

## **Mecanismos de interacción de bentonita con magnetita en presencia del polímero poliacrilamida y los iones $\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Mg}^{2+}$ .**

N. G. Mendoza-Llamas<sup>1\*</sup>, A. López-Valdivieso<sup>1</sup>, A. Robledo-Cabrera<sup>1</sup>, E. Moctezuma-Velázquez<sup>2</sup>, G. Quezada-Escalana<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78210, México.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava 6, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78290, México.

<sup>3</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad del Bío Bío Concepción, Bío Bío, Chile.

\*[nairallamas@gmail.com](mailto:nairallamas@gmail.com)

### **RESUMEN**

La bentonita es un aditivo inorgánico utilizado en la peletización de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para mejorar las propiedades físicas de los pelets, pero incrementa el contenido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) de los pelets. La incorporación de poliacrilamida aniónica (PAM) puede reemplazar parcialmente el uso de bentonita en el proceso de peletizado. Este trabajo aborda los mecanismos de interacción entre la bentonita, PAM y magnetita, considerando el efecto de los iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Se evaluó el potencial electrocinético de bentonita y la adsorción de PAM a diferentes condiciones. La interacción bentonita- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se analizó teóricamente aplicando el modelo de DLVO extendido y experimentalmente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se empleó simulación de dinámica molecular para fundamentar la interacción de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con los sitios cargados eléctricamente de la PAM. Las simulaciones moleculares revelaron que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  poseen mayor afinidad que los iones  $\text{Mg}^{2+}$  hacia los grupos  $\text{COO}^-$  de la PAM, formando complejos de esfera interna, mientras el ion  $\text{Mg}^{2+}$  forma complejos de esfera externa. Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  hicieron menos negativo el potencial zeta de bentonita promoviendo la adherencia de bentonita en magnetita; sin embargo, la adsorción de PAM en la bentonita disminuyó notablemente esta adherencia. Asimismo, los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  incrementaron la adsorción de PAM en bentonita, con la

formación de multicapas de polímero como resultado del apantallamiento de cargas eléctricas tanto en PAM como en la bentonita. Este trabajo subraya la importancia de comprender los fundamentos de las interacciones entre los aditivos utilizados en el proceso de peletizado de magnetita, ofreciendo nuevas perspectivas para optimizar su uso y mejorar las propiedades físicas y químicas de los pelets.

**PALABRAS CLAVE:** Adsorción; Poliacrilamida, Bentonita



## ANTECEDENTES

La peletización de óxidos de hierro es un proceso fundamental en la industria siderúrgica. Durante este proceso, el concentrado de hierro se aglomera en forma de esferas denominadas pelets, que deberán poseer propiedades mecánicas adecuadas para soportar las etapas subsecuentes de manejo y la etapa de reducción, ya sea en un horno de reducción directa o un alto horno (Eisele & Kawatra, 2003; Forero & Díaz, 2007).

La bentonita es un aditivo inorgánico ampliamente utilizado en la peletización de óxidos de hierro, ya que mejora la resistencia mecánica de los pelets. Sin embargo, su uso también trae desventajas, principalmente que afecta negativamente la calidad del producto final al incrementar el contenido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) de los pelets (Dávila Poblete, 2010; Sivrikaya & Arol, 2014; Yuan et al., 2017; Zhu et al., 2015). Por tanto, para superar esta limitación, se ha optado por la incorporación de polímeros como la poliacrilamida (PAA), la cual ha demostrado ser un aglomerante orgánico efectivo, capaz de reemplazar parcial o totalmente a la bentonita (Halt & Kawatra, 2014).

La estructura de la poliacrilamida aniónica (PAA) es ideal para un aglomerante, ya que presenta los grupos funcionales  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  y  $-\text{COO}^-$  lo largo de un esqueleto orgánico (Qiu et al., 2003). Estos grupos favorecen la dispersión del aglomerante y la interacción simultánea con partículas de óxido de hierro y de bentonita, modulando su estabilidad y agregación.

Por su parte, la montmorillonita es el principal componente de la bentonita comercial, representando más del 80% de su composición (Segad et al., 2010). Como miembro del grupo de las esmectitas, la montmorillonita se caracteriza por su capacidad de hinchamiento, su gran área superficial y su alta capacidad de intercambio iónico (De Moraes & Kawatra, 2010). La estructura de la montmorillonita está formada por placas paralelas de capas 2:1, compuestas por una lámina octaédrica central de  $\text{Al(III)}$ , coordinada con oxígeno, unida a láminas tetraédricas de  $\text{Si(IV)}$  coordinadas con oxígeno (Karlund & Birgersson, 2006). Estas capas paralelas crean un modelo perfecto de doble capa eléctrica, donde la principal contribución a la carga superficial proviene de sustituciones isomorfas. Las sustituciones de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  generan una carga negativa localizada en las caras de las placas, mientras que, en los bordes de las capas octaédricas y tetraédricas se sitúan grupos  $\text{Al-OH}$  y  $\text{Si-OH}$ , respectivamente, que pueden desarrollar cargas positivas o negativas dependiendo del pH (van Olphen, 1963).

La naturaleza de la superficie de las partículas es crucial en el proceso, ya que iones presentes en el agua de proceso influyen las cargas electrostáticas de las partículas, afectando su estabilidad coloidal, y la efectividad de los reactivos químicos. Los iones divalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , tienen un papel más relevante en la peletización de óxidos de hierro en comparación con los iones monovalentes (Engesser, 2003; Kawatra & Ripke, 2003; Ripke & Kawatra, 2003; Westerstrand & Öhlander, 2010).

