

Artículo original

Análisis DFT de fosforeno y fosforeno oxidado como materiales adsorbentes de Cu^{2+} a partir de una solución acuosa

DFT analysis of phosphorene and oxidized phosphorene as Cu^{2+} adsorbent materials from aqueous solution

Elizabeth Flórez*, Julián Correa

Grupo de Materiales con Impacto, Mat&mpac, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Medellín, Medellín, Colombia

Artículo de posesión para admisión de Elizabeth Flórez Yepes como miembro correspondiente de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Resumen

Se hizo un estudio sistemático utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) para lograr una mejor comprensión del papel de la concentración de oxígeno en el fosforeno prístino durante la adsorción de Cu^{2+} en sistemas acuosos. La caracterización electrónica del fosforeno y del fosforeno oxidado se calculó a partir de la brecha de energía y la dureza química. Los resultados permitieron concluir que los sistemas oxidados presentaron una brecha de energía y una dureza menores que las del sistema prístino. Además, a medida que aumentó la concentración de oxígeno, estos valores decrecieron. La interacción del Cu^{2+} con las diferentes superficies se caracterizó utilizando cargas atómicas, el índice de enlace y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Los valores de la energía de adsorción indicaron que cuando el fosforeno está oxidado, la interacción con el Cu^{2+} fue más fuerte comparada con la de la superficie prístina. Asimismo, el aumento en la concentración de oxígeno mejoró las capacidades del fosforeno como adsorbente, lo cual se relaciona con la facilidad que tiene este sistema para la transferencia hacia el Cu^{2+} dados los reducidos valores de la brecha de energía y la dureza química. Nuestros resultados contribuyen a una mejor comprensión del efecto de la concentración de oxígeno en la superficie de fosforeno en la adsorción de Cu^{2+} , lo que respalda la idea de que este tipo de materiales bidimensionales (2D) tiene uso potencial en la remoción de metales pesados de las aguas residuales.

Palabras claves: Simulación; DFT; Fosforeno; Metal pesado; Cu^{2+} ; Remedación; Rol del oxígeno.

Abstract

We conducted a systematic study using the density functional theory (DFT) to provide a better understanding of the role of oxygen concentration in pristine phosphorene during Cu^{2+} adsorption in aqueous systems. The electronic characterization of phosphorene and oxidized phosphorene was done by calculating the gap and the chemical hardness. From the results, we concluded that the oxidized systems have a lower gap and hardness than the pristine system and that as the oxygen concentration increases, these values decrease compared to the other systems. The interaction of Cu^{2+} with the different surfaces was characterized using atomic charges, bond index, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The adsorption energy values indicated that when phosphorene is oxidized, the interaction with Cu^{2+} is stronger compared to the pristine system and that the increase in the oxygen concentration also increases the adsorption capacity of phosphorene, which is related to the ease that this system has for the transfer to Cu^{2+} due to its small gap and chemical hardness values. Our results contribute to a better understanding of the effect of phosphorene surface oxygen concentration on Cu^{2+} adsorption reinforcing the idea that this type of 2D materials may potentially be used for heavy metal removal from wastewater.

Keywords: Simulation; DFT; Phosphorene; Heavy metal (Cu^{2+}); Remediation; Oxygen role.

Citación: Flórez E., Correa J. Análisis DFT de fosforeno y fosforeno oxidado como materiales adsorbentes de Cu^{2+} a partir de una solución acuosa. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 2023 Feb 20. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefn.1763>

Editor: Luis Fernando Echeverri

***Correspondencia:**

Elizabeth Flórez; elflorez@udem.edu.co

Recibido: 6 de septiembre de 2022

Aceptado: 13 de febrero de 2023

Publicado en línea: 20 de febrero de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

Introducción

Los metales pesados son conocidos como contaminantes tóxicos y no biodegradables que pueden ser nocivos para el medio ambiente y la salud humana (Wijaya *et al.*, 2013; Uoginté *et al.*, 2019; Mason *et al.*, 2014).

