

## SIMULACION MOLECULAR DE POLIACRILAMIDA ANIONICA EN PRESENCIA DE SALES

G. R. Quezada<sup>\*a</sup>, J. H. Saavedra<sup>a,b</sup> R. E. Rozas<sup>c</sup> P. G. Toledo<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio de Análisis de Superficies ASIF,  
Universidad de Concepción, PO Box 160 – C, Correo 3, Concepción – Chile.

<sup>b</sup>Departamento de Ingeniería en Maderas, Universidad del Bío-Bío, PO Box 5-C,  
Concepción – Chile.

<sup>c</sup>Departamento de Física, Universidad del Bío-Bío, PO Box 5-C, Concepción, Chile.

E-mail: [gonzalopezada@udec.cl](mailto:gonzalopezada@udec.cl)

**Resumen.** Dada la escasez de agua en Chile la minería ha optado como alternativa de suministro el uso de agua de mar, esto trae nuevos desafíos a considerar en los procesos que utilizan agua de proceso. Por ende se tiene como objetivo estudiar el impacto del agua de mar sobre los procesos mineros, en particular sobre los aditivos utilizados en la minería, como los floculantes. Se efectuó simulaciones computacionales de dinámica molecular para estudiar al floculante aniónico de poliacrilamida (aPAM) en presencia de sales presentes en agua de mar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^+$ ) y al litio ( $\text{Li}^+$ ) por su relevancia en la minería chilena. Los resultados muestran que el orden de la densidad de adsorción sobre el grupo funcional acrilato ( $\text{COO}^-$ ) es  $\text{Li}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Esto se debe principalmente a dos factores, el tamaño de ion y su carga eléctrica, esto produce una capa de hidratación más fuerte o débil que interactúa con la aPAM. Esto permite al ion adsorberse sobre aPAM reordenando parte de su capa de agua

( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) o manteniéndola ( $\text{Mg}^{+2}$ ). La adsorción de estos iones indican . Estos resultados mejoran la comprensión de la interacción de las sales con grupos cargados y ayudarán a entender el mecanismo de interacción en la floculación.

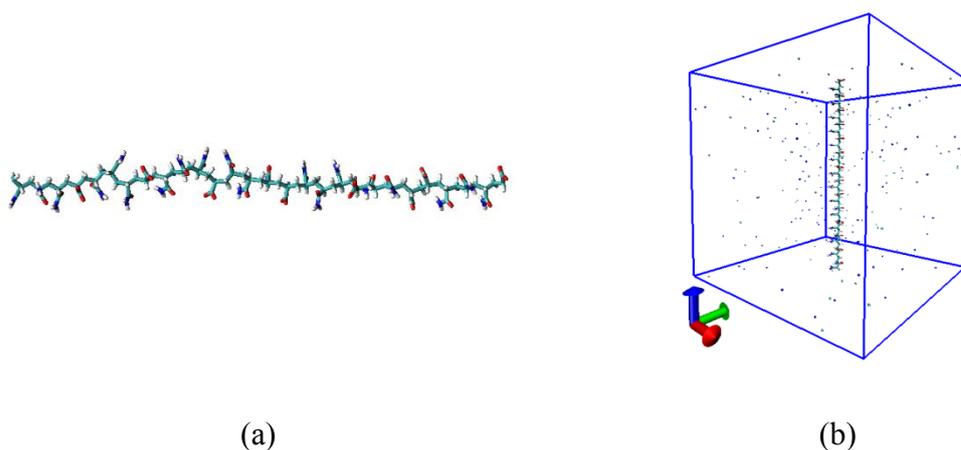
**Palabras clave:** Poliacrilamida, sales de mar, floculantes.

