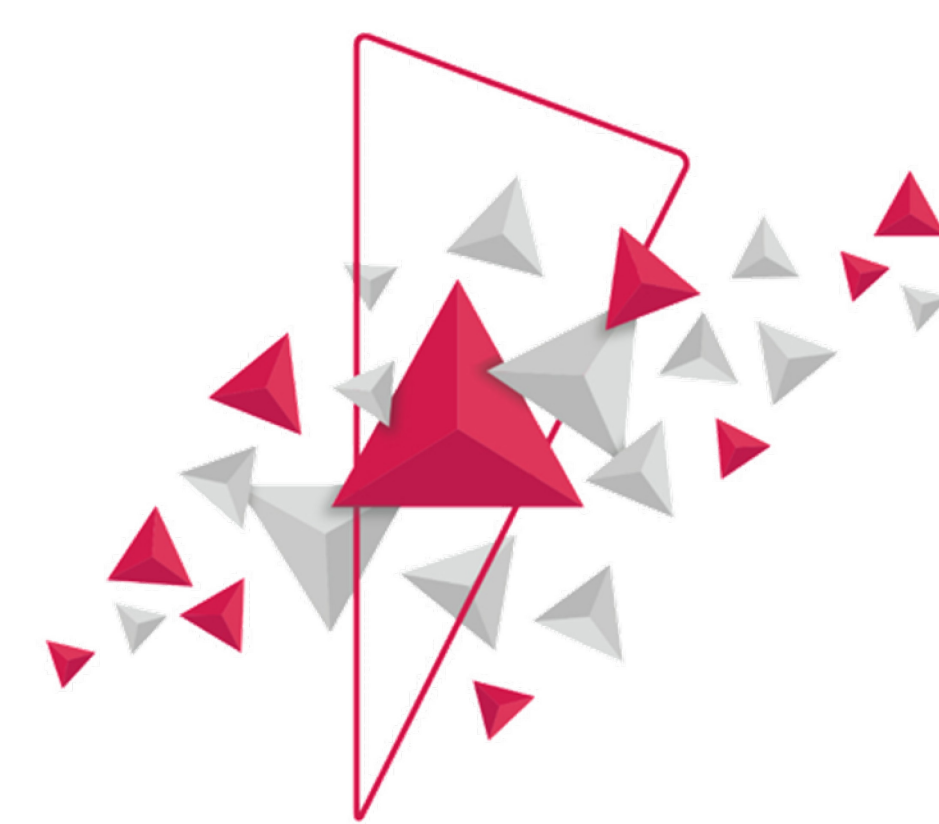


ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DESHIDROXILACIÓN DE LA CAOLINITA MEDIANTE MÉTODOS COMPUTACIONALES



5 | JONICER 2022
JORNADAS NACIONALES DE INVESTIGACIÓN CERÁMICA

Ivan Aitor Polcowñuk Iriarte^{*(a,b)}, Diego Richard^(a,b)

^(a)Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC).

^(b)Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

*E-mail: ivan.aitor97@outlook.com

Resumen.

En este trabajo estudiamos el proceso de deshidroxilación y las modificaciones que se producen en la caolinita utilizando métodos de cálculo de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT, según sus siglas en inglés). Para ello, comparamos distintos modelos de vacancias que combinan un grupo OH y un H de la estructura caolinita (Figura 1b).

Nuestros primeros resultados alientan a extender este tipo de estudios para obtener modelos DFT que describan la ruta de deshidroxilación durante la transición caolinita-metacaolinita.