Para estudiar las interacciones partícula-partícula, el modelo DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) permite predecir las fuerzas de atracción y repulsión entre partículas en función de la distancia, considerando las contribuciones de las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas. Las fuerzas de Van der Waals incluyen interacciones de dispersión mecánica cuántica (fuerzas de London), las interacciones dipolo-dipolo (fuerzas de Keesom) y las interacciones dipolo inducido-dipolo (fuerzas de Debye) (Holmberg et al., 2002). La energía potencial de interacción de Van der Waals puede calcularse con la Ecuación 1:

$$V_A = -\frac{A_{132}}{6h} \left( \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \quad (1)$$

donde  $a_1$  y  $a_2$  son los radios de las partículas,  $h$  es la distancia más corta entre la superficie de las partículas, y  $A_{132}$  es la constante de Hamaker. Por otro lado, la energía potencial de la interacción de la doble capa eléctrica, siguiendo el modelo de Hogg–Healy–Fuerstenau, puede calcularse como (Hogg et al., 1966):

$$V_R = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \left( \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \left[ \frac{2\zeta_1 \zeta_2}{(\zeta_1^2 + \zeta_2^2)} \ln \left( \frac{1 + \exp^{-\kappa h}}{1 - \exp^{-\kappa h}} \right) + \ln(1 - \exp^{-2\kappa h}) \right] \quad (2)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $\varepsilon_r$  es la permitividad relativa del medio,  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  son el potencial zeta de las partículas 1 y 2, respectivamente, y  $\kappa$  es el parámetro de Debye-Hückel expresado como (Hiemenz & Rajagopalan, 1997):

$$\kappa^2 = \left( \frac{1000 e^2 N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right) \sum_i^N z_i^2 M_i \quad (3)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $z_i$  y  $M_i$  es la valencia y la concentra del ion determinante  $i$ , respectivamente.

Para profundizar en los mecanismos de interacción entre iones y superficies minerales, las simulaciones de dinámica molecular (DM) son una técnica determinista ampliamente utilizada (Hao et al., 2018; Quezada et al., 2020, 2022, 2023; Quezada, Piceros, et al., 2021; Quezada, Toro, et al., 2021; Romero et al., 2018; Rozenberg & Tenne, 2008). Esta herramienta, basada en la física newtoniana, permite predecir matemáticamente la evolución de las energías de interacción en un sistema a lo largo del tiempo (Quezada et al., 2020). En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo aclarar los mecanismos de interacción entre bentonita, poliacrilamida y magnetita en presencia de iones divalentes, empleando enfoques teóricos y experimentales con la finalidad de esclarecer la interacción entre la magnetita y los aglomerantes, buscando comprender y optimizar el proceso de peletización desde un punto de vista fundamental. Los objetivos del presente trabajo son: (1) caracterizar el comportamiento electrocinético de



la bentonita en presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , (2) analizar la adsorción de PAA en bentonita y su impacto en la interacción con magnetita, y (3) evaluar teórica y experimentalmente el efecto de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , así como PAA, afectan la estabilidad y agregación de las partículas bentonita y magnetita.

## METODOLOGIA

### *Experimental*

Se utilizó magnetita natural, obtenida de Colima, México, con un  $D_{80}$  de 40  $\mu\text{m}$ . La poliacrilamida utilizada fue adquirida de Sigma-Aldrich y consistía en una sal sódica parcial de poli(acrilamida-co-ácido acrílico), con un peso molecular promedio numérico de 150,000 g/mol y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 520,000 g/mol. También se empleó una muestra de montmorillonita sódica (MMT-Na) con un  $D_{80}$  de 10  $\mu\text{m}$ , obtenida de *Clay Mineral Society*. Para el ajuste del pH se utilizó NaOH y HCl, mientras que  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se usaron como fuentes de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , respectivamente. La preparación de soluciones se realizó utilizando agua desionizada con una resistividad de 18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ .

La caracterización morfológica y elemental de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*), utilizando un equipo JEOL modelo JSM-6610LV. El potencial zeta se determinó indirectamente a través de la movilidad electroforética de las partículas, empleando la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski,  $\zeta = 113000 \frac{\eta v}{\epsilon}$ , que relaciona el potencial zeta ( $\zeta$ ) con la movilidad electroforética de las partículas ( $v$ ), considerando la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) y la viscosidad del medio ( $\eta$ ). La movilidad electroforética se determinó en un equipo Zetámetro Riddick ZM-75, Zeta-meter Inc. Para ello, se dispersaron 0.1 g de montmorillonita en 100 mL de una solución con fuerza iónica constante de 10 mM de NaCl y una concentración de 10 mM de iones  $\text{Ca}^{2+}$  (o  $\text{Mg}^{2+}$ ), ajustando el pH en un rango de 6 a 12. Las muestras se acondicionaron durante 15 minutos con una agitación constante antes de realizar las mediciones.

La adsorción de poliacrilamida en montmorillonita se cuantificó mediante un método de lotes, dispersando 0.5 g de montmorillonita en 40 mL de una solución de poliacrilamida a pH 8. Las muestras fueron acondicionadas durante 30 minutos bajo agitación constante y posteriormente centrifugadas a 3500 rpm durante 30 minutos. La capacidad de adsorción se evaluó tomando una alícuota de 10 mL del sobrenadante, la cual fue analizada en un equipo Shimadzu, modelo TOC-5000A, para determinar el carbono orgánico total (TOC, *Total Organic Carbon*) de la poliacrilamida residual. Antes del análisis, la alícuota fue acidificada con HCl hasta alcanzar un pH de 2, con el fin de eliminar carbonatos ( $\text{CO}_3$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}$ ), obteniendo así lecturas precisas del COT atribuible exclusivamente a la poliacrilamida.

