

Análisis cinético de deshidroxilación de la caolinita: estudios experimentales y mediante simulaciones computacionales

Iván Polcowñuk⁽¹⁾, Anabella Mocciaro⁽¹⁾, Susana Conconi⁽¹⁾, Gabriela Aurelio⁽²⁾, Nicolás Rendtorff⁽¹⁾, Diego Richard^{(1)*}

⁽¹⁾ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC) (CICPBA-UNLP-CONICET).

⁽²⁾ Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN) (CAB-CNEA-CONICET)

*E-mail: richard@fisica.unlp.edu.ar

Introducción

El caolín es una arcilla natural cuya fase cristalina principal es la caolinita (Fig. 1). Al ser tratada térmicamente en el rango 400-650 °C la caolinita se deshidroxila dando lugar al metacaolín (Fig. 2), el cual es un aluminosilicato no cristalino, cuya estructura resulta un desafío para el estudio por técnicas experimentales y teóricas [1,2]. En este trabajo se estudia el proceso de deshidroxilación por distintas vías, a fin de evaluar la energía de activación (E_a) y proponer modelos computacionales que puedan describir el proceso.

Metodología

Se estudiaron dos caolines: un estándar internacional bien cristalizado del Repositorio de la Sociedad Norteamericana de Arcillas (KGa1) [2], y otro nacional de uso industrial de la empresa Piedra Grande (RB).

Técnicas experimentales

Se utilizó el método de difracción láser para estudiar la distribución tamaño de partícula inicial (Malvern Hydro 2000G). Asimismo, la cristalinidad de los caolines fue comparada a través de medidas de difracción de rayos X (DRX, Bruker D8 Advance). La energía de activación E_a del proceso de deshidroxilación se determinó a partir de medidas termogravimétricas (TG, Rigaku Thermo plus EVO2) y de termodifracción de neutrones ($\lambda = 2.52 \text{ \AA}$, línea D1B del Instituto Laue-Langevin, Grenoble). Para ello, se se evaluó el avance de reacción α con cada técnica y obtuvo E_a según:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

donde β es la tasa de calentamiento y $f(\alpha)$ el modelo de la reacción.

Simulaciones computacionales

Se utilizaron cálculos de primeros principios para determinar la estructura y energía de la celda unidad de la caolinita (código Quantum ESPRESSO) [3]. Se propusieron variantes de extracción de una molécula de agua de la estructura optimizada para evaluar la energía de reacción Q :

$$Q = E_{des} + E_{H_2O} - E_{cao}$$

donde E_{cao} , E_{H_2O} y E_{des} son las energías de la caolinita, la molécula de agua y el sistema deshidroxilado, respectivamente. Asimismo, se propusieron distintas rutas para la cinética de formación de la molécula H_2O en el sistema mediante el método nudged elastic band (NEB).

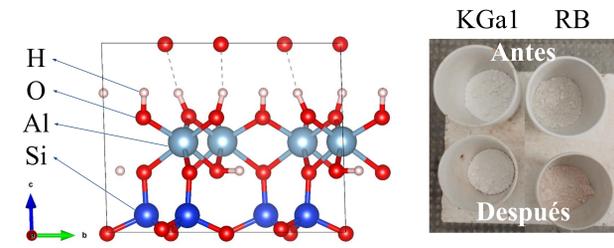


Fig. 1. Celda unidad de la caolinita.

Fig. 2. Caolines y tratamiento a 900 °C.

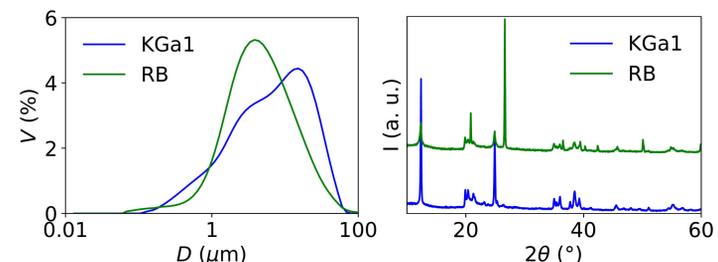


Fig. 3. Distribución de tamaño de partícula.

Fig. 4. Patrones DRX.