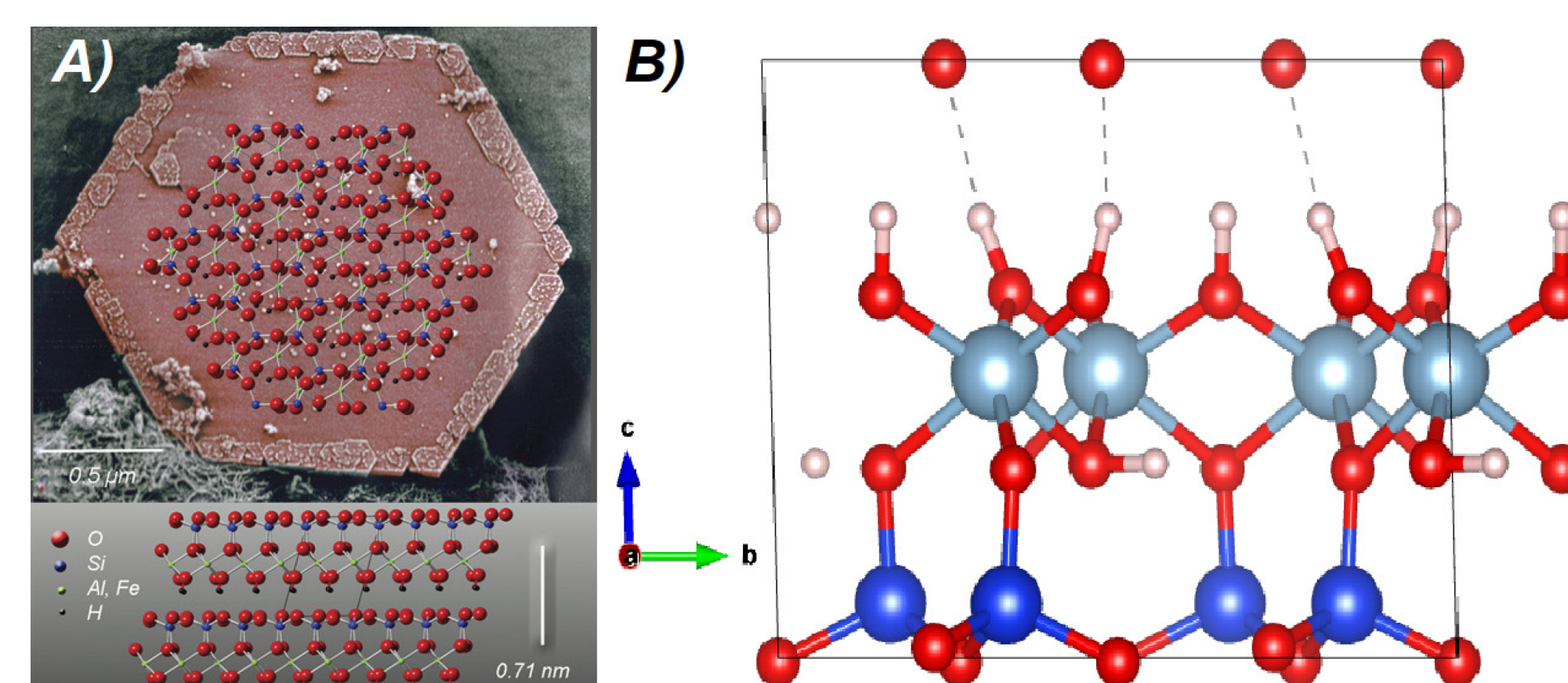


Figura 1. A) Cristal de caolinita en forma pseudo-hexagonal [1]. B) Estructura de la Caolinita sin vacancias [2].