### **Dinámica molecular**

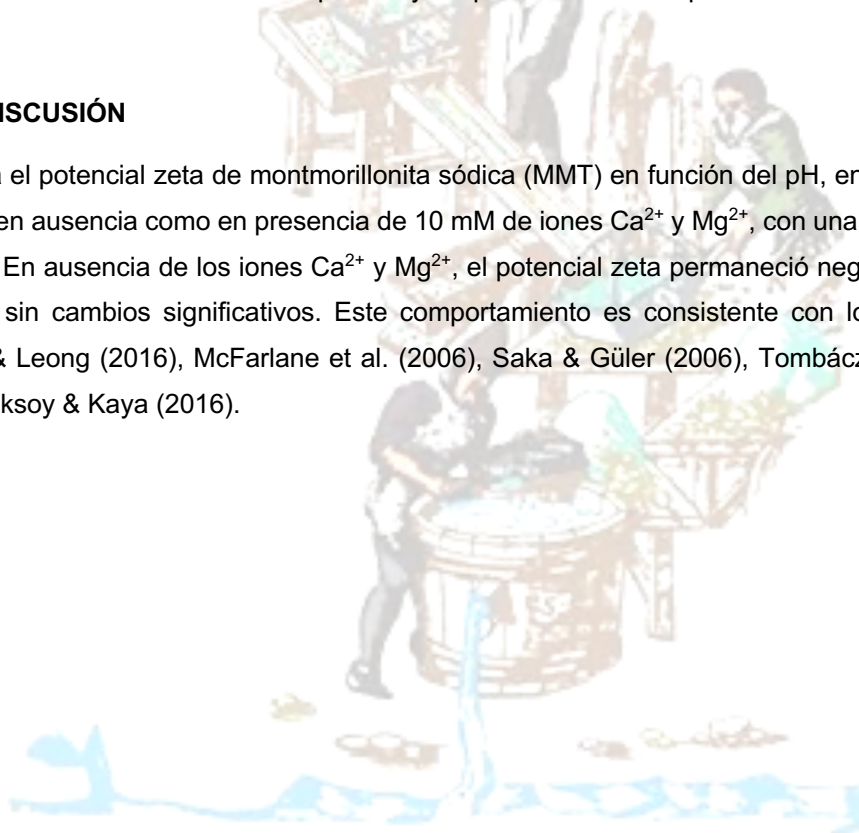
Los mecanismos de interacción de poliácridamida (PAM) con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se estudiaron a través de simulaciones de dinámica molecular. Para la cadena de poliácridamida se utilizó el campo de fuerza AMBER 99sb. Las cargas parciales de la cadena polimérica se derivaron mediante el método de enlace orbital natural (NBO), implementado en el software Gaussian. Los parámetros de interacción para los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , se basaron en los establecidos por Li et al. (2014). Para las moléculas de agua se empleó el modelo SPC/E. Las simulaciones se realizaron, considerando un pH 8 y una temperatura de 300 K, utilizando el software Gromacs 2021.5 con aceleración CUDA para mejorar la eficiencia del cálculo.

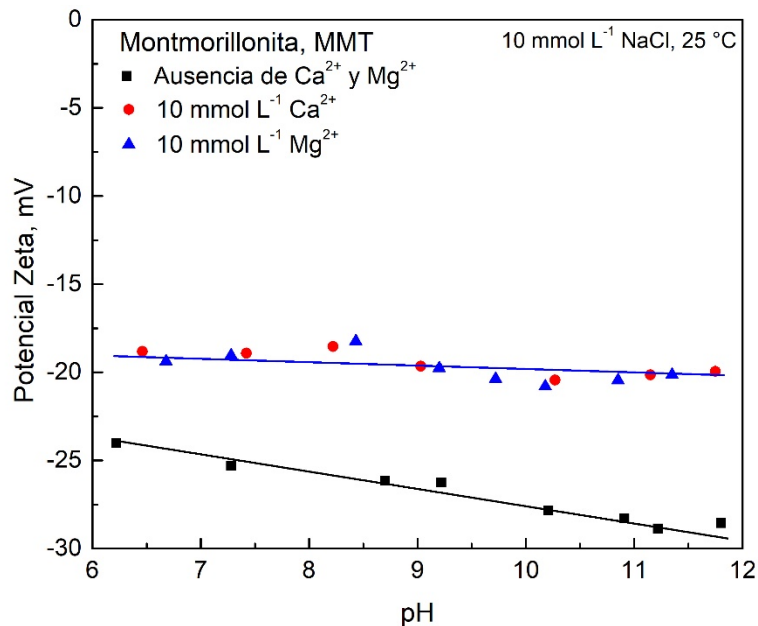
Las simulaciones siguieron cuatro etapas: 1) una simulación NVT (partículas, volumen y temperatura constantes) para una minimización de energía, estableciendo las capas de hidratación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ; 2) una simulación de recocido NVT donde la temperatura aumentó de 300 a 430 K y luego se redujo nuevamente a 300 K; 3) una simulación NPT (partículas, volumen y temperatura constantes) para estabilizar el sistema, y 4) una simulación final NVT de 100 ns para obtener los resultados. Las simulaciones se realizaron por triplicado, evaluando diferentes concentraciones de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (50 y 100 mM).

Los resultados de las simulaciones se procesaron para cuantificar la densidad de adsorción de iones, determinar la distancia de interacción con la superficie y los pares de átomos que interactúan.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La Figura 1 muestra el potencial zeta de montmorillonita sódica (MMT) en función del pH, en un rango de pH de 6 a 12, tanto en ausencia como en presencia de 10 mM de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , con una fuerza iónica de 10 mM de NaCl. En ausencia de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , el potencial zeta permaneció negativo en todo el intervalo de pH, sin cambios significativos. Este comportamiento es consistente con los resultados reportados por Au & Leong (2016), McFarlane et al. (2006), Saka & Güler (2006), Tombácz & Szekeres (2006) y Yukselen-aksoy & Kaya (2016).