Aunque es un elemento esencial para el metabolismo de los animales, el cobre y su consumo excesivo pueden tener efectos toxicológicos graves como vómitos, calambres, convulsiones e, incluso, la muerte (Huang *et al.*, 2007). Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), el contenido máximo de cobre en el agua debe ser de 1,3 mg/L. Por lo tanto, la concentración de Cu (II) en las aguas residuales debe reducirse al mínimo antes de verterlas al medio ambiente.

Por esta razón, se han investigado muchas tecnologías para la remoción de Cu (II) de las aguas residuales, principalmente las basadas en métodos de adsorción, intercambio iónico, precipitación química, filtración por membrana, electrolisis u ósmosis inversa (Ugwu *et al.*, 2022). La adsorción es el proceso más utilizado debido a su gran eficiencia, bajo costo y fácil operación. La búsqueda de un adsorbente “barato, eficiente y novedoso” es el principal reto de los procesos de adsorción. Varios adsorbentes como los biocarbones, los carbones activos, los nanotubos de carbono, el grafeno, los óxidos de grafeno, los puntos cuánticos de carbono (CD), las nanopartículas, la caolinita, y las zeolitas modificadas, entre otros (Hoangh *et al.*, 2022; Ajith, 2021; Hamid *et al.*, 2022; Pan *et al.*, 2022), se han estudiado tanto experimental como computacionalmente, y se ha encontrado que los materiales a base de carbono son los sistemas más prometedores para eliminar los metales pesados de las aguas contaminadas. Entre estos, los materiales bidimensionales (2D), por ejemplo los puntos cuánticos de carbono (CQD), se han propuesto como buenos candidatos para la remediación y los sensores de metales pesados debido a su alta estabilidad, bajo costo de fabricación, baja toxicidad, y otras ventajas (Liaquat *et al.*, 2022; Ullah *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2022).

Por otro lado, desde el 2014 los materiales bidimensionales a base de fosforeno han recibido una considerable atención debido a sus notables propiedades optoelectrónicas que, entre otras, los convierten en una nueva alternativa frente a los materiales bidimensionales basados en carbono. Por ejemplo, en la eliminación de contaminantes, Chen *et al.* (2017) encontraron que el fosforeno tiene una mayor capacidad de adsorción de arsénico que el grafeno, con valores de 4,83 mg/g y 1,33 mg/g, respectivamente. A partir de estos resultados cabe esperar que los materiales a base de fosforeno sean excelentes candidatos para la eliminación de otros metales pesados.

En este contexto, el objetivo del presente estudio fue determinar la aplicación potencial de materiales basados en puntos cuánticos de fosforeno en el tratamiento de aguas residuales, específicamente para la adsorción de Cu²⁺.

Detalles computacionales

Se utilizaron cálculos cuánticos para simular la adsorción de Cu²⁺ por parte del fosforeno y el fosforeno oxidado con base en la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el funcional híbrido de correlación y de intercambio B3LYP (Becke, 1993). Los métodos DFT han sido ampliamente utilizados para el estudio de este tipo de sistemas debido a que logran una buena precisión a un costo computacional razonable (Kharwar & Singh, 2021; Menazea *et al.*, 2020; Srivastava & Srivastava, 2021). Además, se utilizó una base 6-31 G (d, p) para los átomos de P, H y O y la base DEF2TZVP (Weigend & Ahlrichs, 2005) para el Cu²⁺.

