

2023, Volumen 8, Número 2: 252-261

Dossier

“5tas. Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica”

Editores invitados: Diego Richard, María Guillermina Couso, María Florencia Serra & Nicolás M. Rendtorff

Simulación computacional de defectos estructurales formados durante la deshidroxilación de la caolinita

Iván Aitor Polcowñuk Iriarte, Nicolás M. Rendtorff & Diego Richard

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata;
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.
ivan.aitor97@outlook.com, rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar, richard@fisica.unlp.edu.ar



Simulación computacional de defectos estructurales formados durante la deshidroxilación de la caolinita

Iván Aitor Polcowñuk Iriarte, Nicolás M. Rendtorff & Diego Richard

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata; Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina. ivan.aitor97@outlook.com, rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar, richard@fisica.unlp.edu.ar

RESUMEN. La importancia de la caolinita en el desarrollo de la ciencia cerámica moderna se puede apreciar al observar su amplia influencia en la cerámica, la ciencia de los materiales y la mineralogía. Dado que, en general, su uso en la industria requiere de tratamientos térmicos, resulta de interés comprender la formación del metacaolín durante la activación térmica de esta arcilla y desentrañar los mecanismos físicos y químicos involucrados en su producción. En este trabajo se estudia el inicio del proceso de deshidroxilación utilizando métodos de cálculo basados en la Teoría de la Funcional Densidad. En particular, se proponen cuatro sistemas que combinan vacancias de un grupo OH y un átomo H de la celda unidad de la caolinita. Para cada una de estas variantes se optimizó la estructura, y se analizó la energía del sistema luego de la optimización. Los resultados fueron comparados entre sí y con la literatura. Por último, para el caso más compatible con el inicio del proceso físico de deshidroxilación se estudió la densidad de estados electrónicos y se la comparó con la correspondiente a la caolinita. Los resultados obtenidos contribuyen a indagar entre distintos sistemas modelo que podrían describir el inicio del proceso de producción del metacaolín, como así también a entender las diferencias existentes entre los mismos.

Palabras clave: *Caolín, Metacaolín, Simulaciones, Vacancias, Cálculos de primeros principios*

ABSTRACT. **Computational simulations of structural defects produced during kaolinite dehydroxylation.**

The importance of kaolinite in modern ceramic science becomes apparent when considering its influence on ceramics, materials science, and mineralogy. Because the industrial uses of kaolinite require thermal treatments, there is interest in understanding the formation of metakaolin during the thermal activation of this clay, as well as in knowing the physics and chemistry mechanisms behind its production. In this work we studied the beginning of the dehydroxylation process using calculation methods based on Density Functional Theory. In particular, we proposed four systems that combine vacancies of an OH group and a H atom in the kaolinite unit cell. For each of these variants, we optimized the structure and analyzed the energy of the system after optimization. The results were compared between each other and with the literature. Finally, we studied the density of electronic states for the system most compatible with the start of the physical process of dehydroxylation and compared it with that of kaolinite. These results contribute to investigate different model systems that could describe the beginning of the process for metakaolin production, as well as understand the differences between these systems.

Keywords: *Kaolin, Metakaolin, Simulations, Vacancies, Density functional theory*

RESUMO. Simulação computacional de defeitos estruturais formados durante a desidroxilação da caulinita. A importância da caulinita no desenvolvimento da ciência cerâmica moderna pode ser apreciada observando-se sua ampla influência na cerâmica, na ciência dos materiais e na mineralogia. Dado que, em geral, a sua utilização na indústria requer tratamentos térmicos, é de interesse compreender a formação do metacaulim durante a ativação térmica desta argila e desvendar os mecanismos físicos e químicos envolvidos na sua produção. Neste trabalho estuda-se o início do processo de desidroxilação utilizando métodos de cálculo baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Em particular, são propostos quatro sistemas que combinam vacância de um grupo OH e um átomo de H da célula unitária da caulinita. Para cada uma dessas variantes a estrutura foi otimizada e a energia do sistema após a otimização foi analisada. Os resultados foram comparados entre si e com a literatura. Por fim, para o caso mais compatível com o início do processo físico de desidroxilação, a densidade dos estados eletrônicos foi estudada e comparada com aquela correspondente à caulinita. Os resultados obtidos contribuem para a investigação de diferentes sistemas modelo que poderiam descrever o início do processo de produção do metacaulim, bem como para a compreender as diferenças existentes entre eles.

Palavras-chave: *Caulim, Metacaulim, Simulações, Vagas, Cálculos de primeiros princípios*

Introducción

La caolinita es una arcilla mineral que se encuentra ampliamente distribuida en la corteza terrestre y que por cientos de años ha dado lugar a una variada cantidad de aplicaciones tecnológicas (Gillespie, 2021). Actualmente, tiene una fuerte importancia en el desarrollo de la ciencia cerámica debido a sus diversas aplicaciones industriales en la producción de cerámicos, refractarios, papel, y productos farmacéuticos, entre otros (Schroeder & Erickson, 2014; Dill, 2016). En los últimos años se ha renovado el interés por la caolinita, debido a que al ser tratadas térmicamente a 600 °C se obtiene metacaolín, el cual es un material cementicio suplementario. Como tal, mejora las propiedades del hormigón, y permite disminuir significativamente el empleo de energías no renovables y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en esta industria (Wang *et al.*, 2017; Cao *et al.*, 2021). Argentina cuenta con importantes depósitos de arcillas del grupo caolín distribuidos en buena parte de su territorio y sus propiedades como material cementicio suplementario son materia de investigación en la actualidad (Domínguez *et al.*, 2016; Conconi *et al.*, 2019; Irassar *et al.*, 2019). Si se contempla que el consumo mundial de hormigón continuará incrementándose en los próximos años con el crecimiento de la población (Krausmann *et al.*, 2018), resulta relevante analizar los procesos físicos y químicos durante la activación térmica de la caolinita. En particular, conocer el proceso de deshidroxilación y las modificaciones que se producen en la estructura del material puede habilitar la elaboración de estrategias de procesamiento de arcillas que optimicen los costos de producción de acuerdo con las características que se requieran para el material a utilizar finalmente. Por otro lado, los procesos de rehidroxilación son fundamentales para las técnicas de datación de piezas arqueológicas (Hamilton, 2012).