## 1. Introducción

En la actualidad, el norte de Chile presenta un desafío mayor debido a la escasez de agua dulce, por lo que existe una competencia con la agricultura y las comunidades. Dada la prioridad del agua dulce a estas dos últimas, la industria minera ve como una solución atractiva el uso de agua de mar (Cochilco, 2013). Esta alternativa también trae sus consecuencias y desafíos a considerar, a nivel ambiental la perturbación de los sistemas marítimos, energía necesaria para impulsar el agua de mar a las faenas y también los problemas de incrustación y corrosión en los equipos y tuberías por donde fluye el agua. A nivel de proceso también se ve afectado el proceso por la carga salina que posee el agua de mar, esta es una de los más importantes tópicos dado que puede afectar a los procesos fundamentales en la minería. Los 2 procesos que utilizan la mayor parte del agua son la flotación y la sedimentación, existen trabajos donde se ha observado el efecto de las sales en la coalescencia de burbujas (Castro et al., 2013) y propiedades reológicas en pulpas mineras (Jeldres et al., 2014) demostrando un importante efecto en propiedades influyentes en los procesos de flotación y sedimentación. Bajo esta evidencia el objetivo de este trabajo es estudiar a nivel molecular los procesos mineros y como afecta la introducción de agua de mar en dichos procesos, este trabajó se enfocará en los floculantes utilizados en la sedimentación de partículas finas. Dado que los floculantes utilizados poseen una leve carga eléctrica su comportamiento es influenciado por las sales y por el pH (Zhang et al., 2008). Por ende se investigará cual es el comportamiento de las sales disueltas sobre el floculante, estas sales incluyen las más comunes encontradas en el agua de mar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^+$ ) y también se incluye al litio ( $\text{Li}^+$ ) por ser relevante en la minería de Chile.

## 2. Metodología

Se efectuaron simulaciones de dinámica molecular utilizando el paquete de simulación GROMACS con fuerzas intermoleculares correspondientes al campo de fuerzas OPLS-AA. El modelo de agua utilizado fue el SPC/E con ángulos y enlaces fijos. Las sales disueltas se modelaron como esferas con carga explícita. La aPAM fue modelada como una cadena periódica para eliminar los efectos de borde en las terminaciones de la molécula debido a que los floculantes usados en la industria son de gran tamaño. El potencial intramolecular para la aPAM fue determinado por cálculos de mecánica cuántica del servidor web ATB (Malde, 2011). Para generar el carácter aniónico de la cadena se reemplazaron grupos amida por grupos acrilatos hasta obtener una densidad de carga de 25 mol%, similar a la utilizada en procesos de sedimentación en minería y al trabajo de Wang (2014). La figura 1a muestra el esquema de la aPAM utilizada en este estudio donde posee 21 grupos amidas y 7 grupos acrilatos uniformemente distribuidos, la figura 1b muestra un esquema de la caja de simulación donde la aPAM tiene carácter periódico rodeado de la solución salina. Para generar la periodicidad de la molécula artificialmente se generaron restricciones de posición, distancia y ángulos entre los átomos en los extremos de la caja para mantener en su posición y la continuidad de la cadena.



**Fig. 1.** (a) Esquema de la poliacrilamida aniónica, (b) Esquema del sistema a simular, se ha omitido el agua por claridad.

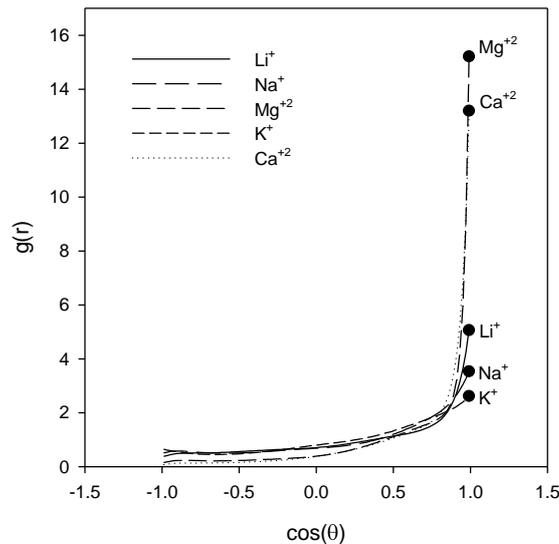
El sistema consistió en una caja cubica periódica en sus tres dimensiones de tamaño 7 [nm] x 7 [nm] x 6.948 [nm], donde se adecuó la longitud en la dimensión en z para el tamaño de la aPAM. Las simulaciones se efectuaron para 5 sales por separado: LiCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, KCl y CaCl<sub>2</sub> todas a una concentración de 0.5 [M] de sal, esto es 100 átomos del catión y 100 o 200 del anión dependiendo de la sal. Luego se rellenó aleatoriamente con moléculas de agua hasta obtener la densidad del agua a 300 [K]. El colectivo utilizado fue NVT con un termostato modificado de Berendsen con temperatura de referencia a 300 [K]. Se prepararon las simulaciones congelando la aPAM y los iones mientras las moléculas de aguas se relajaron con el objetivo de formar las capas de hidratación en torno a los constituyentes. Luego se efectuaron con 40 [ns] de simulación para producción liberando al sistema, con pasos de integración de 2 [fs] y guardando configuraciones cada 2 [ps]. La búsqueda de vecinos se hizo por medio del algoritmo de Verlet, los enlaces se controlaron por el algoritmo LINCS, el tratamiento de la electrostática de largo rango fue por medio del algoritmo PME y el radio de corte de la interacción intermolecular fue de 1 [nm] para la energía electrostática y van der Waals. Para aumentar la eficiencia computacional GROMACS se implementó utilizando tarjetas gráficas NVIDIA la cual paraleliza cálculos en el algoritmo de integración, esto ayudó a aumentar la velocidad de cómputo considerablemente.

