confórmeros. La dureza por su parte (resistencia del potencial químico de una molécula o sistema a cambiar con respecto al número de electrones) se encuentra dentro de un punto intermedio comparada con las demás geometrías. En general todas las propiedades tales como la electronegatividad (capacidad de un átomo o molécula de atraer electrones) y blandura (permisibilidad del potencial químico a cambiar con respecto al número de electrones) junto con las anteriormente mencionadas, no presentan diferencias muy notorias, esto quiere decir que, aunque la geometría global de los confórmeros cambie, sus propiedades respecto a la reactividad no varían de forma relevante.

Cálculos de distancia de interacción

Dado que la molécula Q1 fue la más estable y abundante, se seleccionó como la única molécula para realizar cálculos de dinámica molecular junto con el mercurio con carga 2+. Mediante éste análisis se estableció el punto mínimo de energía potencial el cual se dio a los 513 fs de los 1000 fs en que se dejó transcurrir la dinámica (Figura 4).

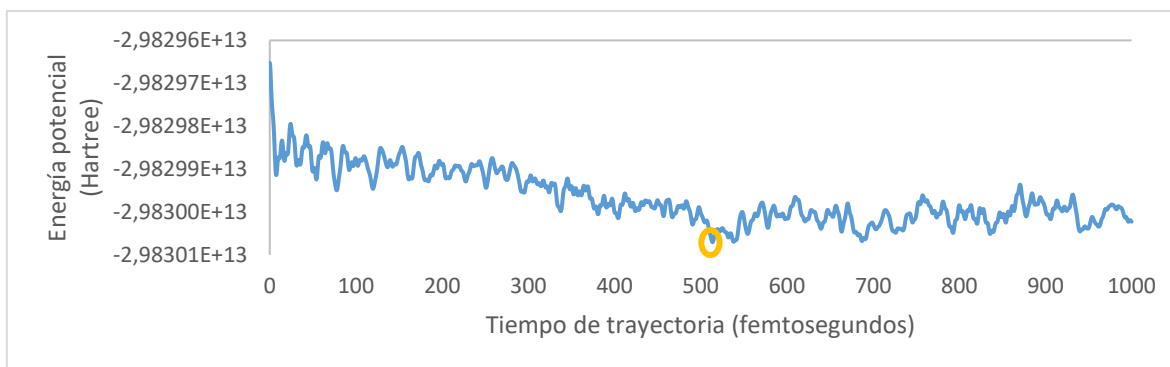


Figura 4. Trayectoria de dinámica molecular *ab initio* y punto de mínima energía (B3LYP/Lanl2dz).

El complejo obtenido en este punto de la trayectoria presenta una distancia Hg---O de 3,35 Å (Figura 5). De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, los enlaces entre Hg---O en sistemas orgánicos están en el rango de 2,06 Å a 2,7 Å (Holloway & Melník, 1995), por tanto, al parecer no se estaría formado un enlace (covalente), sino que la estabilización se da por medio de interacciones débiles, suficientes para desarrollar su efecto como biofloculante, dándose al parecer procesos de fisisorción (Sánchez-Martín, González-Velasco, & Beltrán-Heredia, 2010), esto parece concordar con algunas investigaciones computacionales en las que se encontró distancias de interacción por procesos de fisisorción en átomos de oxígeno y mercurio entre 2,67 y 5,57 Å (Sellers & Sudhakar, 1992). También existen reportes de adsorción de mercurio por la interacción con el oxígeno en compuestos como la quinona, furano y fenol, obteniéndose distancias O—Hg²⁺ en las geometrías optimizadas de 3,53, 3,84 y 3,57 Å respectivamente (Sun, Hwang, & Xie, 2011).