En lo que refiere al estado del arte del modelado computacional de materiales, existe hoy en la literatura un creciente uso de los métodos basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (Jones, 2015; Marzari *et al.*, 2021). Esta herramienta ha demostrado ser muy útil para analizar la estructura a nivel atómico de distintos sistemas, incluyendo arcillas como la caolinita (White *et al.*, 2009). Sin embargo, las simulaciones basadas en la DFT requieren de un cuidadoso análisis y comparación con determinaciones experimentales para poder garantizar la validez del uso de estas herramientas computacionales. En el caso de las arcillas, los cálculos DFT han contribuido a desentrañar algunas propiedades estructurales elementales de estos sistemas (Richard & Rendtorff, 2019), e incluso han servido para encontrar nuevos polimorfismos que posteriormente se observaron en el laboratorio (Welch & Crichton, 2010). Respecto del modelado del metacaolín, existe consenso en que aún faltan estudios detallados sobre el proceso de activación térmica de la caolinita, que indaguen tanto desde la investigación básica como aplicada (White *et al.*, 2010; Drits *et al.*, 2019;

Izadifar *et al.*, 2020; Hanein *et al.*, 2022). Cabe destacar que experimentalmente resulta difícil estudiar la estructura del metacaolín debido a la aparición de distorsiones y fases amorfas típicas del proceso de deshidroxilación que ocurre durante la activación térmica, que a su vez son dependientes del origen de las muestras con las que se trabaja (Richard *et al.*, 2022; Zeng *et al.*, 2022). Considerando estos antecedentes, se vuelve relevante utilizar los métodos basados en la DFT para analizar las propiedades de caolinitas con modificaciones estructurales que puedan representar las etapas de la deshidroxilación. En este trabajo se aborda el estudio de este problema a través de simulaciones computacionales basadas en la DFT. Para ello, se tomó la estructura cristalina de la caolinita (fórmula molecular $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y se evaluaron distintas variantes de extracción de una molécula de agua H_2O de la celda unidad del sistema, a través de vacancias que combinan un átomo H y un grupo OH de la estructura. Las simulaciones computacionales se utilizaron para calcular las estructuras del equilibrio en cada caso y la energía requerida para que tenga lugar cada reacción. Adicionalmente se analizó la densidad de estados electrónicos para evaluar las propiedades electrónicas resultantes con la extracción de la molécula H_2O .

Materiales y métodos

Se tomó como punto de partida la estructura cristalina de la caolinita predicha mediante simulaciones computacionales en el trabajo previo de Richard & Rendtorff (2019). Tal estructura pertenece al grupo espacial $C1$ y contiene dos fórmulas moleculares $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. En la Figura 1a se presenta la celda, en la cual puede distinguirse la capa de tetraedros de sílice (tetraedros en cuyos vértices se sitúan átomos O y en el centro Si) y la capa de octaedros de alúmina (vértices con grupos OH y O, y en el centro Al). Debido a esta estructura laminar la caolinita es clasificada como filosilicato. Ambas capas junto con el espaciado interlaminar presentan el espesor correspondiente al parámetro de celda c , el cual es de 7.3522 Å, mientras que los parámetros restantes son $a=5.1738$ Å, $b=8.9850$ Å, $\alpha=91.684^\circ$, $\beta=105.128^\circ$ y $\gamma=89.755^\circ$. Cabe señalar que la estructura representada en la Fig. 1 reúne características a nivel atómico que son consistentes con mediciones realizadas por diversas técnicas experimentales en caolinitas, tales como los parámetros de red de la celda y los entornos atómicos. Ello permite suponer que esta estructura inicial resulta un muy buen modelo para extender las simulaciones a casos deshidroxilados.

Se consideraron cuatro variantes de extracción para la molécula H_2O de la celda unidad, las cuales se esquematizan en las Figuras 1b-e. En la primera de estas variantes, que se denominará de aquí en más OSi, las vacancias atómicas corresponden a 2 átomos H de la interlamina y un átomo O del entorno del Si (según se indica con círculos en la Fig. 1b). En la segunda variante, llamada 2Hil, las extracciones corresponden a un grupo OH y un átomo H de la interlamina (Fig. 1c), mientras que en la tercera variante, Hil-Hint, la extracción del grupo OH es de la interlamina y el átomo H corresponde a la intercapa (interior de la lámina, Fig. 1d). Por último, en la cuarta variante, Oint, el grupo OH extraído es de la intercapa y el átomo H de la interlamina (Fig. 1e).