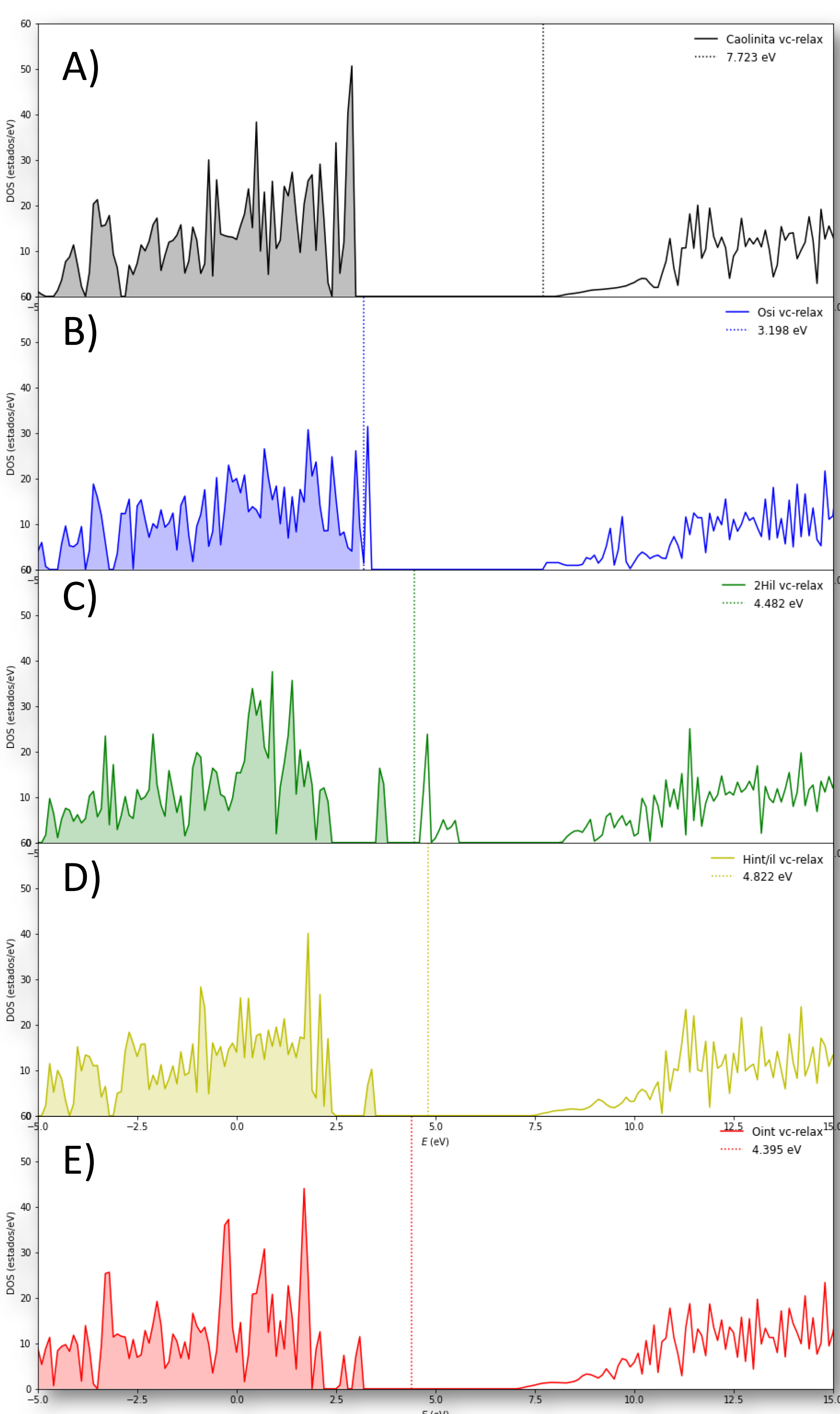


Figura 2. Densidades electrónicas para a) Caolinita sin vacancias, b) Osi, c) 2HiL, d) HiL-Hint, e) Oint.

Metodología.

Los cálculos de primeros principios se realizaron dentro del formalismo DFT implementado en el paquete Quantum ESPRESSO de código abierto [3]. La energía de intercambio y correlación y demás parámetros del cálculo pueden encontrarse descritos en trabajos previos [2].

Consideramos distintas variantes de vacancias que pueden producirse (Figura 4), evaluamos la energía de cada sistema para analizar la estabilidad de la caolinita deshidratada y analizamos las densidades de estados (Figura 2). Para el caso más compatible con el proceso físico de deshidroxilación (Figura 4c) estudiamos la densidad de carga (Fig. 3) y la densidad de estados electrónicos (Fig. 2c).