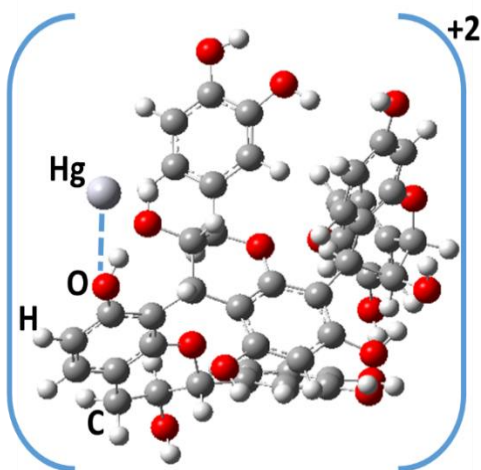


Figura 5. Complejo (Q1---Hg)²⁺ (B3LYP/6-31++g(d,p)).

Evidencias experimentales sugieren que los extractos a base de taninos extraen hasta un 80% del mercurio presente en aguas contaminadas y otros metales pesados. Sin embargo, para mejorar la eficiencia en la adsorción se recomienda funcionalizar con grupos químicos como aminas o tioles. Un estudio llevado a cabo por Beltrán y colaboradores en 2010 muestra que la funcionalización con grupos amino (—NH₃) (Beltrán-Heredia, Sánchez-Martín, & Gómez-Muñoz, 2010) puede potencializar la capacidad de floculación directa agregando zonas catiónicas a la molécula. Es posible que esto genere quimisorción más que fisisorción.

A manera de comparación se analizó la parte orgánica (tanino de quebracho) por medio de los parámetros geométricos en los mismos átomos del estudio conformacional, es decir, los cambios geométricos del complejo contra los valores iniciales del tanino aislado (ver tabla 4).

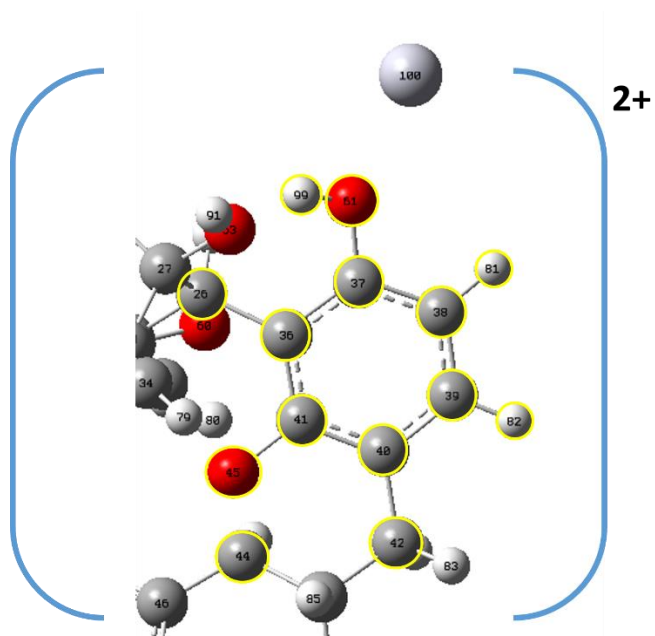


Tabla 4. Parámetros geométricos en el complejo(Q1---Hg)²⁺. Distancia en Å y ángulos en grados (deg) (B3LYP/6-31++g(d,p)).

Parámetros geométricos	Q1
<i>Enlace (Å)</i>	
O61-C37	1,370
C37-C36	1,423
C37-C38	1,435
C36-C41	1,417
C38-H81	1,085
C38-C39	1,397
C41-C40	1,432
C39-H82	1,085
C39-C40	1,425
C36-C26	1,532
C41-O45	1,385
O45-C44	1,533
C40-C42	1,522
H99-O61	1,013
<i>Ángulo (deg)</i>	
O61-C37-H99	29,089
O61-C37-C36	121,944
C37-C36-C26	118,132
C36-C41-O45	118,399

C41-O45-C44	118,513
C41-C40-C42	120,922
C40-C39-H82	118,393
C37-C38-H81	118,776
Ángulo diedro (deg)	
H99-O61-C37-C36	33,818
O61-C37-C36-C26	13,498
C36-C41-O45-C44	163,744
C38-C39-C40-C42	-176.706

Algunos cambios en la posición del anillo fenólico más cercano al mercurio se perciben tras analizar la trayectoria de la dinámica molecular, estos se dan dependiendo de la cercanía del OH al metal, esto resalta el hecho de que el átomo con carga 2+ está interactuando con esta parte del tanino haciendo que su geometría varíe.

CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos en la búsqueda conformacional revelaron que de la población estudiada a una temperatura de 25°C cierta geometría (Q1) presenta la conformación de menor energía y una abundancia del 99,99%.
- Los índices de reactividad global muestran pequeñas diferencias en características como la dureza que permiten inferir la estabilidad y la tendencia a reaccionar de cierto compuesto. Que el conformero Q1 se ubique dentro de un valor intermedio de reactividad puede apoyar la hipótesis de estabilidad (a mayor dureza menos reactivos, es decir más estable son los compuestos) sin descartar que tenga afinidad por el mercurio.
- La interacción del mercurio con el tanino parece estar dada por fuerzas débiles entre un oxígeno y el ión mercurio 2+, dándose al parecer una fisisorción. El mecanismo de adsorción parece estar ligado a la formación de un complejo entre el mercurio y los oxígenos presentes en los anillos fenólicos del tanino de quebracho.

RECOMENDACIONES

Estudios posteriores se están llevando a cabo en cuanto a optimizaciones de este complejo con niveles de teoría más altos, análisis de las implicaciones de cambiar la base para el mercurio por MWB60 del pseudopotencial SDD, También parámetros que revelen la formación de las diferentes interacciones, correcciones por efecto del solvente (agua) y funcionalización del tanino para aumentar su capacidad adsorbente.

Por otra parte, los valores tan pequeños en el $\text{Gap}_{\text{HOMO-LUMO}}$ (0,186) pueden implicar ciertas aplicaciones de los taninos en electrónica molecular.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la línea de química computacional de la Pontificia Universidad Javeriana por disponer sus recursos para llevar a cabo este estudio. Agradezco al profesor Camilo Espejo por su ayuda en etapas preliminares de este proyecto, a la profesora Sol Milena Mejía y al estudiante de doctorado Daniel Pardo por su colaboración y asesoría durante todo el desarrollo de la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Arismendi, W. (2016). Evaluación y comparación de la capacidad floculante de taninos modificados (Quebracho, Acacia, Castaño) y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales. Pontificia Universidad Javeriana.
- Beltrán-Heredia, J., & Encinas-Sánchez, V. (2014). Heavy metals uptake from aqueous effluents by novel adsorbent derived from tannin extracts: role of tannin source. In *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection* (pp. 203–217). Elsevier.
- Boyd, C. E. (1979). Aluminum sulfate (alum) for precipitating clay turbidity from fish ponds. *Transactions of the American Fisheries Society*, 108(3), 307–313.
- Calle, E. D., Rivera, H. G., Sarmiento, R. V., & Moreno, P. (2008). Relaciones demanda-oferta de agua y el índice de escasez de agua como herramientas de evaluación del recurso hídrico colombiano. *Rev. Acad. Colomb. Ciencia*, 32(123), 195–212.
- Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2015). *Termodinámica* (Octava). McGraw Hill Mexico.
- Engel, T., Reid, P., Hehre, W., Rodríguez, A. R., Román, J. Z., & Pascual, A. B. (2006). *Química física*. Pearson Addison Wesley.
- Español Cano, S. (2012). Contaminación con mercurio por la actividad minera. *Biomédica*, 32(3). Retrieved from <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84324092001>
- Figueroa, S. F., Páez, M. S., & Song, J.-W. (2016). Development of electrophilic and nucleophilic power indices within the conceptual framework of density functional theory. *Química Nova*, 39(7), 817–824.
- Flaten, T. P. (2001). Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*, 55(2), 187–196.
- Galindo, A. P., & Gonzalez, Y. C. (2018). Plan de mercurio para el sector salud. *Ministerio de Salud y Protección Social*.
- Guerra, C. J., López, J. M., Figueroa, S. F., & Muñoz, A. E. (2015). *Estudio teórico de la reactividad química del carbón activo*.
- Hagerman, A. E. (2002). Tannin handbook. Oxford, OH, Available Online at [www. Users. Muohio. Edu/Hagermae/473](http://www.Users.Muohio.Edu/Hagermae/473), 474, 475–476.
- Hamel, S., Duffy, P., Casida, M. E., & Salahub, D. R. (2002). Kohn–Sham orbitals and orbital energies: fictitious constructs but good approximations all the same. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 123(2–3), 345–363.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Holloway, C. E., & Melník, M. (1995). Mercury organometallic compounds. Classification and analysis of crystallographic and structural data. *Journal of Organometallic Chemistry*, 495(1–2), 1–31.
- Howe, K. J., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Trussell, R. R., & Tchobanoglous, G. (2012). *Principles of water treatment*. John Wiley & Sons.
- Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1(1–6), 104–113.
- Kurtaran, R., Odabaşioğlu, S., Azizoglu, A., Kara, H., & Atakol, O. (2007). Experimental and computational study on [2, 6-bis (3, 5-dimethyl-N-pyrazolyl) pyridine]-(dithiocyanato) mercury (II). *Polyhedron*, 26(17), 5069–5074.
- Marques, M. A. L., & Botti, S. (2006). O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. *Gazeta de Física*, 29(4), 10–15.
- Mirtamizdoust, B., Roodsari, M. S., Shaabani, B., Dusek, M., & Fejfarova, K. (2016). Synthesis, crystal structure and DFT calculations of a new Hg (II) metal-organic polymer. *Main Group Chemistry*, 15(3), 257–266.