Los cálculos computacionales basados en la DFT se realizaron con el paquete Quantum ESPRESSO, el cual es un *software* de código abierto basado en pseudopotenciales y ondas planas (Giannozzi *et al.*, 2017). Los pseudopotenciales fueron tomados de la librería generada por Dal Corso (2014), y la energía de intercambio y correlación fue tratada con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Wu & Cohen (2006). Los estados de valencia para los átomos involucrados fueron Si(3s,3p), Al(3s,3p), O(2s,2p) y H(1s). Los cálculos se desarrollaron utilizando una grilla de puntos k de $4 \times 4 \times 4$, y una energía cinética de corte de 100 Ry, ya que se comprobó que estos parámetros determinan la convergencia de la energía en la caolinita. Para los sistemas con vacancias (Figs. 1b-e) se determinaron las estructuras optimizadas realizando cálculos de celda variable para encontrar los parámetros de red y posiciones atómicas que minimizan la energía. Para ello se consideró un valor de tolerancia para las fuerzas atómicas de 0.025 eV/Å.

A partir del cálculo de la energía correspondiente a la caolinita y a sus variantes deshidroxiladas se determinó la energía de reacción Q para obtener los sistemas con vacancias, utilizando la expresión $Q = E_{cao} + E_{H_2O} - E_{vac}$, donde E_{cao} es la energía de la caolinita, E_{vac} es la de la celda a la que se le extrajo el grupo OH y el átomo H, y E_{H_2O} es la energía de la molécula de agua aislada. La determinación de esta última energía se realizó utilizando las mismas prescripciones del cálculo que las mencionadas anteriormente y una metodología similar a la del trabajo de Hirsch & Ojamäe (2004). Para ello, la molécula H_2O aislada se modeló en un celda tal que la distancia a moléculas de celdas vecinas fuese mayor a 13 Å, lo que minimiza las interacciones entre ellas. Finalmente, la densidad de estados electrónicos fue calculada para analizar los efectos en las propiedades electrónicas al extraer una molécula H_2O de la estructura de la caolinita.

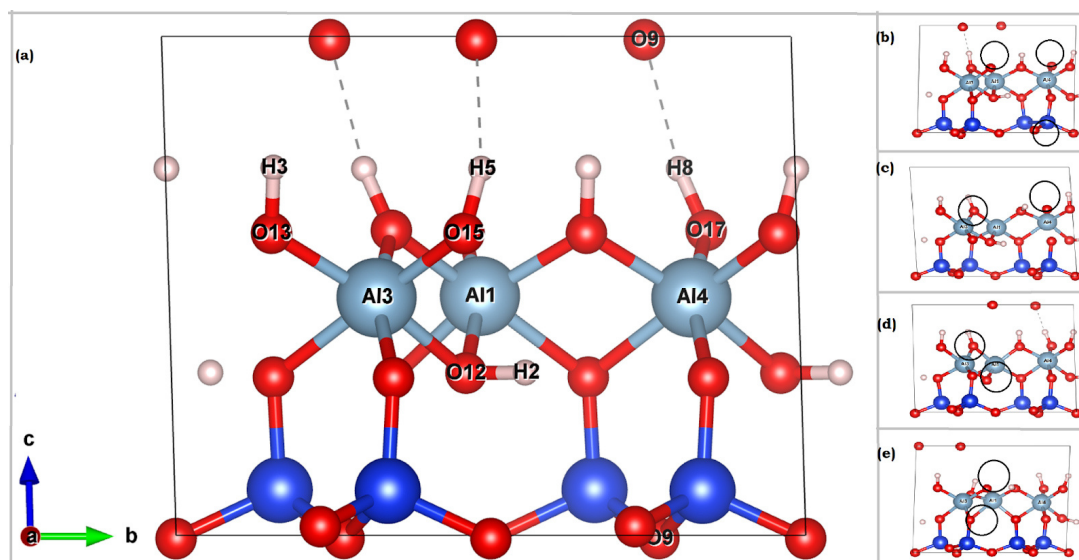


Figura 1. (a) Estructura de la caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) y sistemas considerados para la extracción de un grupo OH y un átomo H: (b) OSi, (c) 2Hil, (d) Hil-Hint y (e) Oint. Las esferas celestes, azules, rojos y blancas representan las posiciones de los átomos Al, Si, O y H, respectivamente.

Resultados

La Tabla 1 presenta los parámetros de red obtenidos luego de la optimización estructural de cada uno de los sistemas evaluados. Se incluyen los valores correspondientes a la caolinita a fines comparativos. Asimismo, la tabla incluye los valores de energía obtenidos en cada caso, antes y después de la optimización estructural de cada sistema.

Respecto de los resultados estructurales, puede observarse que en general las vacancias provocadas generan un leve incremento en el volumen de la celda unidad V para los sistemas 2Hil, Hil-Hint y Oint, el cual es de hasta un 3% del volumen inicial en el caso Oint. La única excepción a este comportamiento se da en el caso del sistema OSi, donde el volumen V se reduce en un 4% en comparación con el volumen de la caolinita. Estas diferencias en volumen pueden analizarse a través de los cambios producidos en los distintos parámetros de red durante la optimización estructural. En el caso del sistema OSi la contracción es debido a una reducción en los tres parámetros de red a , b y c , mientras que en el otro extremo se encuentra el caso Oint, donde estos tres parámetros experimentan una expansión respecto de aquellos correspondientes a la caolinita. En cambio, en los casos 2Hil y Hil-Hint el leve incremento en volumen de celda se da a través de una contracción en los parámetros a y c , y una expansión en b . Los parámetros α , β y γ tienen una incidencia menor en el volumen, si bien sus variaciones son de hasta un 7% de los valores originales.

Tabla 1. Resultados energéticos y estructurales para los sistemas considerados.