Se estudió el efecto de la oxidación del fosforeno en la adsorción de Cu²⁺, para cuyo análisis se construyen sistemas en que los átomos de oxígeno se pueden intercalar en el fosforeno, los oxígenos adsorbidos se pueden superponer a un átomo de fósforo o intercalarse en los sitios intersticiales. Algunos resultados previos muestran que los sitios más favorables para la adsorción de los átomos de oxígeno es la posición ‘sobre’ (Gómez-

Pérez, *et al.*, 2020). Sin embargo, con la temperatura y el incremento de la concentración, tanto los resultados experimentales como los teóricos muestran que el fosforeno oxidado contiene una combinación de sitios ‘sobre’ e intersticiales. Por lo anterior, en este trabajo se consideraron ambas opciones. La posición de los átomos ‘sobre’ e intersticiales se tomó de forma arbitraria incorporando un átomo de oxígeno (O) en diferentes posiciones: i) un oxígeno intersticial (Bph_OI) (Figura 1); ii) un oxígeno ‘sobre’ (Bph_OT) (Figura 1), y un oxígeno intersticial y un oxígeno ‘sobre’ (Bph_OIT) (Figura 1). Además, se estudió la concentración de oxígeno en la superficie; para ello se modelaron nueve posiciones OIT (Bph_9OIT). Con base en la geometría optimizada, se evaluaron diferentes modos de adsorción del Cu²⁺; estas posiciones se resumieron en las de ‘sobre’, ‘puente’ y ‘hueco’ (A, B y C, respectivamente, en la figura 1).

Cabe resaltar que en todos los sistemas las optimizaciones se realizan dejando libre todos los átomos. Ahora, dado que en este trabajo se consideraron sistemas finitos (hojuelas o puntos cuánticos 2D), para tratar el efecto de los bordes los átomos de fósforo en los bordes se sometieron a pasivación con hidrógenos, de manera tal que se respetara la coordinación de cada átomo de fósforo. Asimismo, se consideró la posibilidad de que en los bordes quedaran átomos de oxígeno, tal como se observa en la figura 1.

La energía de adsorción (EA) de Cu²⁺ sobre una superficie de fosforeno y de fosforeno oxidado se calculó considerando la Ecuación (1):

$$E_{EA} = E_{Cu^{2+}_{superficie}} - E_{Cu^{2+}} - E_{superficie} \quad \text{Ec. (1)}$$

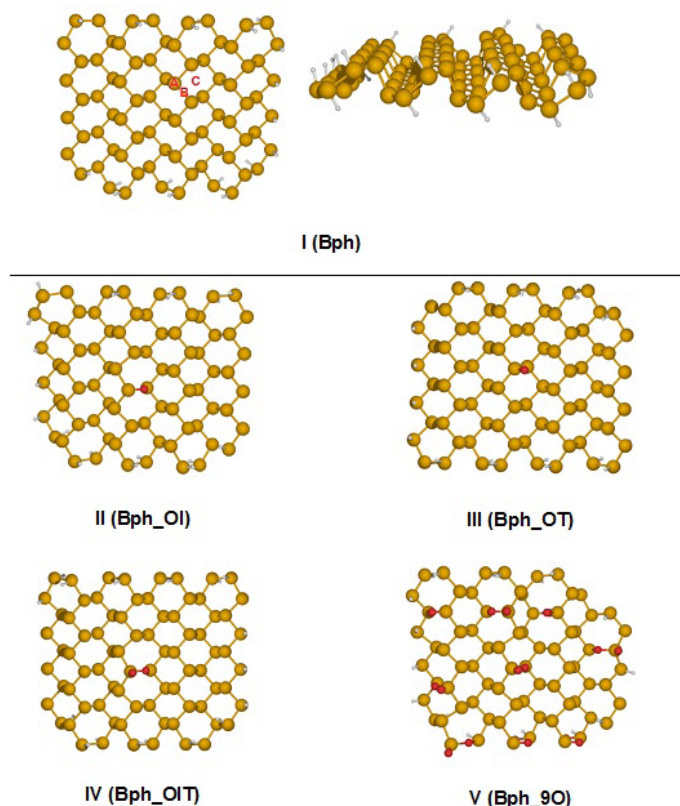


Figura 1. Representación de los diferentes sistemas utilizados. I. Fosforeno limpio (Bph; P78H24) y representación de las posiciones iniciales del Cu (A: ‘sobre’. B: ‘puente’. C: ‘hueco’). Fosforeno oxidado II. Fosforeno con un átomo de oxígeno intersticial (Bph_OI; P78H24). III. Fosforeno con un átomo de oxígeno ‘sobre’ a un átomo de fósforo (Bph_OT; P78H24). IV Fosforeno con un átomo de oxígeno ‘sobre’ a un átomo de fósforo y un oxígeno intersticial (Bph_OIT; P78H24). V. Fosforeno rico en oxígeno, 9 posición OIT (Bph_9OIT; P75H2oO18)