- Pardo, D. A. (2018). *Caracterización molecular de redes organometálicas para la adsorción selectiva de mercurio (Hg 2+) en fase acuosa*. Pontificia Universidad Javeriana.
- Pérez Cruz, J. R. (2005). La termodinámica de Galileo a Gibbs. *Materiales de Historia de La Ciencia*, 9.
- Politzer, P., & Abu-Awwad, F. (1998). A comparative analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham orbital energies. *Theoretical Chemistry Accounts*, 99(2), 83–87.
- Roussy, J., Chastellan, P., Van Vooren, M., & Guibal, E. (2005). Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/flocculation using biopolymers. *Water Sa*, 31(3), 369–376.
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., & Solera-Hernández, C. (2010). Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management*, 91(10), 2051–2058.
- Sánchez-Martín, J., González-Velasco, M., & Beltrán-Heredia, J. (2009). Acacia mearnsii de wild tannin-based flocculant in surface water treatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29(2), 119–135.
- Sánchez-Martín, J., González-Velasco, M., & Beltrán-Heredia, J. (2010). Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 851–858.
- Schlegel, H. B., Iyengar, S. S., Li, X., Millam, J. M., Voth, G. A., Scuseria, G. E., & Frisch, M. J. (2002). Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. III. Comparison with Born–Oppenheimer dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 117(19), 8694–8704.
- Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6), 1049–1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- Sellers, H., & Sudhakar, P. V. (1992). The interaction between water and the liquid-mercury surface. *The Journal of Chemical Physics*, 97(9), 6644–6648.
- Sun, X., Hwang, J.-Y., & Xie, S. (2011). Density functional study of elemental mercury adsorption on surfactants. *Fuel*, 90(3), 1061–1068.
- Yilmaz, V. T., Hamamci, S., & Thöne, C. (2002). Synthesis, crystal and molecular structure of 2-pyridylethanolbis (saccharinato) mercury (II). *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 37(10), 1143–1148.