Parámetro/Sistema	Caolinita	OSi	2Hil	Hil-Hint	Oint
Energía de la estructura sin optimizar (Ry)		-1053,5443	-1053,8612	-1053,9503	-1053,9438
Energía de la estructura optimizada (Ry)	-1098,0593	-1053,5872	-1054,0197	-1054,1245	-1054,1305
V (Å ³)	329,79	315,57	336,11	336,39	340,31
a (Å)	5,1739	5,0151	5,1525	5,1310	5,1781
b (Å)	8,9851	8,8579	9,0398	9,0334	8,9952
c (Å)	7,3518	7,2928	7,3194	7,3288	7,5110
α (°)	91,686	88,509	93,305	93,361	88,602
β (°)	105,126	102,789	98,941	97,901	103,530
γ (°)	89,757	92,590	90,870	90,842	88,758

Los resultados estructurales de la Tabla 1 indican que la extracción de una molécula H₂O (de las 4 existentes en la celda unidad) no repercute en un cambio significativo en el volumen V . A su vez, muestran que la magnitud de los leves incrementos en V depende del lugar donde se producen las vacancias, siendo menor su incidencia en los casos en que las mismas son de la interlamina (sistema 2Hil, Fig. 1c). A este respecto, el estudio de la incidencia de la deshidroxilación en los parámetros de red tiene varias décadas, siendo muy dificultoso llegar a resultados concluyentes con las técnicas de laboratorio tradicionales. Brindley & Nakahira (1957) mostraron que el metacaolín mantiene los valores de los parámetros de red a y b de la caolinita, pero el orden a lo largo del eje c desaparece, dando lugar a patrones de difracción de rayos X difusos. En su trabajo, infirieron que el metacaolín presentaría una contracción del 12 % a lo largo del eje c en comparación con la caolinita. Sin embargo, MacKenzie *et al.* (1985) observaron que la presencia de un remanente del 10 % de grupos OH en la estructura durante la transformación al metacaolín jugaría un rol esencial en prevenir el colapso total de la estructura. Más recientemente, Lee *et al.* (2003) utilizaron microscopía electrónica de transmisión y lograron determinar que la estructura laminar reduce su espesor en un 2.7 % durante la transición al metacaolín. Por otro lado, a través de modelos DFT Izadifar *et al.* (2020) predijeron una expansión del 4% de la estructura al completarse la deshidroxilación de la estructura de la caolinita. La diferencia con el decrecimiento en el volumen observado experimentalmente la atribuyeron a que el material real sobre el cual se realizan mediciones es mucho más complejo que los modelos propuestos en las simulaciones. Los resultados presentados en la Tabla 1 sugieren que el comportamiento de los parámetros de red durante el inicio de la deshidroxilación depende de las regiones de la estructura en las cuales se produce las vacancias que dan lugar la primera molécula H₂O que se extrae del sistema. Por ello, para analizar cuál extracción resulta más viable, se comparó también la energía de los sistemas con vacancias. Los valores obtenidos antes de la optimización estructural permiten ordenar los sistemas según su estabilidad en forma creciente de la siguiente manera: OSi, 2Hil, Oint, Hil-Hint, siendo este último el sistema más estable. Sin embargo, al optimizar las estructuras se produce un cambio en este orden, pasando a ser OSi, 2Hil, Hil-Hint, Oint. Este cambio se debe a que la diferencia energética entre los dos sistemas más estables (Oint y Hil-Hint) es pequeña en comparación con la diferencia entre los restantes (OSi y 2Hil), al punto tal que luego de la optimización estructural la energía del sistema Oint pasa a ser menor que la del sistema Hil-Hint. De esta forma se observa que la determinación del sistema deshidroxilado de mínima energía resulta sensible al cambio en las posiciones atómicas que se produce durante la optimización estructural. Por otro lado, puede señalarse que los dos sistemas más estables tienen en común el hecho de compartir vacancias de la intercapa, lo cual, como se señaló, da lugar a mayores modificaciones en la estructura al producirse su optimización.

En la Figura 2 se presentan los resultados correspondientes a la energía de reacción Q para la extracción de la molécula H₂O en unidades de kcal/mol (1 kcal/mol = 313 Ry). Como se mencionó, el cálculo de Q requiere determinar la energía de la molécula aislada, E_{H_2O} . La molécula resultante de la optimización presenta una longitud de enlace 0.972 Å y un ángulo H-O-H de 104.677°, lo cual está en buen acuerdo con otras estimaciones computacionales y experimentales (Xu & Goddard, 2004). La energía determinada con la metodología DFT utilizada en este trabajo es $E_{H_2O} = -43.74$ Ry. Utilizando este valor y las energías de la Tabla 1, se determinaron

los valores de Q correspondientes a cada sistema evaluado. Se consideró para la energía E_{vac} tanto el valor previo a la optimización estructural como el valor posterior. Como se puede observar en la Fig. 2, para cada sistema la optimización produce una disminución en el valor de Q , la cual es más significativa en el caso los casos Hil-Hint y Oint (cercana al 50% del valor previo a la optimización). Asimismo, estos dos sistemas son los que presentan los menores valores de Q , que a su vez son muy similares entre sí. Luego de la optimización estructural los sistemas presentan energías Q en orden descendente de la siguiente manera: OSi, 2Hil, Hil-Hint, Oint. La diferencia entre los casos correspondientes a la estructura sin optimizar y la estructura optimizada puede asociarse con la diferencia entre la energía de los enlaces involucrados en la producción de las vacancias y la energía final del sistema. El orden descendente en los valores de Q es consecuencia de los valores de E_{vac} obtenidos, los cuales ya fueron analizados previamente. Sin embargo, el cálculo de Q permite comparar las energías predichas con las determinaciones experimentales existentes en la literatura para el proceso de activación térmica de la caolinita. En este sentido, las determinaciones empíricas de la energía de activación en la cinética de deshidroxilación de la caolinita se encuentran en el rango 25-60 kcal/mol (Belloto *et al.*, 1995). Cabe señalar que la alta dispersión de estas determinaciones se debe a la complejidad de las muestras de arcilla, las cuales presentan defectos cristalinos que repercuten en la dinámica de los procesos involucrados durante la producción del metacaolín: la pérdida de agua estructural (deshidroxidación), la destrucción de la estructura laminar de la caolinita (delaminación) y la recombinación de alúmina y sílice para formar la estructura del metacaolín (formación del metacaolín) (Ptáček *et al.*, 2014). A su vez, se suelen utilizar distintas técnicas experimentales y métodos de descripción de la cinética de reacción para analizar estos procesos (Gasparini *et al.*, 2013).