### **3. Resultados**

#### **3.1. Orientación y movilidad de las sales disueltas en agua**

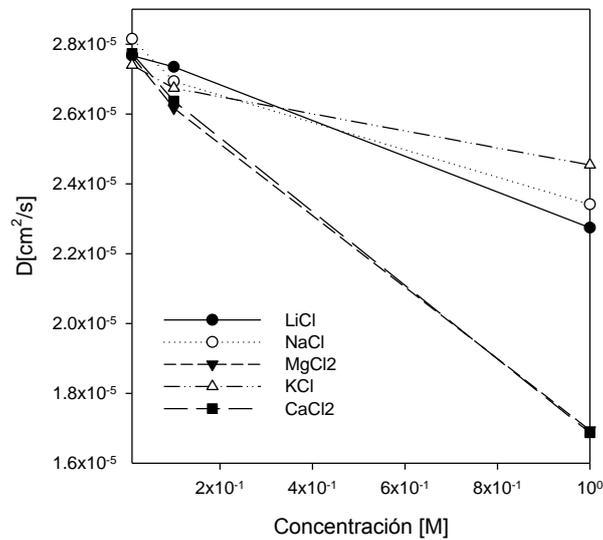
Para comenzar este estudio se efectuaron simulaciones de soluciones salinas a distintas concentraciones (1.00 0.10 y 0.01 [M]). Con ellos se determinó la orientación del solvente entorno a los cationes disueltos en el medio, esto se logra determinando en ángulo que forma el vector formado por los centros de masa de la molécula de agua y el ion y el vector formado por el dipolo de agua. Esto se puede ver en la figura 2 donde se ha determinado la función de distribución de la orientación entre las moléculas de agua y el catión para la concentración de 1.0 [M] (las curvas son similares para las demás concentraciones). Se puede observar que hay una directa correspondencia entre los

cationes y la categorización de maker-breaker (Marcus, 2009) donde iones con alta carga efectiva ( $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Ca}^{+2}$ ) poseen un alto reordenamiento del agua hacia el catión (el dipolo está orientado similarmente al vector entre sus centros de masa), mientras que para iones con menos carga efectiva ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) su orientación se vuelve más homogénea y difusa entorno al ion (Gallo et al. 2014).