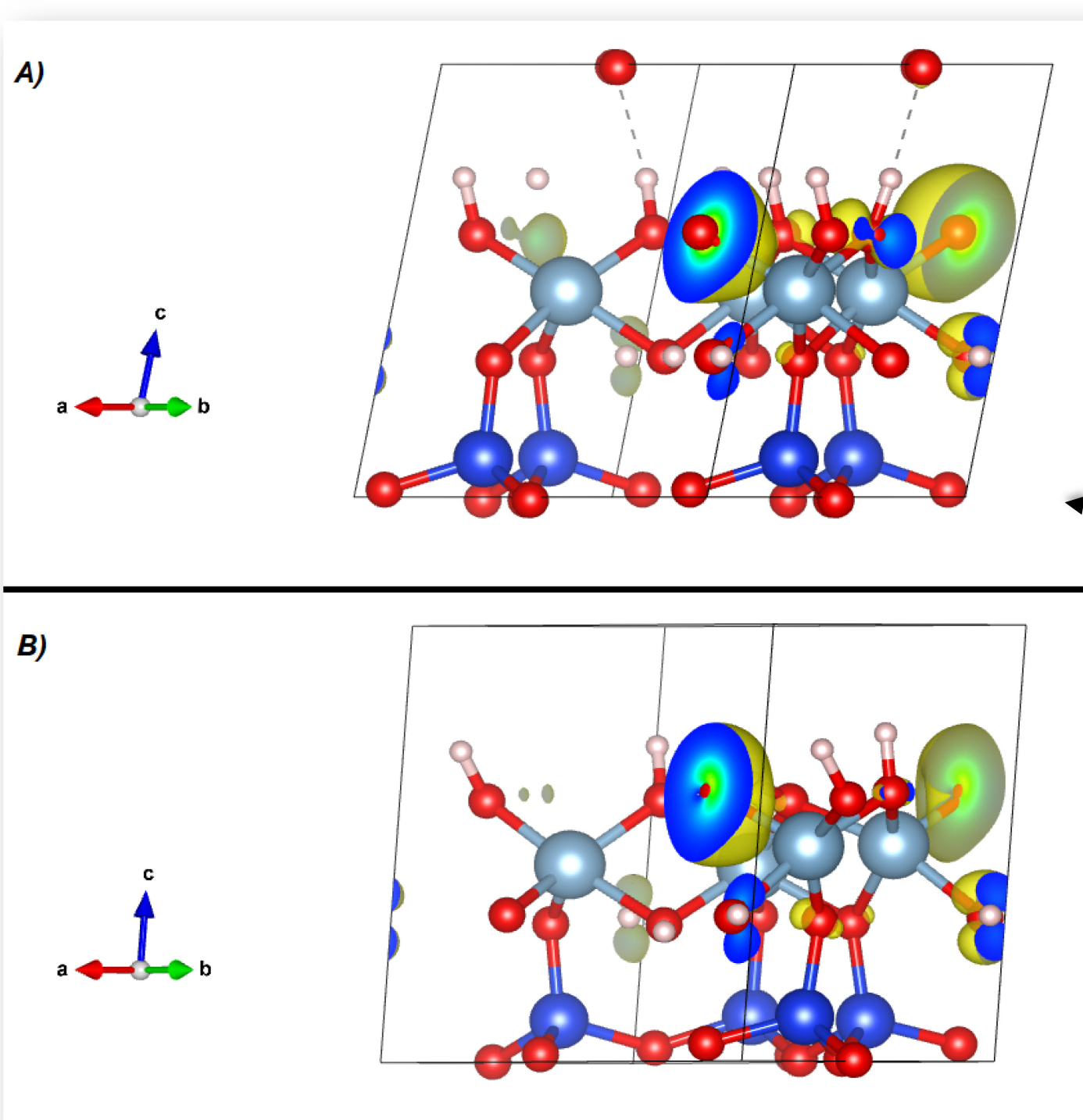


Figura 3. Estructura y Rho para el caso 2HiL antes (a) y después (b) de relajar.