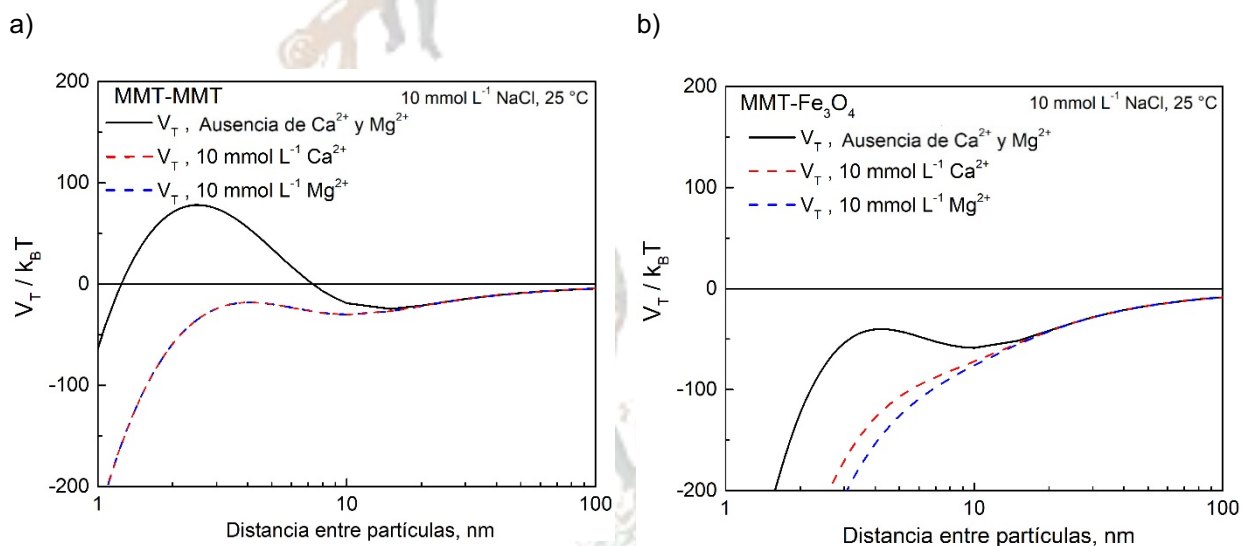
**Figura 1.** Potencial zeta de partículas de montmorillonita suspendidas en soluciones salinas en función del pH.

Dado el alto contenido de  $\text{SiO}_2$  en MMT, se considera que el punto de carga cero (PZC, *Point of Zero Charge*) sea cercano a pH 2 (Reymond & Kolenda, 1999). En la compilación realizada por Kosmulski (2011), los valores de PZC para diferentes muestras de MMT varían entre pH 5.5 y 8.5, dependiendo de la técnica utilizada. No obstante, la electroforesis no figura como un método viable para la determinación del PZC.

Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  afectaron de manera similar el potencial zeta de MMT en todo el intervalo de pH, disminuyendo significativamente su magnitud. Este efecto concuerda con lo reportado por McFarlane et al., (2006) y Yukselen-aksoy & Kaya (2016). La similitud en los valores de potencial zeta sugiere que ambos cationes interactúan a través del mismo mecanismo.

McFarlane et al., (2006) señala que la naturaleza de la interacción depende del estado osmótico previo de MMT. Si MMT se suspende inicialmente en una solución libre de cationes, ocurre un hinchamiento osmótico y la reducción del potencial zeta, tras la adición de cationes, se debe a la compresión de la doble capa eléctrica. En cambio, si MMT se suspende en una solución con cationes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , el hinchamiento osmótico se suprime, produciéndose un intercambio iónico en la región interlaminar, lo que resulta en una mayor reducción de cargas superficiales en las partículas. Dado los valores de potencial zeta, y la metodología descrita previamente, se infiere que el intercambio iónico es el principal mecanismo de interacción de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , sin embargo, no se descarta la compresión de la doble capa eléctrica. Lo anterior refuerza la hipótesis de un mecanismo común de interacción entre estos iones divalentes y la superficie de MMT.

La Figura 2 presenta la energía total de interacción DLVO, expresada en términos de la energía  $k_B T$ , para las interacciones entre partículas de MMT y entre partículas de MMT y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), considerando el efecto iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , como función de la distancia de separación. Los parámetros utilizados en el cálculo de la energía total de interacción ( $V_T$ ) se detallan en la Tabla 1.



**Figura 2.** Energía potencial de interacción entre a) partículas de MMT y b) partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y MMT suspendidas en soluciones salinas de NaCl,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  a pH 8 en función de la distancia entre partículas.

**Tabla 1.** Parámetros usados en los cálculos de la energía total de interacción.

Datos obtenidos de Israelachvili (1992), Mendoza-Llamas et al., (2022) y Fountouli & Chrysikopoulos (2020).

**Parámetros**

Constante de Hamaker de Agua	$3.7 \times 10^{-20}$ J
Constante de Hamaker de $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$2.10 \times 10^{-20}$ J
Constante de Hamaker de MMT	$1.23 \times 10^{-19}$ J
Potencial zeta de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ausencia de $\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Mg}^{2+}$	-26.61 mV
Potencial zeta de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 10 mmol $\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}^{2+}$	-17.60 mV
Potencial zeta de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 10 mmol $\text{L}^{-1}$ $\text{Mg}^{2+}$	-12.49 mV
Potencial zeta de MMT, ausencia de $\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Mg}^{2+}$	-25.15 mV
Potencial zeta de MMT, 10 mmol $\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}^{2+}$	-19.22 mV
Potencial zeta de MMT, 10 mmol $\text{L}^{-1}$ $\text{Mg}^{2+}$	-19.22 mV
Radio de partícula	$1 \times 10^{-6}$ m

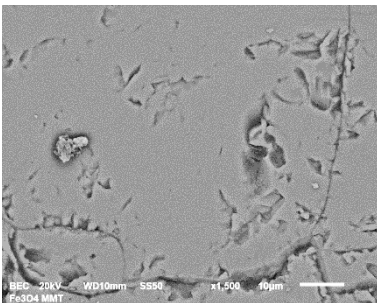


En ausencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , la interacción entre partículas de MMT a cortas distancias está regida por una repulsión electrostática, alcanzando una barrera máxima de  $\sim 80$  kBT a 3 nm de separación, como se observa en la Figura 2a. En cambio, la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  apantallan las cargas superficiales, eliminando la barrera de repulsión y facilitando la interacción entre partículas, lo que promueve la agregación de MMT.