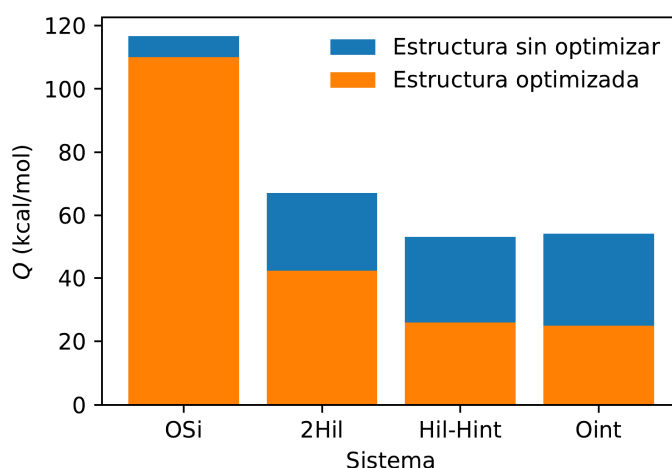


Figura 2. Energía de reacción Q para cada sistema considerado.

A través de la comparación de los resultados para Q presentados en la Figura 2 y las determinaciones experimentales puede confirmarse que resulta poco probable la deshidroxilación propuesta en la variante OSi, ya que el valor de Q correspondiente a este sistema supera ampliamente a los valores medidos. Esto resulta consistente con el hecho que el sistema OSi implica la remoción de un átomo O que se encuentra fuertemente ligado al Si. Por otro lado, las energías de reacción en los restantes casos 2Hil, Hil-Hint y Oint, las cuales se encuentran en el rango 25-67 kcal/mol, son compatibles con las determinaciones experimentales. Sin embargo, se asumirá que la variante 2Hil representa mejor la etapa inicial del proceso de deshidroxilación, ya que para la formación de la molécula de H_2O requiere de un grupo OH y un átomo H de la interlamina. En cambio, la reacción para alcanzar los sistemas Hil-Hint y Oint requieren de la difusión de átomos de la intercapa a través de la capa de alúmina para alcanzar el espacio interlaminar, lo que supone mayores barreras de energía *a priori*. Además, como se señaló, los casos Hil-Hint y Oint involucran la producción de vacancias en la interlamina, lo cual da lugar a cambios estructurales mayores a los determinados en el caso 2Hil. A este respecto, se prevé utilizar simulaciones computacionales en el futuro para estudiar con mayor detalle el camino de mínima energía

y los cambios estructurales producidos durante estas reacciones. Sin embargo, en lo que refiere a los resultados de este trabajo, puede destacarse que los dos sistemas, Hil-Hint y Oint, presentan valores de Q competitivos, lo cual puede asociarse a que, avanzado el proceso de deshidroxilación, tendrán lugar las vacancias del espacio intercapa. Especialmente cuando, a través de la generación de vacancias de átomos del espacio interlamina, se produzcan modificaciones estructurales que faciliten la difusión de los átomos interiores hacia la interlamina. En particular, la reducción de la coordinación en los átomos Al proporciona un medio para la difusión de átomos desde la intercapa. En este punto, distintos trabajos experimentales dan cuenta de este efecto durante la activación térmica de la caolinita (Bellotto *et al.*, 1995; Gasparini *et al.*, 2013; Andrini *et al.*, 2016).

Finalmente, en la Figura 3a se presentan y comparan las densidades de estados electrónicos (DOS) correspondientes a la estructura inicial de la caolinita y a la estructura optimizada del sistema 2Hil. La metodología computacional permite a su vez determinar la contribución de los orbitales atómicos a la densidad total, a través de la densidad proyectada de estados (PDOS). Para la caolinita se distingue la banda de valencia (BV) entre los -5 y 2.7 eV, la cual presenta todos los estados ocupados (indicados por el área sombreada en la figura) y tiene un carácter mayormente debido a los orbitales p de los átomos O (carácter O-2p). La BV se encuentra bien separada de la banda de conducción (BC), cuyo borde inferior está en 8 eV y se debe principalmente a orbitales p de los átomos Si y Al. El ancho de banda prohibida (*bandgap*) que separa a la BV de la BC es por lo tanto de 5.3 eV, lo cual está en buen acuerdo con las predicciones previas realizadas a través de DFT (Richard & Rendtorff, 2019). Por otro lado, los orbitales s de los átomos H tienen una contribución menor en ambas bandas. La distribución de las bandas electrónicas según las capas del filosilicato refleja la actividad de las distintas regiones: dado que la BV se encuentra completa, es decir, posee suficientes electrones, es posible intuir que en torno a los átomos de O pueden ocurrir reacciones de protonación, mientras que en la BC, la cual se encuentra deficiente de electrones, no se observaría una tendencia a la protonación (Chen *et al.*, 2020). Asimismo, la baja superposición de estados correspondientes a los átomos O y a algunos cationes en la DOS indicarían que los enlaces en el material están parcialmente ionizados. Cabe señalar que las PDOSs presentadas en la Fig. 3 corresponden a átomos representativos de la estructura. Un análisis más pormenorizado respecto de cómo contribuyen a la DOS total cada átomo y orbital puede encontrarse en el trabajo de Richard & Rendtorff (2019).