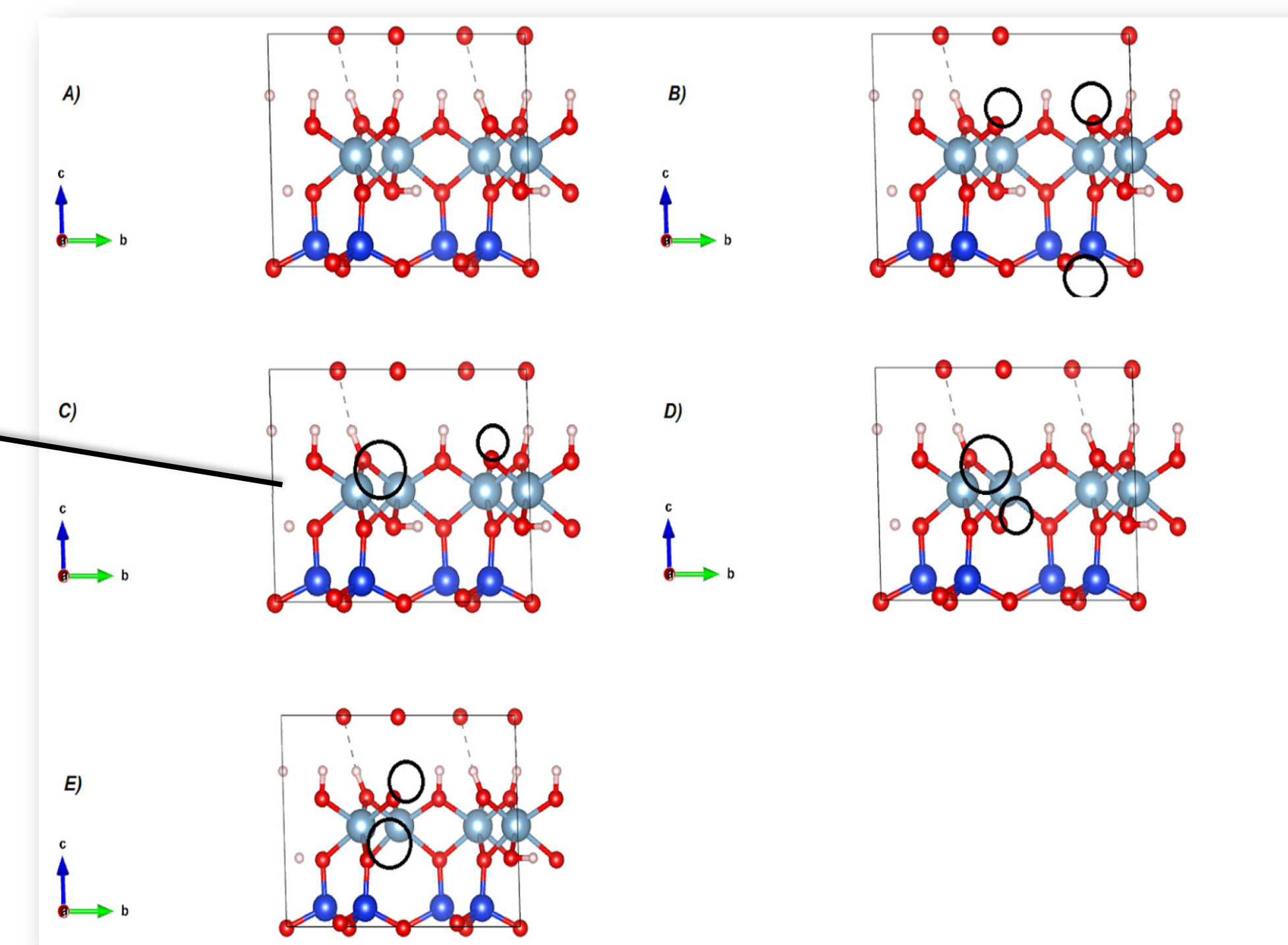


Figura 4. Estructuras de: a) Caolinita sin vacancias, b) Osi, c) 2HiL, d) HiL-Hint, e) Oint.

Resultados y conclusiones.

La Tabla 1 presenta resultados para las estructuras estudiadas. En todos los casos se registran cambios de los parámetros de red, de forma tal que el volumen de la celda aumenta con la deshidroxilación en hasta un 4% respecto del valor correspondiente a la caolinita. De la comparación de energías se deduce que el caso en el cual se extrae una molécula de H₂O de la interlamina (2HiL) es el más compatible con el proceso físico de deshidroxilación. Por otro lado, el menos probable es aquel que involucra a un oxígeno enlazado a un Si (Osi). Las densidades de estado finales corresponden a estructuras de tipo aislante (Figura 2), lo que se corresponde con la estructura inicial. Del análisis de las densidades de estados se observa que la mayor contribución a las mismas está dada por Orbitales pertenecientes a oxígenos (Figura 5). Nuestros resultados hasta el momento son alentadores y abren la posibilidad de seguir modelando la ruta del proceso de deshidroxilación hacia el metacaolín [4].