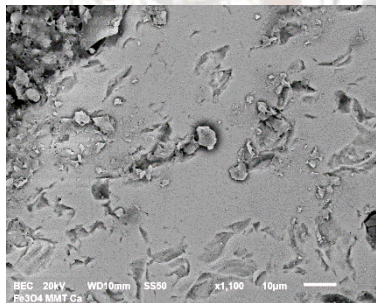
A pH superiores a 6, la magnetita natural ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) presenta un potencial zeta negativo (PZC < pH 5) (Carlson & Kawatra, 2013; Eisele et al., 2005; Kosmulski, 2011; Llamas-Bueno et al., 2019; Mendoza Llamas et al., 2022; Rao et al., 2009). Aunque tanto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como MMT poseen un potencial zeta negativo a pH 8, la interacción entre estos minerales es atractiva, tanto en ausencia como en presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Figura 2b). Esto indica que las fuerzas de Van der Waals predominan en la interacción MMT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Una vez discutida la energía total de interacción teórica de MMT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , bajo diferentes condiciones salinas, se prosiguió a comprobar experimentalmente la interacción entre estos minerales, se analizó mediante la observación de las características morfológicas de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 3 se presentan las imágenes SEM de la adsorción de MMT en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en ausencia y presencia de poliácridamida en diferentes medios salinos

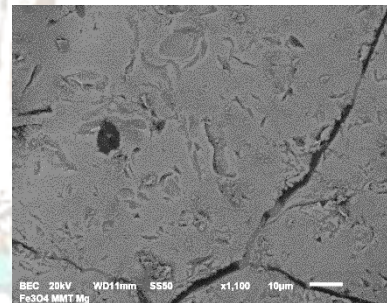
a) 10 mM NaCl



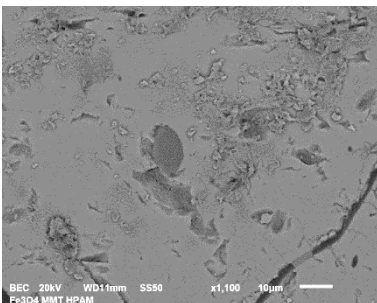
b) 10 mM CaCl2



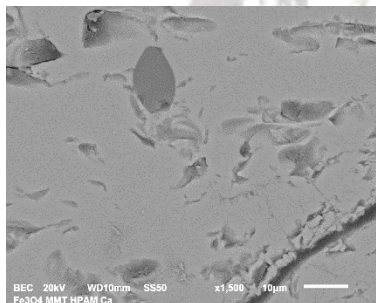
c) 10 mM MgCl2



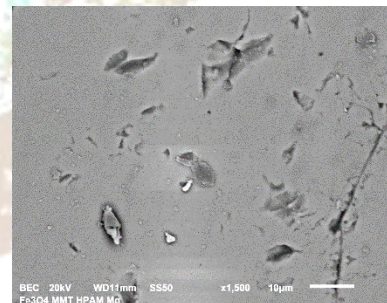
d) 10 mM NaCl



e) 10 mM CaCl2



f) 10 mM MgCl2

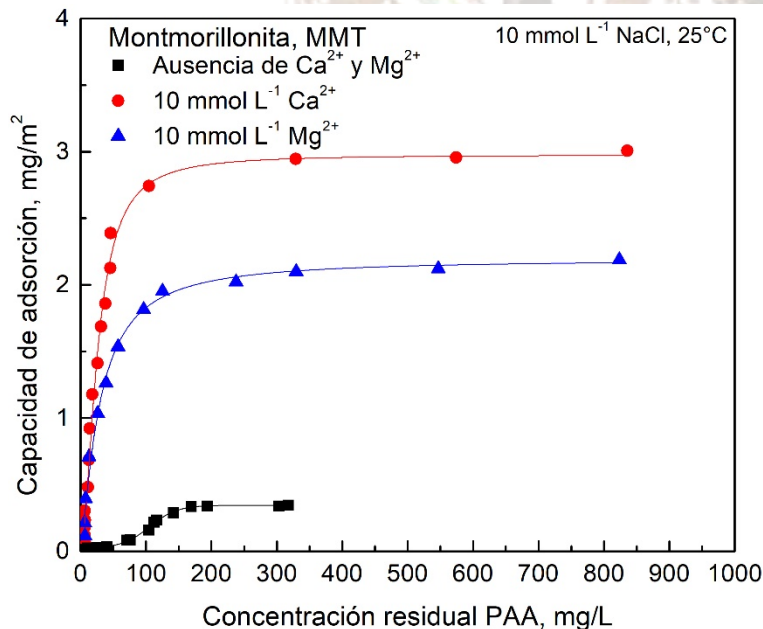


**Figura 3.** Imágenes SEM de la adsorción de montmorillonita sobre magnetita, en ausencia (a, b, c) y presencia (d, e, f) de poliácridamida en diferentes medios salinos con (a, d) NaCl, (b, e)  $\text{CaCl}_2$ , (c, f)  $\text{MgCl}_2$ , a pH 8.

Las Figuras 3a-3c ilustran la adsorción de MMT en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en distintos medios salinos, sin la presencia de poliácridamida (PAA). En ausencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , la adsorción de MMT es limitada y dispersa, observándose, en la superficie lisa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , laminas con una morfología ondulada típica del apilamiento de MMT (Paz et al., 2011). La adición de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  incrementó considerablemente la adsorción de MMT, promoviendo un apilamiento más extenso y aglomerado, predominando la morfología tipo roseta, con mayor efecto al adicionar iones  $\text{Ca}^{2+}$ .