**Fig. 2.** Función de distribución orientación del solvente entorno a los cationes en soluciones a 1.00 [M]

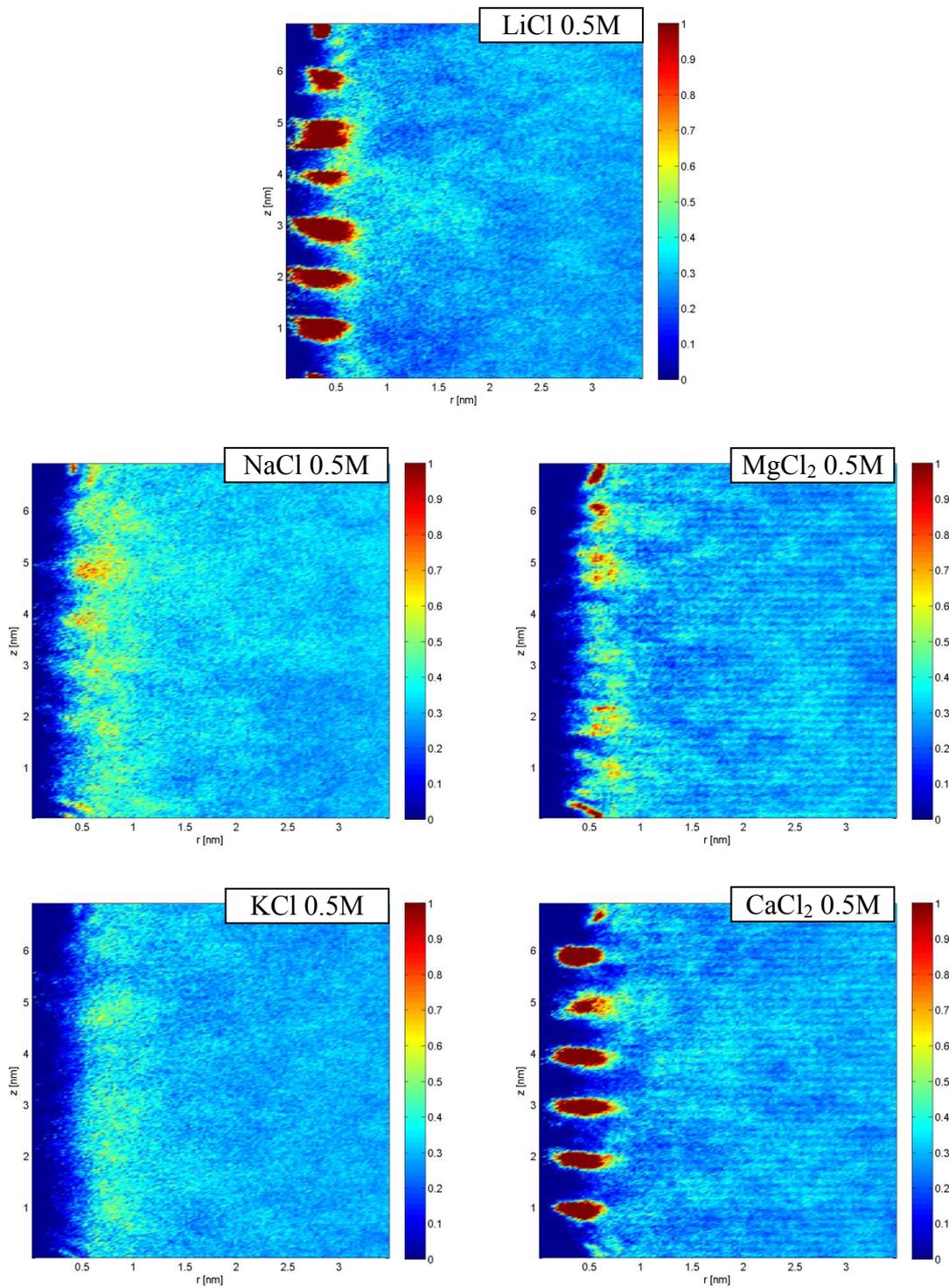
Además se calculó el coeficiente de difusión de cada sistema donde se observa la disminución del coeficiente al aumentar la concentración de la sal disuelta, además se observa una disminución mayor para cationes divalentes. Lo que significa que para cationes con una capa de hidratación más fuerte posee tamaños efectivos mayores a los iones sin una capa de hidratación más fuerte, esto hace que el sistema se vuelva menos difusivo. Estos efectos se vuelven notorios a alta concentración, mientras que a baja concentración el comportamiento de cada sal se vuelve similar entre ellos.