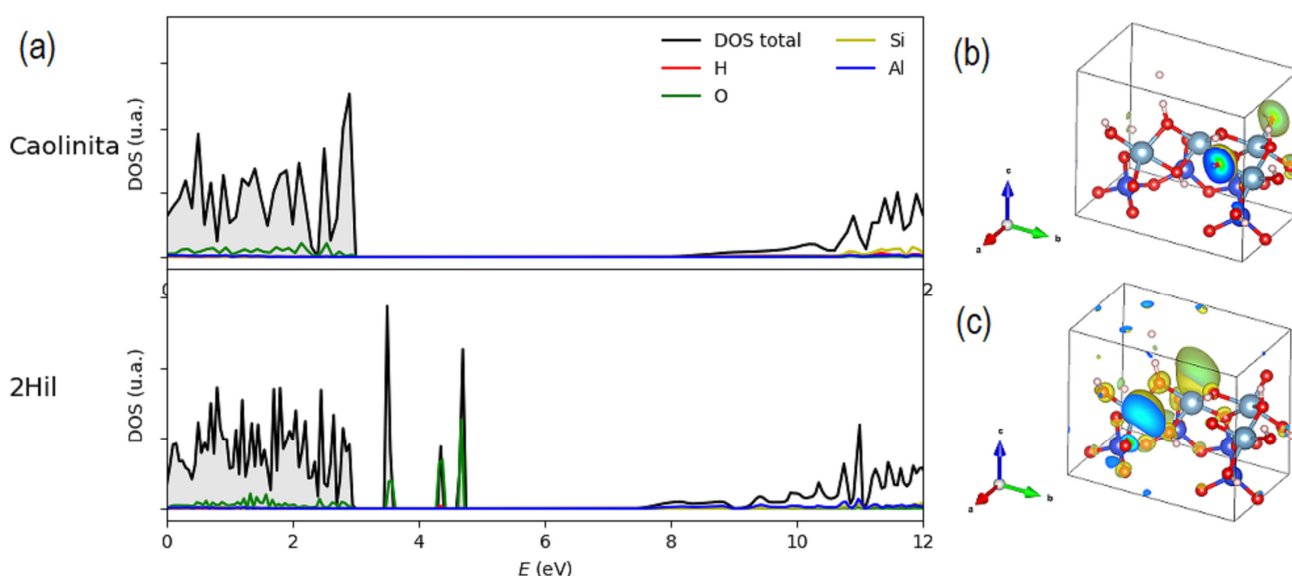


Figura 3. (a) Densidad de estados electrónicos de la caolinita y del sistema 2Hil, ampliada en torno al top de BV. El área sombreada indica estados ocupados. (b) Densidad de carga del sistema 2Hil correspondiente a los estados en el intervalo 3-5 eV y (c) en el intervalo 7.5-9.5 eV.

En la DOS del sistema 2Hil se distingue el mismo patrón de bandas que en la caolinita, pero se obtienen además tres bandas estrechas (o niveles) ocupados entre las bandas anteriores, las cuales se encuentran entre los

3 y 5 eV (ver Fig. 3a). Estos niveles corresponden a los defectos de la estructura cristalina del material, los cuales en este caso se asocian con las vacancias producidas en la estructura original de la caolinita (Nisar *et al.*, 2011). La ocupación de los niveles de defectos es consecuencia de las modificaciones estructurales y electrónicas luego de la optimización estructural del sistema con vacancias. Las PDOSs permiten confirmar que la carga que ocupa estos niveles corresponde principalmente al átomo O vecino a la vacancia del átomo H interlamilar. Por tratarse de niveles cercanos al tope de la BV, pueden considerarse electrónicamente aceptores, y por estar ocupados constituyen un centro de carga negativa en el sistema. Esto es, la optimización estructural posterior a la producción de vacancias del grupo OH y el átomo H da cuenta de una compensación de carga en el entorno del O interlamilar del cual se extrajo el átomo H. Sin embargo, localmente se trata de un centro en el cual pueden ocurrir reacciones de protonación. En la Figura 3b se representa la densidad de carga correspondiente a estos estados, la cual permite visualizar espacialmente las regiones a que pertenece la carga que ocupa los niveles de defectos.

Por otro lado, si se comparan las DOS de la caolinita y el sistema 2Hil también se puede observar un reacomodo en la BC que tiene como consecuencia la aparición de una banda desocupada entre los 7.5 y 8 eV. Esta banda se encuentra en el fondo de la BC, y es también producto de los defectos estructurales. En particular, corresponde a estados electrónicos vacantes en el entorno del Al que ha perdido el grupo OH durante la formación del sistema 2Hil. Esto indica que la optimización estructural compensa en buena medida la carga correspondiente al grupo OH extraído del entorno del átomo Al. Sin embargo, de haber un exceso de carga negativa en el sistema, el mismo irá a ocupar esa región, ya que constituye un centro positivo. Es evidente entonces, que la presencia de defectos tales como vacancias producen una disminución en el *bandgap*. En la Figura 3c se visualiza la región espacial que ocupa la carga que ocuparía esta banda. Los centros de carga representados en las Figuras 3b y 3c permiten comprobar que la extracción del grupo OH y el átomo H produce centros de cargas a través de los cuales puede darse la difusión de otros átomos provenientes de la intercapa, lo cual posibilitaría la continuidad del proceso de producción del metacaolín durante el tratamiento térmico de la caolinita. En futuros trabajos se evaluarán nuevas variantes para modelar los sistemas involucrados en las siguientes etapas de este proceso.