Por otro lado, la introducción de PAA afecta la adsorción de MMT (Figuras 3d-3f). Con la adición de PAA, la adsorción de MMT sigue la serie  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , lo cual es contrario a los resultados obtenidos en su ausencia. En ausencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , la MMT forma láminas extensas y aglomeradas, pero en su presencia, la adsorción disminuye, apareciendo laminas más pequeñas y dispersas sobre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esto sugiere una interacción entre PAA y MMT, la cual impide la adsorción de MMT en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

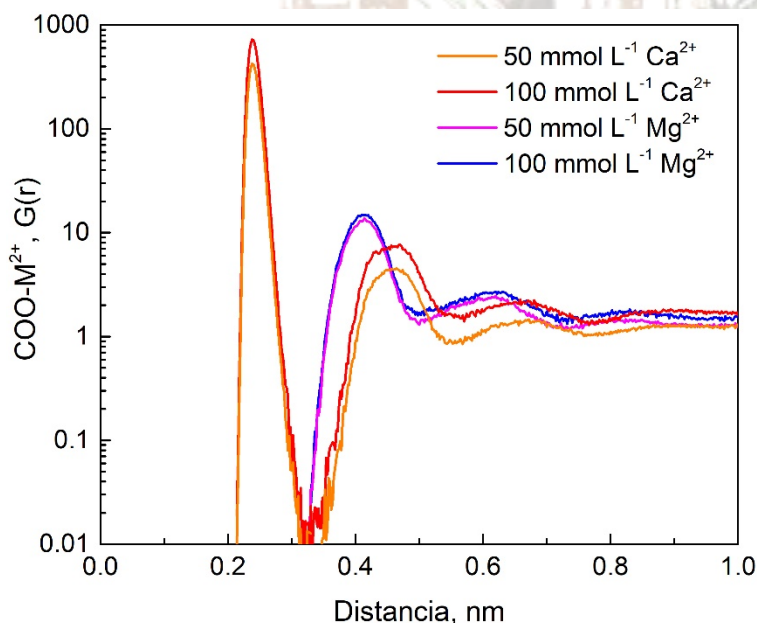
Como se observó en la Figuras 3d-3f, la adsorción de PAA en MMT predomina sobre la interacción MMT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Para comprender este comportamiento, se analizó la capacidad de adsorción de PAA en MMT. La Figura 4 muestra las isothermas de adsorción de PAA en MMT a pH 8 en diferentes medios salinos. Las isothermas de adsorción presentan un perfil característico de alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. La adsorción de PAA sigue la serie  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ , observándose mayor adsorción en presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , alcanzando un límite de adsorción de  $\sim 3 \text{ mg m}^{-2}$ . Este comportamiento coincide con estudios previos de adsorción de PAA en MMT.



**Figura 4.** Isothermas de adsorción de poliácridamida en montmorillonita a pH 8, en diferentes medios salinos.

Utilizando espectros DRIFT, Mpofo & Ralston (2004) observaron un desplazamiento significativo de la banda de amina ( $\text{CONH}_2$ ) tras la adsorción de PAA en MMT, lo que indica la formación enlaces de hidrogeno entre los grupos amidas y los grupos hidroxilo presentes en los bordes de MMT. Sin embargo, no observó un desplazamiento significativo en la banda de estiramiento del grupo carboxilo ( $\text{COO}^-$ ), sugiriendo una interacción débil entre este grupo y la superficie cargada de MMT. Estudios de dinámica molecular (DM) realizados por Ma et al., (2023) llegaron a la misma conclusión. Por otro lado, Sun et al., (2021) observaron que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  mejoran significativamente la adsorción de PAA en MMT en comparación con los iones  $\text{Na}^+$ . Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  forman complejos con los oxígenos carbonílicos ( $\text{COO}^-$ ) del polímero, los cuales son capturados en la doble capa eléctrica de MMT sin necesidad de enlaces directos MMT- $\text{Ca}^{2+}$ . En consecuencia, la atracción electrostática de largo alcance facilita la aproximación de los complejos PAA- $\text{Ca}^{2+}$  hacia MMT, mientras que los enlaces de hidrogeno proporcionan a corto alcance un mecanismo clave en la adsorción de PAA.

Dado que la interacción entre PAA y los cationes puede influir en la adsorción tanto en MMT como en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se estudió la interacción entre PAA y los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  mediante simulaciones de dinámica molecular. Esto permitió explorar por qué el ion  $\text{Ca}^{2+}$  favorece más la adsorción de PAA en MMT en comparación con el ion  $\text{Mg}^{2+}$ , pese a tener un tamaño y propiedades eléctricas similares. La Figura 5 presenta la función radial de distribución de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , en función de la distancia desde los sitios  $\text{COO}^-$  de PAA y de la concentración. Esta función,  $G(r)$ , describe la probabilidad de encontrar los iones a diferentes distancias de los sitios  $\text{COO}^-$ .



**Figura 5.** Función radial de distribución de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , en función de la distancia desde los sitios  $\text{COO}^-$  de PAA.



En la Figura 5, se observa que a distancias mayores a 0.7 nm, los valores de  $G(r)$  son cercanos a 1, lo que indica una distribución uniforme de los iones en esa región. Sin embargo, los picos en la función  $G(r)$  revelan una mayor probabilidad de encontrar iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , reflejando una estructura más ordenada a corto alcance. Estos picos son independientes de la concentración de los iones. Para el ion  $\text{Ca}^{2+}$ , se observaron dos picos 2.4 Å y 4.6 Å, mientras que, para el ion  $\text{Mg}^{2+}$  solo se observó un pico en 4.0 Å. Estas distancias coinciden con los radios de hidratación de los iones (Tabla 2).

**Tabla 1.** Radio iónicos y radio de hidratación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Datos obtenidos de Quezada et al., (2021).

Radio	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
Iónico	0.94 Å	0.65 Å
Primera capa de hidratación	2.42 Å	2.09 Å
Segunda capa de hidratación	4.60 Å	4.10 Å

Estos resultados confirman que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  forman complejos con los sitios  $\text{COO}^-$  de PAA. En el caso del ion  $\text{Ca}^{2+}$ , el ion hidratado forma complejos de esfera interna y complejos de esfera externa, es decir, que una molécula de agua en su primera ( $r_{1\text{H}_2\text{O}} = 2.42 \text{ Å}$ ) o segunda ( $r_{2\text{H}_2\text{O}} = 4.60 \text{ Å}$ ) capa de hidratación es remplazada por el oxígeno cargado de los sitios  $\text{COO}^-$  de PAA. Por otro lado, los iones  $\text{Mg}^{2+}$  solo forman complejos de esfera externa, donde solo una molécula de su segunda capa de hidratación ( $r_{2\text{H}_2\text{O}} = 4.10 \text{ Å}$ ) es remplazada. Esta diferencia estructural explica por qué los complejos PAA- $\text{Ca}^{2+}$  son más fuertes y estables en comparación con los complejos PAA- $\text{Mg}^{2+}$ , los cuales interaccionan indirectamente con PAA.