**Fig. 3.** Coeficiente de difusión calculado para los sistemas estudiados.

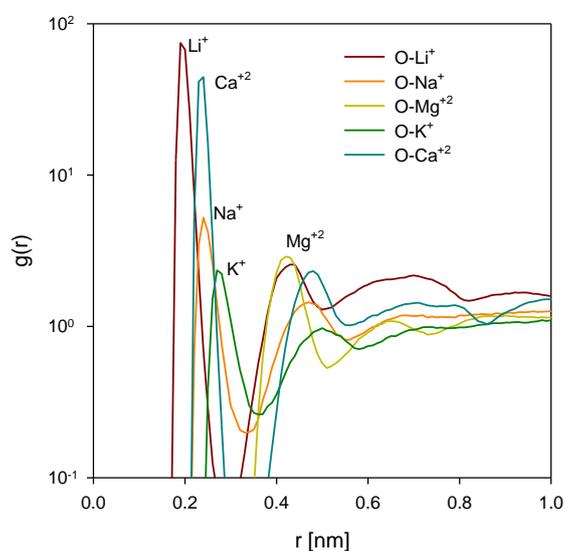
### 3.2. Adsorción de iones sobre aPAM

Las simulaciones de aPAM en presencia de sales se efectuaron en una caja de simulación donde las sales interaccionaron con el floculante, para medir el grado de adsorción se calcularon funciones de densidades radial y axial para observar en mapas bidimensionales la adsorción de iones. La figura 1 muestra los mapas bidimensionales para las 5 sales, donde se eligió restringir la escala de densidad de 0 a 1 para tener una comparación equitativa entre cada figura (esto genera mesetas en las gráficas). Podemos observar que para las sales de Litio y Calcio la adsorción sobre los polielectrolitos es alta y es localizada alrededor de los grupos ionizados del aPAM (grupos  $\text{COO}^-$ ), luego siguen las sales de magnesio, sodio y finalmente de potasio la con menor adsorción sobre la poliacrilamida. La adsorción del calcio es acorde a lo reportado en otros trabajos (Faraudo & Martin-Molina (2013), Turesson et al. (2011)) y es la respuesta más certera de un puente de sal entre grupos similarmente cargados.



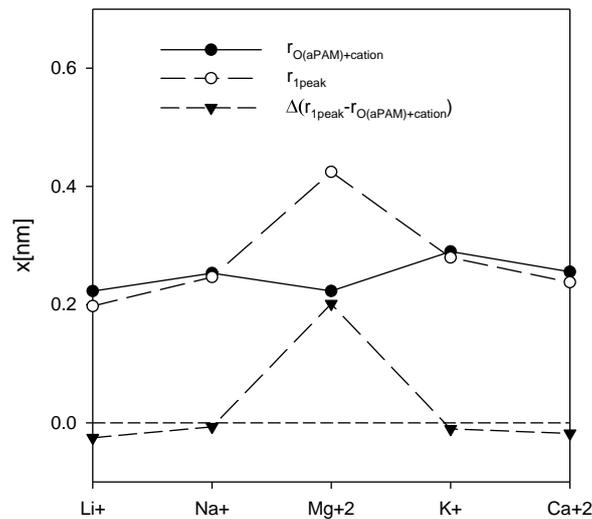
**Fig. 4.** Perfiles de densidad bidimensional de cationes entorno al centro de la caja de simulación.

Centrando nuestro estudio a los grupos cargados del polielectrolito se determinó la función de distribución radial entre el átomo de oxígeno de la aPAM y los cationes. La figura 5 muestra las distribuciones marcando el primer peak que corresponde a la distancia a la cual los cationes se adsorben sobre el grupo COO<sup>-</sup>, donde vemos que la adsorción corresponde a lo observado en la figura 4, sin embargo se observa que los iones de magnesio poseen un peak más alejado que el resto de los cationes. Esto se debe a la fuerte hidratación del ion magnesio la cual no cede su carcasa hidratada al adsorberse sobre la aPAM.



**Fig. 5.** Funciones de distribución radial entre cationes y los átomos de oxígeno de la aPAM, los primeros peaks de cada catión se han marcado.

Para confirmar esto, se ha determinado la distancia del primer peak y comparándola con el radio vdW del oxígeno de la aPAM + radio iónico del catión, tal como se ve en la figura 6. Luego se calculó la diferencia entre estos dos valores obteniendo una clara similitud de ambos valores cercano a cero, no así para el ion de magnesio la cual existe una diferencia de 0.2 [nm], una distancia que una molécula de agua con su estructura puede encajar confirmando la carcasa de agua del ion magnesio.