En dicha ecuación, la $ECu^{2+}_{superficie}$ es la energía total del sistema, $Cu^{2+}/superficie$ de fosforeno u óxido de fosforeno, ECu^{2+} es la energía total de Cu^{2+} , y $E_{superficie}$ es la energía total de la superficie. Para determinar el estado fundamental de todos los sistemas, se hizo un barrido de varias multiplicidades y después se utilizó la multiplicidad del estado fundamental para el análisis de los resultados como se explica en la primera parte de los resultados y discusión.

En todos los casos, se garantizó que fueran mínimos locales en la superficie de energía potencial que caracterizaran la ausencia de frecuencias imaginarias, lo que se llevó a cabo mediante análisis de frecuencias.

Los efectos de solvatación se estudiaron considerando el modelo de hidratación implícita de largo alcance mediante el uso del modelo continuo polarizado de formalismo de ecuación integral (IEFPCM) (Keith & Frisch, 1994). Además, se hizo el análisis de orbitales naturales de enlace (NBO 6.0) (Reed *et al.*, 1988) para establecer las cargas atómicas, así como los análisis de orden de enlace utilizando los índices de Wiberg. Todos los cálculos se realizaron con el *software* G09 (Frisch *et al.*, 2009). Las Coordenadas de los sistemas más estables, fosforeno, fosforeno oxidado y complejo Cu^{2+} - superficie se presentan en la **tabla S1**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1763/3345>.

Resultados y discusión

En el estudio se evaluaron varias multiplicidades de espín para todos los sistemas de fosforeno y fosforeno oxidado. Para el complejo $Cu^{2+}_{superficie}$ los barridos de multiplicidad se realizaron tomando solo los sistemas $Bph_{Cu^{2+}}$ y $Bph_{OI-Cu^{2+}}$ como sistemas prueba. Los resultados se muestran en la **figura 2**. Puede observarse que en todos los casos el sistema basal es el que presenta la más baja multiplicidad. Además, se evidencia que solo para el sistema $Bph_{OI-Cu^{2+}}$ la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado estuvo por debajo de 10 Kcal/mol, en tanto que para los otros sistemas dicha diferencia estuvo por encima de 30 Kcal/mol. Debido a esto, los resultados que se muestran a continuación se obtuvieron a partir de la información de cada sistema en su estado basal.

Caracterización del fosforeno y el óxido de fosforeno

Para caracterizar la estabilidad y la reactividad química de los sistemas, se calcularon la brecha de energía y la dureza química (η) como parámetros de la reactividad global del fosforeno y el fosforeno oxidado (**Tabla 1**).