## CONCLUSIONES

Los resultados teóricos-experimentales de la interacción de MMT y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en presencia de PAA y iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  han revelado que la adsorción de MMT en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  está fuertemente influenciada por el medio acuoso y la presencia de PAA. En medios salinos, los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  promueven la agregación de MMT, formando estructuras apiladas adsorbidas sobre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . No obstante, la adición de PAA modifica este comportamiento, reduciendo la adsorción de MMT en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esta reducción se atribuye a la alta afinidad entre PAA y MMT, lo que inhibe la interacción directa entre MMT y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Los resultados confirman que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  favorecen la adsorción de PAA en MMT, especialmente el ion  $\text{Ca}^{2+}$ , el cual forma



complejos de esfera interna. Esto indica que, en sistemas mixtos MMT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la presencia de PAA y cationes divalentes juega un papel crucial en el control de la adsorción y la agregación de las partículas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) de México por la Beca de Doctorado (N° 806126) otorgada a Mendoza-Llamas, N. G. Asimismo, agradecen la valiosa colaboración de Quezada-Escalona, G., de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Bío-Bío.

## REFERENCIAS

- Au, P. I., & Leong, Y. K. (2016). Surface chemistry and rheology of slurries of kaolinite and montmorillonite from different sources. *KONA Powder and Particle Journal*, 2016(33), 17–32. <https://doi.org/10.14356/kona.2016007>
- Carlson, J. J., & Kawatra, S. K. (2013). Factors affecting zeta potential of iron oxides. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 34(5), 269–303. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.604697>
- Dávila Poblete, G. O. (2010). Producción de Concentrados de Hierro de Alta Ley, Haciendo Uso de Columnas de Flotación. *Revista Metalúrgica UTO*, 29, 19–20.
- De Moraes, S. L., & Kawatra, S. K. (2010). Laboratory study of an organic binder for peptization of a magnetite concentrate. *Minerals and Metallurgical Processing*, 27(3), 148–153. <https://doi.org/10.1007/bf03402238>
- Eisele, T. C., & Kawatra, S. K. (2003). A review of binders in iron ore pelletization. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 24(1), 1–90. <https://doi.org/10.1080/08827500306896>
- Eisele, T. C., Kawatra, S. K., & Ripke, S. J. (2005). WATER CHEMISTRY EFFECTS IN IRON ORE CONCENTRATE AGGLOMERATION FEED. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 26(3–4), 295–305. <https://doi.org/10.1080/08827500590944063>
- Engesser, J. (2003). Effect of water chemistry, water treatment and Blaine on magnetite filtering and magnetite agglomeration with bentonite clay. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 20(3), 125–134. <https://doi.org/10.1007/BF03403144>
- Forero, A. H., & Díaz, S. C. (2007). Benefice of a magnetite for pellets production used in direct reduction process. *Scientia et Technica*, 1(36), 793–796. <https://doi.org/10.22517/issn.2344-7214>
- Fountouli, T. V., & Chrysikopoulos, C. V. (2020). Effect of Clay Colloid Particles on Formaldehyde Transport

- in Unsaturated Porous Media. *Water*, 12(12), 3541. <https://doi.org/10.3390/w12123541>
- Halt, J. A., & Kawatra, S. K. (2014). Review of organic binders for iron ore concentrate agglomeration. *Minerals & Metallurgical Processing*, 31(2), 73–94. <https://doi.org/10.1007/BF03402417>
- Hao, H., Li, L., Yuan, Z., & Liu, J. (2018). Molecular arrangement of starch,  $\text{Ca}^{2+}$  and oleate ions in the siderite-hematite-quartz flotation system. *Journal of Molecular Liquids*, 254, 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.117>
- Hiemenz, P. C., & Rajagopalan, R. (1997). *Principles of colloid and surface chemistry* (3rd ed.). Marcel Dekker, Inc.
- Hogg, R., Healy, T. W., & Fuerstenau, D. W. (1966). Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions. *Transactions of the Faraday Society*, 62, 1638–1651. <https://doi.org/10.1039/TF9666201638>
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). Surfactants and Polymers in aqueous solution. In *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Ltd.
- Israelachvili, J. N. (1992). *Intermolecular and surface forces* (2nd ed.). Academic Press.
- Karnland, O., & Birgersson, M. (2006). Montmorillonite stability with special respect to KBS-3 conditions (SKB TR-06-11). In *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.* [http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/38/005/38005881.pdf?r=1](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/005/38005881.pdf?r=1)
- Kawatra, S. K., & Ripke, S. J. (2003). Laboratory studies for improving green ball strength in bentonite-bonded magnetite concentrate pellets. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1–4), 429–441. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00117-0](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00117-0)
- Kosmulski, M. (2011). The pH-dependent surface charging and points of zero charge. V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353(1), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.023>
- Li, P., & Merz, K. M. (2014). Taking into Account the Ion-Induced Dipole Interaction in the Nonbonded Model of Ions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(1), 289–297. <https://doi.org/10.1021/ct400751u>
- Llamas-Bueno, M., López-Valdivieso, A., & Corona-Arroyo, M. A. (2019). On the Mechanisms of Silica ( $\text{SiO}_2$ ) Recovery in Magnetite Ore Low-Magnetic-Drum Concentration. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 36(1), 131–138. <https://doi.org/10.1007/s42461-018-0019-5>
- Ma, X., Sun, X., Chang, M., Liu, Q., Dong, X., Fan, Y., & Chen, R. (2023). Adsorption of Different Ionic Types of Polyacrylamide on Montmorillonite Surface: Insight from QCM-D and Molecular Dynamic Simulation. *Molecules*, 28(11), 4417. <https://doi.org/10.3390/molecules28114417>
- McFarlane, A., Bremmell, K., & Addai-Mensah, J. (2006). Improved dewatering behavior of clay minerals