**Fig. 6.** Distancia de adsorción entre el oxígeno y los cationes ( $r_{1peak}$ , fig.5), comparados con el radio vdW de oxígeno y el radio iónico del catión ( $r_{O(aPAM)+cation}$ ).

#### 4. Conclusiones

Se han efectuado simulaciones computacionales de poliacrilamida en presencia de soluciones salinas. Los resultados muestran que las capas hidratadas influyen en la adsorción de iones sobre la aPAM. El tamaño del ion y su valencia son determinantes en la fuerza que mantiene a su capa hidratada, si esta fuerza no es suficiente frente a la interacción con los grupos cargados de la aPAM esta se reacomoda y la adsorción ocurre directamente entre un catión y los oxígenos de los grupos acrilatos de la aPAM. Por otro lado si la capa hidratada es suficientemente fuerte forma parte del ion y su adsorción ocurre junto con ella. Los resultados muestran que a excepción del ion magnesio todos los cationes estudiados reordenan la capa de hidratación para adsorberse sobre el grupo funcional  $COO^-$ , y el ion magnesio se adsorbe sobre este grupo funcional junto con su capa de hidratación. Cabe destacar que las capa de hidratación son temporales, por lo que se renuevan constantemente (Marcus, 2009) y mientras mayor es la fuerza eléctrica del catión la renovación es más lenta. Estos resultados arrojan una mejor visión de cómo interactúa el floculante en presencia de sales de mar, y con ello se

puede avanzar más cerca a la comprensión de los mecanismos en los procesos de floculación.

## Reconocimientos

G. R. Quezada agradece al PROYECTO CHRIAM/conicyt/fondap/15130015, a la escuela de graduados, a la REDOC.CTA y al programa de becarios de CONICYT por el financiamiento. R. E. Rozas agradece al programa Nvidia Education Center por la donación de tarjetas gráficas a la Universidad del Bío-Bío.

## Referencias

- Castro, S., Miranda, C., Toledo, P., & Laskowski, J. S. (2013). Effect of frothers on bubble coalescence and foaming in electrolyte solutions and seawater. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 8-14.
- CoChilCo (2013) Inversión, exploración e insumos estratégicos para la minería, Recopilación de Estudios. [[www.cochilco.cl/descargas/estadisticas/recopilacion/2013.pdf](http://www.cochilco.cl/descargas/estadisticas/recopilacion/2013.pdf)]
- Faraudo, J., & Martin-Molina, A. (2013). Competing forces in the interaction of polyelectrolytes with charged interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18(6), 517-523.
- Gallo, P., Corradini, D., & Rovere, M. (2014). Do ions affect the structure of water? The case of potassium halides. *Journal of Molecular Liquids*, 189, 52-56.
- Jeldres, R. I., Toledo, P. G., Concha, F., Stickland, A. D., Usher, S. P., & Scales, P. J. (2014). Impact of seawater salts on the viscoelastic behavior of flocculated mineral suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 461, 295-302.
- Malde AK, Zuo L, Breeze M, Stroet M, Poger D, Nair PC, Oostenbrink C, Mark AE. An Automated force field Topology Builder (ATB) and repository: version 1.0. *Journal of Chemical Theory and Computation*, (2011), 7(12), 4026-4037
- Marcus, Y. (2009). Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking. *Chemical reviews*, 109(3), 1346-1370.
- Turesson, M., Labbez, C., & Nonat, A. (2011). Calcium mediated polyelectrolyte adsorption on like-charged surfaces. *Langmuir*, 27(22), 13572-13581.
- Wang, F.; Wang F.; Gong X. (2012) Molecular Dynamics Study of Interaction between Acrylamide Copolymers and Alumina Crystal, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 25(5) 571-576
- Zhang, Q., Zhou, J. S., Zhai, Y. A., Liu, F. Q., & Gao, G. (2008). Effect of salt solutions on chain structure of partially hydrolyzed polyacrylamide. *Journal of Central South University of Technology*, 15, 80-83.