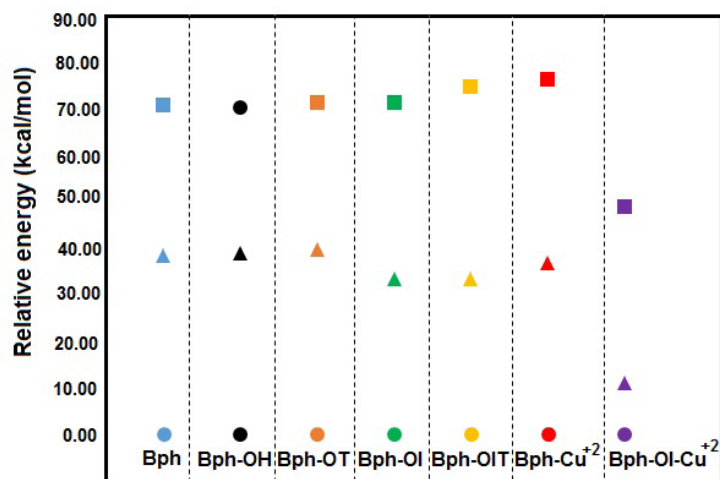


Figura 2. Barrido de la multiplicidad de espín de los sistemas (fosforeno y fosforeno oxidado) y de la interacción de Cu^{2+} con el fosforeno, y un ejemplo de fosforeno oxidado. Se muestra la energía relativa a la multiplicidad de espín más baja para cada sistema (círculo: estado basal; triángulo: segundo estado excitado)

Tabla 1. Propiedades electrónicas del fosforeno, el fosforeno oxidado. Usando el teorema de Koopman (Koopmans, 1934) en términos de la energía del orbital ocupado más alto (HOMO) y el orbital desocupado más bajo (LUMO), η puede expresarse como: $\eta \approx 1/2 (E - E)/LUMO HOMO$. $Gap = (E - E)/HOMO LUMO$. Calculados utilizando los funcionales B3LYP, *PW91PW, y **M062x.

Sistemas	Índices (kcal/mol)	
	Brecha	η
Bph	67.82 (39.11)*(103.19)**	33.91 (19.56)*(51.60)**
Bph_OI	45.17 (15.84)*(86.50)**	22.58 (7.92)*(43.25)**
Bph_OT	69.39 (41.25)*(106.43)**	34.69 (20.62)*(53.21)**
Bph_OIT	67.90 (39.21)*(105.03)**	33.95 (19.61)*(52.51)**
Bph_9OIT	39.91 (10.59)*(82.72)**	19.95 (5.29)*(41.36)**

La brecha de energía indica si una molécula es dura o blanda, como establece el principio ácido-base duro-blando (HSAB) propuesto por Pearson (Pearson, 2005; Parr & Pearson, 1983). Así, un valor elevado de la brecha de energía denota una molécula dura y lo contrario si el valor es reducido, lo que conlleva que las moléculas con brechas pequeñas puedan donar electrones fácilmente y tengan alta reactividad.

Nuestros resultados sugieren que la oxidación en los sistemas Bph_OI y Bph_OIT casi no afectó la estabilidad química del fosforeno prístino, en tanto que en el sistema Bph_OI y con el aumento en la concentración de oxígeno, el fosforeno se convirtió en un sistema más blando. En estos dos sistemas, la brecha de energía del fosforeno se redujo comparada con la superficie del prístino en 22,65 Kcal/mol y 27,91 Kcal/mol para Bph_OI y Bph_9OIT, respectivamente. Este mismo comportamiento se observó en la dureza química, con los sistemas Bph_OI y Bph_9OIT como los de menor valor de η .

A partir de estos resultados puede concluirse que para procesos de adsorción donde el mecanismo dominante se da por la transferencia de carga de la superficie hacia el metal, la eficiencia del fosforeno se podría mejorar con la oxidación de la superficie, en particular con el sistema Bph_OI. Además, por el aumento en la concentración de oxígeno en la superficie (sistema Bph_9OIT), la capacidad de adsorción del material aumentó considerablemente comparada con los demás sistemas con menor concentración de oxígeno y con la superficie del prístino.

Por otro lado, para validar los resultados y tendencias obtenidos utilizando el funcional B3LYP, se compararon los parámetros geométricos, la brecha de energía y la dureza química optimizando las estructuras con otros dos funcionales: PW91PW (Perdew & Wang, 1996) y M062x (Zhao & Truhlar, 2008). A partir de estos resultados puede concluirse que: i) las variaciones de la distancia y el ángulo para ambos funcionales está por debajo del 1 % comparadas con el B3LYP, donde en la mayoría de los casos no hay diferencia con el funcional PW91PW (ver figura S1 y figura S2 en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1763/3345>); ii) la tendencia tanto para la brecha como para η no varía con el funcional, lo que evidencia que, al igual que con el B3LYP, ambos descriptores son menores para los sistemas oxidados, en particular para Bph_OI y Bph_9OIT.