- dispersions via interfacial chemistry and particle interactions optimization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(1), 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.034>
- Mendoza Llamas, N. G., López Valdivieso, A., Arauz Lara, J. L., Robledo Cabrera, A., & Moctezuma Velázquez, E. (2022). *Interacción entre partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en medios acuosos, importancia en el peletizado de concentrados de Fe.* <https://repositorioinstitucional.uaslp.mx/xmlui/handle/i/8031>
- Mpofu, P., & Ralston, J. (2004). Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions : effect of polymer structure type. *Minerals Engineering*, 17, 411–423. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.010>
- Paz, S. P. A., Angélica, R. S., Neves, R. F., Neumann, R., & Costa, G. M. da. (2011). Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. *Cerâmica*, 57(344), 444–452. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000400012>
- Qiu, G., Jiang, T., Li, H., & Wang, D. (2003). Functions and molecular structure of organic binders for iron ore pelletization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 224, 11–22. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00264-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00264-4)
- Quezada, G. R., Krishna, R. ., Mishra, S., & Jeldres, R. (2022). Molecular dynamics studies of hematite surfaces with PAM, HPAM and metasilicate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1248(1), 012007. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1248/1/012007>
- Quezada, G. R., Piceros, E., Robles, P., Moraga, C., Gálvez, E., Nieto, S., & Jeldres, R. I. (2021). Polyacrylic acid to improve flotation tailings management: Understanding the chemical interactions through molecular dynamics. *Metals*, 11(6), 987. <https://doi.org/10.3390/met11060987>
- Quezada, G. R., Retamal, F., Jeldres, M., & Jeldres, R. I. (2023). Understanding the Behavior of Sodium Polyacrylate in Suspensions of Silica and Monovalent Salts. *Polymers*, 15(19). <https://doi.org/10.3390/polym15193861>
- Quezada, G. R., Saavedra, J. H., Rozas, R. E., & Toledo, P. G. (2020). Molecular dynamics simulations of the conformation and diffusion of partially hydrolyzed polyacrylamide in highly saline solutions. *Chemical Engineering Science*, 214, 115366. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115366>
- Quezada, G. R., Toro, N., Saavedra, J., Robles, P., Salazar, I., Navarra, A., & Jeldres, R. I. (2021). Molecular dynamics study of the conformation, ion adsorption, diffusion, and water structure of soluble polymers in saline solutions. *Polymers*, 13(20), 1–15. <https://doi.org/10.3390/polym13203550>
- Rao, F., Song, S., & Lopez-Valdivieso, A. (2009). Electrokinetic studies of minerals in aqueous solutions through electroacoustic measurement. *Surface Review and Letters*, 16(1), 65–71.



<https://doi.org/10.1142/S0218625X09012305>

- Reymond, J. ., & Kolenda, F. (1999). Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration. *Powder Technology*, 103(1), 30–36. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00011-X)
- Ripke, S. J., & Kawatra, S. K. (2003). Effect of cations on unfired magnetite pellet strength. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 20(3), 153–159. <https://doi.org/10.1007/BF03403148>
- Romero, C. P., Jeldres, R. I., Quezada, G. R., Concha, F., & Toledo, P. G. (2018). Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538(October 2017), 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.080>
- Rozenberg, B. A., & Tenne, R. (2008). Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 33(1), 40–112. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.004>
- Saka, E. E., & Güler, C. (2006). The effects of electrolyte concentration, ion species and pH on the zeta potential and electrokinetic charge density of montmorillonite. *Clay Minerals*, 41(4), 853–861. <https://doi.org/10.1180/0009855064140224>
- Segad, M., Jönsson, B., Åkesson, T., & Cabane, B. (2010). Ca/Na montmorillonite: Structure, forces and swelling properties. *Langmuir*, 26(8), 5782–5790. <https://doi.org/10.1021/la9036293>
- Sivrikaya, O., & Arol, A. I. (2014). Alternative binders to bentonite for iron ore pelletizing-part I: Effects on physical and mechanical properties. *HOLOS*, 3, 94–103. <https://doi.org/10.15628/holos.2014.1758>
- Sun, W., Zeng, H., & Tang, T. (2021). Enhanced Adsorption of Anionic Polymer on Montmorillonite by Divalent Cations and the Effect of Salinity. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(4), 1025–1035. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c08797>
- Tombácz, E., & Szekeres, M. (2006). Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 34(1–4), 105–124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.009>
- van Olphen, H. (1963). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: for Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists* (Interscience Publishers (ed.)). John Wiley & Sons, Ltd.
- Westerstrand, M., & Öhlander, B. (2010). Transport of Ca, Mg, Na, sulfate and other components of pellet production at the Kiirunavaara iron mine by process water and magnetite surfaces: a quantification. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 27(4), 224–231. <https://doi.org/10.1007/BF03402447>
- Yuan, Z., Lu, S., Liu, J., Gao, P., Lu, J., & Li, L. (2017). Effects of nano- $\text{CaCO}_3$  on the adsorption of carboxymethyl starch onto magnetite concentrate in pelletizing. *Powder Technology*, 312, 38–47.



<https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2017.02.033>

Yukselen-aksoy, Y., & Kaya, A. (2016). The Zeta Potential of a Mixed Mineral Clay in the Presence of Cations. In *Journal of Engineering and Earth Science* (Vol. 1, Issue 1, pp. 14–21).

Zhu, D., Pan, J., Lu, L., & Holmes, R. J. (2015). Iron ore pelletization. In *Iron Ore* (pp. 435–473). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-156-6.00015-0>