Conclusiones

En este trabajo se utilizaron métodos de cálculo basados en la DFT para estudiar el inicio del proceso de deshidroxilación de la caolinita, considerando cuatro variantes de extracción de una molécula H₂O de la celda unidad de la arcilla. A través de la optimización estructural y el análisis de la energía de los sistemas resultantes se concluyó que las tres variantes que involucran vacancias del átomo O de la interlamina o de la intercapa presentan similares energías de reacción, con valores en muy buen acuerdo con las determinaciones experimentales de la energía de activación. Por otro lado, la variante en la cual el átomo O extraído proviene de tetraedros de sílice (sistema OSi) resulta poco viable energéticamente. Luego, se estudió en detalle la DOS y la densidad de carga del sistema en el cual las vacancias provienen de la interlamina (sistema 2Hil), considerado el más compatible con el inicio de la deshidroxilación por no involucrar difusión de átomos a través de la intercapa. Para este sistema se analizaron los estados de defectos que emergen en la DOS debido a la extracción de la molécula H₂O, y se los relacionó con distintas regiones de la estructura. En particular, se observó que la optimización estructural compensa el desbalance de carga producto de las vacancias, y da lugar a un centro de mayor densidad electrónica en la región de la que se extrajo el átomo H de la interlamina.

Los resultados obtenidos alientan a extender este tipo de estudios para abordar otros sistemas modelo que describan otras etapas y/o variantes del proceso de deshidroxilación de la caolinita durante su activación térmica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las instituciones que favorecieron el desarrollo de este trabajo: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP 11220210100352CO), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2019-03570) y Universidad Nacional de La Plata (X-904). I.A.P.I. agradece a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por el apoyo recibido. Parte de los resultados presentes en este trabajo fueron obtenidos utilizando los recursos del Centro de Cómputos de CCT-Rosario, miembro del Sistema Nacional de Computación de Alto Desempeño (SNCAD, MinCyT- Argentina).

Referencias

- Andrini, L., Gauna, M.R., Conconi, M.S., Suárez, G., Requejo, F.G., Aglietti, E.F. & Rendtorff, N.M. (2016) "Extended and local structural description of a kaolinitic clay, its fired ceramics and intermediates: An XRD and XANES analysis", *Applied Clay Science*, 124-125, pp. 39-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.049>.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G. & Clark, S.M. (1995) "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation", *Physics and Chemistry of Minerals*, 22, pp. 207-217. <https://doi.org/10.1007/BF00202253>.
- Brindley, G.W. & Nakahira, M. (1957) "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin", *Journal of the American Ceramic Society*, 42(7), pp. 314-318. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14315.x>,
- Cao, C., Wang, Y., Zhang, Z., Ma, Y. & Wang, H. (2021) "Recent progress of utilization of activated kaolinitic clay in cementitious construction materials", *Composites Part B: Engineering*, 211, 108636. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108636>.
- Chen, J., Min, F., Liu, L. & Cai, C. (2020) "Systematic exploration of the interactions between Fe-doped kaolinite and coal based on DFT calculations", *Fuel*, 266, 117082. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117082>.
- Conconi, M.S., Morosi, M., Maggi, J., Zalba, P.E., Cravero, F. & Rendtorff, N.M. (2019) "Thermal behavior (TG-DTA-TMA), sintering and properties of a kaolinitic clay from Buenos Aires Province, Argentina", *Cerámica*, 65, pp. 227-235. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742621>.
- Dal Corso, A. (2014) "Pseudopotentials periodic table: from H to Pu", *Computational Materials Science*, 95, pp. 337-350. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>.
- Dill, H.G. (2016) "Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments", *Earth-Science Reviews*, 161, pp. 16-129. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.07.003>
- Domínguez, E., Dondi, M., Etcheverry, R., Recio, C. & Iglesias, C. (2016) "Genesis and mining potential of kaolin deposits in Patagonia (Argentina)", *Applied Clay Science*, 131, pp. 44-47. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.031>.
- Drits, V.A., Sakharov, B.A., Dorzhieva, O.V. & Zviagina, B.B. (2019) "Determination of the phase composition of partially dehydroxylated kaolinites by modelling their X-ray diffraction patterns", *Clay Minerals*, 54(3), pp. 309-322. <https://doi.org/10.1180/clm.2019.39>.
- Gasparini, E., Tarantino, S. C., Ghigna, P., Riccardi, M.P., Cedillo-González, E.I., Siligardi, C. & Zema, M. (2013) "Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions", *Applied Clay Science*, 80-81, pp. 417-425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.017>.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Dal Corso, a., de Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio Jr., R.A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., Fugallo, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Giustino, F., Gorni, T., Jia, J., Kawamura, M., Ko, H.-Y., Kokalj, A., Küçükbenli, E., Lazzeri, M., Marsili, M., Marzari, N., Mauri, F., Nguyen, N.L., Nguyen, H.-V., Otero-de-la-Roza, A., Paulatto, L., Poncè, S., Rocca, D., Sabatini, R., Santra, B., Schlipf, M., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Timrov, I., Thonhauser, T., Umari, P., Vast, N., Wu, X. & Baroni, S. (2017) "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), pp. 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
- Gillespie, S.D. (2001) "Clay: The entanglement of Earth in the age of clay". En: Krzys Acord S., Jones, K. S., Bryant, M., Dauphin-Jones, D., and Hupp, P. (eds.) *Impact of Materials on Society*, Pressbooks, Florida, USA, pp. 15-43. ISBN: 978-1-944455-14-9
- Hanein, T., Thienel, K.C., Zunino, F., Marsh, A.T.M., Maier, M., Wang, B., Canut, M., Juenger, M.C.G., Haha, M.B., Avet, F., Parashar, A., Al-Jaberi, L.A., Almenares-Reyes, R.S., Alujas-Diaz, A., Scrivener, K.L., Bernal, S.A., Provis, J.L., Sui, T., Bishnoi S. & Martirena-Hernández, F. (2022) "Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL", *Materials and Structures*, 55(3), pp. 1-29. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01807-6>.
- Hamilton, A. (2012) "A Review of Rehydroxylation in Fired-Clay Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 95(9), pp. 2673-2678. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05298.x>.
- Hirsch, T.K. & Ojamäe, L. (2004) "Quantum-chemical and force-field investigations of ice Ih: computation of proton-ordered structures and prediction of their lattice energies", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), pp. 15856-15864. <https://doi.org/10.1021/jp048434u>.