Adsorción del Cu²⁺ sobre el fosforeno y el óxido de fosforeno

Para el estudio de la adsorción de Cu²⁺ sobre los diferentes sistemas, se calcularon diferentes modos de adsorción, los cuales se pueden resumir en tres sitios: ‘sobre’, ‘hueco’ y ‘puente’ (Figura 1, panel superior). En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción del ion (Cu²⁺) en el fosforeno y el fosforeno oxidado y se muestra el modo inicial y el final de la adsorción, así como las energías de adsorción de cada uno de los sistemas.

Tabla 2. Energías de adsorción (EA, Kcal/mol) de los diferentes modos de adsorción del Cu^{+2} con fosforeno y fosforeno oxidado

Sistemas	Modos de adsorción			
	Modo inicial → modo final			
Bph	sobre_P → hueco -18.01	hueco → hueco -17.99	puente → puente -16.70	
Fosforeno oxidado				
Bph-OI	sobre_P_O → sobre_P_O -12.54	hueco → hueco -25.89	puente → hueco -28.21	sobre-P → hueco -4.40
Bph-OT	sobre_O_P → hueco -23.77	sobre_P → sobre_P-sobre_O 1.72	hueco → hueco -21.80	puente → hueco -21.81
Bph-OIT	sobre_O_P → sobre_O_P -0.75	hueco → hueco (O) -25.50	sobre_P → sobre_P -2.96	puente → hueco -25.45
Bph-9OIT	sobre_O_P_O → puente_O_P_O -13.49	sobre_P_puente_O_P → puente_O_P_O -27.25	sobre_P → hueco -41.71	hueco → hueco -41.71
	bridge → puente_O_P_O -27.35			

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que: i) sin importar el modo inicial, casi siempre el modo final es el sitio 'hueco' en todos los sistemas; ii) el sitio que presenta una mayor interacción con Cu^{2+} es el sitio 'hueco'; iii) todos los sistemas oxidados presentan una mayor energía de adsorción que la superficie del prístino, y iv) cuando se aumenta la concentración de oxígeno (Bph_9OIT) la energía de adsorción aumenta en 23,7 Kcal/mol y 13,5 Kcal/mol comparada, respectivamente, con el prístino (Bph) y el sistema con poca concentración de oxígeno que presenta mayor energía de adsorción (Bph_OI). En la **tabla 3** se presenta un resumen de las estructuras de mayor energía de adsorción en cada uno de los sistemas. Con respecto a esta, se encontró la siguiente tendencia: Bph < Bph_OT < Bph_OIT < Bph_OI < Bph_9OIT. Además, cabe resaltar que esta tendencia se mantuvo al utilizar los funcionales PW91PW y M062x.

La distancia promedio del ion a la superficie no presentó ninguna tendencia clara que mostrara el efecto de la oxidación del fosforeno.

Por otro lado, se ha reportado que para sistemas basados en carbono el mecanismo principal en la adsorción de metales pesados se da por transferencia electrónica desde el sistema hacia el M^{2+} . Para determinar si en el fosforeno y el fosforeno oxidado esta

Tabla 3. Valores de distancias (D: Cu^{2+} - superficie), energía de adsorción (EA), calculados usando los funcionales B3LYP, *PW91PW y **M062x y diferencia de carga (ΔQ) para la adsorción de Cu^{+2} sobre fosforeno y fosforeno oxidado