	Kao	2HiL	Hint-Hil	Oint	Osi
a (Å)	51,7394	51,5252	51,3995	51,7809	50,1509
b (Å)	89,8508	90,3975	90,3342	89,9524	88,5787
c (Å)	73,5177	73,1936	73,2879	75,1999	72,9281
ΔV(%)	0,0000	1,9190	2,0015	3,1911	4,3118
E(Ry)	-1098,0593	-1054,01965	-1054,1245	-1054,13048	-1053,5872

Tabla 1. Resumen de las estructuras y energías obtenidas.

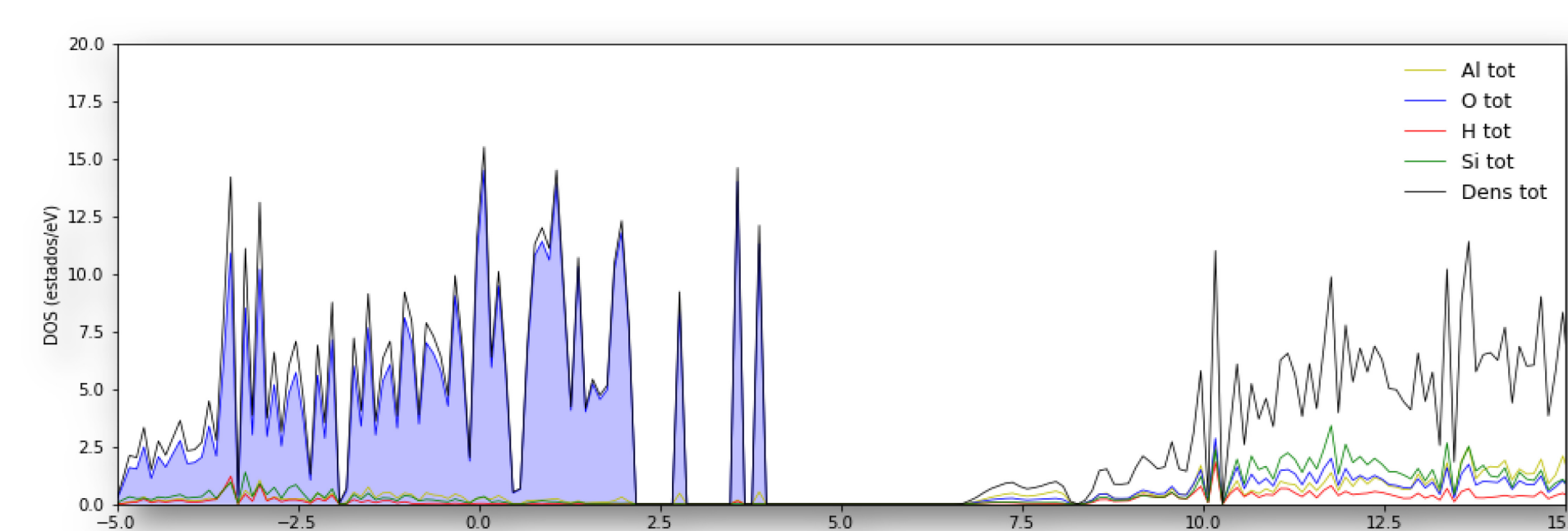


Figura 5. Contribuciones a la densidad de estado – 2HiL

Referencias.

- [1] Schroeder, P. A., & Erickson, G. (2014). doi:10.2113/gselements.10.3.177
- [2] Richard & Rendtorff (2019). doi: 10.1016/j.clay.2018.12.013.
- [3] Giannozzi et al. (2009). doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [4] White et al. (2010). doi:10.1021/jp911108d