- Irassar, E.F., Tironi, A., Bonavetti, V.L., Trezza, M.A., Castellano, C.C., Rahhal, V.F., Donza, H.A., & Scian, A.N. (2019) "Thermal treatment and pozzolanic activity of calcined clay and shale", *ACI Materials Journal*, 116(4), pp. 133-143. <https://doi.org/10.14359/51716717>.
- Izadifar, M., Thissen, P., Steudel, A., Kleeberg, R., Kaufhold, S., Kaltenbach, J., Schuhmann, R., Dehn, F. & Emmerich, K. (2020) "Comprehensive examination of dehydroxylation of kaolinite, disordered kaolinite, and dickite: experimental studies and density functional theory", *Clays and Clay Minerals*, 68, pp. 319-333. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00082-w>.
- Jones, R.O. (2015) "Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future", *Review of Modern Physics*, 87, p. 897. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.897>.
- Krausmann, F., Lauk, C., Haas, W. & Wiedenhofer, D. (2018) "From resource extraction to outflows of wastes and emissions: The socioeconomic metabolism of the global economy, 1900–2015", *Global Environmental Change*, 52, pp. 131-140. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.07.003>.
- Lee, S., Kim, Y.J. & Moon, H.-S. (2003) "Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy (EF-TEM) study of a modulated structure in metakaolinite, represented by a 14 Å modulation", *Journal of the American Ceramic Society*, 86(1), pp. 174-176. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03297.x>.
- Marzari, N., Ferretti, A. & Wolverton, C. (2021) "Electronic-structure methods for materials design", *Nature materials*, 20, pp. 736-749. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01013-3>.
- MacKenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Meinhold, R.H. & Bowden, M.E. (1985) "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, metakaolinite", *Journal of the American Ceramic Society*, 68(6), pp. 293 - 297. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15228.x>.
- Nisar, J., Århammar, C., Jämstorp, E. & Ahuja, R. (2011) "Optical gap and native point defects in kaolinite studied by the GGA-PBE, HSE functional, and GW approaches", *Physical Review B*, 84, pp. 075120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075120>.
- Ptáček, P., Frajkorová, F., Šoukal, F. & Opravil, T. (2014) "Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite", *Powder Technology*, 264, pp. 439-445. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.047>.
- Richard, D. & Rendtorff, N.M. (2019) "First principles study of structural properties and electric field gradients in kaolinite", *Applied Clay Science*, 169, pp. 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.013>,
- Richard, D., Martínez, J.M., Mizrahi, M., Andriani, L. & Rendtorff, N.M. (2022) "Assessment of structural order indices in kaolinites: A multi-technique study including EXAFS", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 254, pp. 147128. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147128>.
- Schroeder, P.A. & Erickson, G. (2014) "Kaolin: from ancient porcelains to nanocomposites", *Elements*, 10(3), pp. 177-182. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.3.177>
- Wang, F., Kovler, K., Provis, J.L., Buchwald, A., Cyr, M., Patapy, C., Kamali-Bernard, S., Courard, L & Sideris, K. (2017) "Metakaolin", *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials*, pp. 153–179. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70606-1_5.
- Welch, M.D. & Crichton, W.A. (2010) "Pressure-induced transformations in kaolinite", *American Mineralogist*, 95, pp. 651-654. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3408>.
- White, C.E., Provis, J.L., Riley, D.P., Kearly, G.J. & van Deventer, J.S.J. (2009) "What is the structure of kaolinite? reconciling theory and experiment", *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(19), pp. 6756-6765. <https://doi.org/10.1021/jp810448t>.
- White, C.E., Provis, J.L., Proffen, T., Riley, D.P. & van Deventer, J.S.J. (2010) "Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation", *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(14), pp. 4988-4996. <https://doi.org/10.1021/jp911108d>.
- Wu, Z. & Cohen, R.E. (2006) "More accurate generalized gradient approximation for solids", *Physical Review B*, 73, pp. 235116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- Xu, X. & Goddard, W.A. (2004) "Bonding properties of the water dimer: a comparative study of density functional theories", *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(12), pp. 2305-2313. <https://doi.org/10.1021/jp035869t>.
- Zeng, Q., Xie, J., Zhou, W., Zhu, J., Liu, L., Yin, J. & Zhu, W. (2022) "Study of the crystallographic distortion mechanism during the annealing of kaolinite", *Minerals*, 12, pp. 994. <https://doi.org/10.3390/min12080994>.