Sistemas	EA (kcal/mol)	D (Å)	ΔQ (e)	Índice de Wiberg (total para el Cu)
Bph	-18.01 (39.97)*(-14.40)**	2.41	1.38	1.08
Bph_OI	-28.21 (46.67)*(0.82)**	2.39	1.40	1.14
Bph_OT	-23.77 (43.45)*	2.33	1.37	1.11
Bph_OIT	-25.50 (45.77)*	2.32	1.38	1.11
Bph_9OIT	-41.71 (59.75)*(24.23)**	2.23	1.40	1.15

podría ser el mecanismo principal, se calculó el ΔQ , el cual representa la cantidad de electrones que gana el Cu después de la adsorción en cada uno de los sistemas. En la **tabla 3** puede observarse que los sistemas en donde se dio la mayor transferencia electrónica fueron el Bph_OI y el Bph_9OIT. En cuanto al índice de Wiberg, se observó que los sistemas con mayores valores del índice fueron el Bph_OI y el Bph_9OIT. Se podría concluir que la transferencia electrónica y la fortaleza del enlace cumplen un papel en las interacciones del fosforeno y el fosforeno oxidado con metales pesados, en las que los sistemas con mayores valores en estos parámetros presentan una mayor fuerza en la interacción Cu²⁺ - complejo.

Para determinar si hay interacción del metal pesado con un adsorbente, una de las técnicas espectroscópicas más utilizada es la XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X). Una de las señales que se sigue es la Cu(2p). En este estudio se determinó la energía del núcleo del átomo de Cu como energía de enlace del núcleo (*core electron binding energy*, CEBE) de acuerdo con el teorema de **Koopmans** (1934). Se encontraron las siguientes energías para el Cu(2p): 934.838 eV, 925.443 eV, 924.999 eV, 925.015 y 924.982 eV para Cu²⁺, Bph_OI, Bph_OT, Bph_OIT y Bph_9OIT, respectivamente. De estos resultados puede concluirse que en sistemas de fosforeno y fosforeno oxidado, la señal 2p del Cu²⁺ es sensible para este tipo de interacciones y que podrían utilizarse para estudiar el efecto del oxígeno en la superficie del prístino en la remoción de metales pesados.

Conclusiones

En el presente estudio se evaluó el posible uso del fosforeno y el fosforeno oxidado como adsorbentes de Cu²⁺ en medio acuoso con base en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los resultados obtenidos evidenciaron que la oxidación del fosforeno modificó sus propiedades electrónicas favoreciendo los procesos de transferencia de carga hacia el Cu²⁺. Además, que el aumento en la concentración de oxígeno aumentó la capacidad de adsorción del Cu²⁺ comparado con el sistema prístino. Estos resultados abren una ventana para el uso de este tipo de materiales 2D en la adsorción de metales pesados.

Información suplementaria

Ver información suplementaria en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1763/3345>

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Medellín (UdeM) por el apoyo brindado a la realización del presente trabajo.

Contribución de los autores

EF y JC: escritura y la redacción del documento; EF: realización de los cálculos.

Conflicto de intereses

Los autores declaramos que no existe conflicto de intereses.

Referencias

- Ajith, M.P., Aswathi, M., Priyadarshini, E., Rajamani, P.** (2021). Recent innovations of nanotechnology in water treatment: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 342, 126000. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126000>
- Becke, A.D.** (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- Chen, O.P., Lin, Y. J., Cao, W. Z., Chang, C. T.** (2017). Arsenic removal with phosphorene and adsorption in solution. *Materials Letters*, 190, 280-282. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.030>

- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., . . . Fox, D.J. (2009). Gaussian 09 Revision E.01. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT.
- Gómez-Pérez, J.F., Correa, J.D., Bartus Pravda, C., Kónya, Z., Kukovec, Á. (2020). Dangling-to-Interstitial Oxygen Transition and Its Modifications of the Electronic Structure in Few-Layer Phosphorene. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(44), 24066-24072. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06542>
- Hamid, Y., Liu, L., Usman, M., Naidu, R., Haris, M., Lin, Q., Ulhassan, Z., Hussain M.I., Yang, X. (2022). Functionalized biochars: Synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water. *Journal of Hazardous Materials*, 437, 129337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129337>
- Hoang, A.T., Nizetic, S., Cheng, C.K., Luque, R., Thomas, S., Banh, T.L., Pham, V.V., Nguyen, X.P. (2022). Heavy metal removal by biomass-derived carbon nanotubes as a greener environmental remediation: A comprehensive review. *Chemosphere*, 287, 131959. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131959>
- Huang, Y. H., Hsueh, C. L., Cheng, H. P., Su, L.C., Chen, C. Y. (2007). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 406-411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.061>
- Keith, T.A., Frisch, M.J. (1994). Inclusion of Explicit Solvent Molecules in a Self-Consistent-Reaction Field Model of Solvation. En D. A. Smith, *Modeling the Hydrogen Bond* (pp 22-35). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0569.ch003>
- Kharwar, S., Singh, S. (2021). First-principles investigation of zigzag graphene nanoribbons based nanosensor for heavy metal detector. *Materials Today: Proceedings*, 47, 2227-2231. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.183>
- Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1, 104-113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
- Liaquat, H., Imran, M., Latif, S., Hussain, N., Bilal, M. (2022). Multifunctional nanomaterials and nanocomposites for sensing and monitoring of environmentally hazardous heavy metal contaminants. *Environmental Research*, 214, 113795. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113795>
- Mason, L.H., Harp, J. P., Han, D.Y. (2014). Pb Neurotoxicity: Neuropsychological Effects of Lead Toxicity. *BioMed Research International*, 214, Article ID 840547, 8 pages. <https://doi.org/10.1155/2014/840547>
- Menazea, A.A., Ezzat, H.A., Omara, W., Basyouni, O.H., Ibrahim, S. A., Mohamed, A.A., Tawfik, W., Ibrahim, M.A. (2020). Chitosan/graphene oxide composite as an effective removal of Ni, Cu, As, Cd and Pb from wastewater. *Computational and Theoretical Chemistry* 1189, 112980. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112980>
- Pan, J., Gao, B., Guo, K., Gao, Y., Xu, X., Yue, Q. (2022). Insights into selective adsorption mechanism of copper and zinc ions onto biogas residue-based adsorbent: Theoretical calculation and electronegativity difference. *Science of the Total Environment*, 805, 150413. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150413>
- Parr, R.G., Pearson, R.G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7512-7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- Pearson, R.G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences volume*, 117, 369-377. <https://doi.org/10.1007/BF02708340>
- Perdew, J.P., Burke, K., Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physycs Review B*, 54(23), 16533-16539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
- Reed, A.E., Curtiss, L.A., Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 8, 899-926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- Srivastava, M., Srivastava, A. (2021). DFT analysis of nitrogen and Boron doped Graphene sheet as lead detector. *Materials Science and Engineering B*, 269, 115165. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115165>
- Ugwu, E.I., Othmani, A., Nnaji, C.C. (2022). A review on zeolites as cost-effective adsorbents for removal of heavy metals from aqueous environment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 8061-8084. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03560-3>

- Ullah, N., Mansha, M., Khan, I., Qurashi, A.** (2018). Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges. *Trends in Analytical Chemistry*, 100, 155-166. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.01.002>
- Uogintė, I., Lujanienė, G., Mažeika, K.** (2019). Study of Cu (II), Co (II), Ni (II) and Pb (II) removal from aqueous solutions using magnetic Prussian blue nano-sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 269, 226-235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.039>
- Wang, X., Kong, L., Zhou, S., Ma, C., Lin, W., Sun, X., Kirsanov, D., Legin, A., Wan, H., Wang, P.** (2022). Development of QDs- based nanosensors for heavy metal detection: A review on transducer principles and in- situ detection. *Talanta*, 239, 122903. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122903>
- Weigend, F., Ahlrichs, R.** (2005). Balanced basis sets of split valences, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3297-3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
- Wijaya, A.R., Ouchi, A. K., Tanaka, K., Cohen, M.D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R., Ohde, S.** (2013). Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: Implication for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *Journal of Geochemical Exploration*, 126-127, 45-54. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.009>
- Zhao, Y., Truhlar, D.** (2008). Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res*, 41(2), 157-167. <https://doi.org/10.1021/ar700111a>