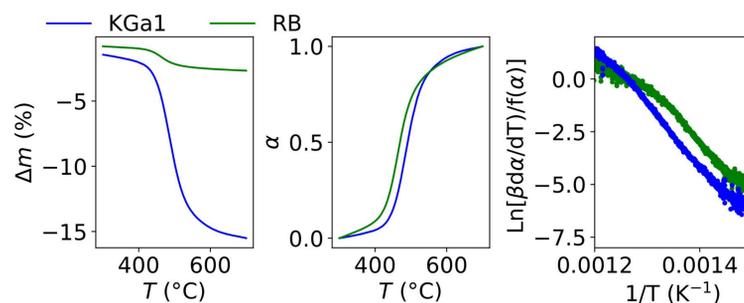


Fig. 5. Medidas TG, $\beta=3^\circ\text{C}/\text{min}$ (der.), avance de reacción (centro) y linealización de datos para determinación de E_a (izq.).

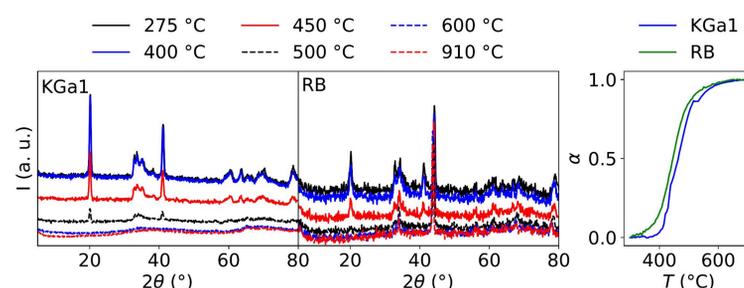


Fig. 6. Termodifracción de neutrones, $\beta=1^\circ\text{C}/\text{min}$ (der.) y avance de reacción a partir de medidas del fondo de los difractogramas (izq.).

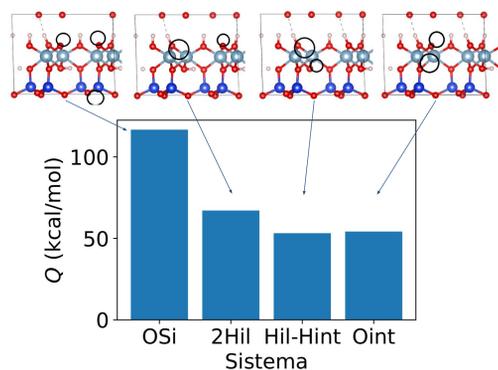


Fig. 7. Sistemas monodeshidratados y resultados de Q .

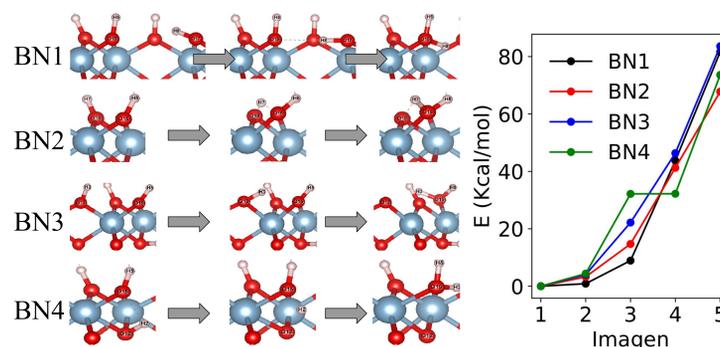


Fig. 8. Caminos de reacción (der.) y valores de energía (izq.).

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al tiempo de haz en el instrumento D1B a través de la colaboración Universidad de Zaragoza-Instituto Laue-Langevin. Agradecemos el trabajo y ayuda de Inés Puente Orench, Javier Campo Ruiz y Fábio Scé durante las mediciones de termodifracción.

Resultados

Los dos caolines presentan similar granulometría (Fig. 3). En KGa1 la única fase cristalina es la caolinita, mientras que RB presenta caolinita con menor cristalinidad y cuarzo (Fig. 4). A partir de la pérdida de masa medida por TG se determinó α y evaluaron distintos modelos para $f(\alpha)$, siendo el mecanismo F3 de tercer orden el que mejor linealiza los datos (Fig. 5). Se obtuvieron valores de E_a de 54.0(1) y 41.0(7) kcal/mol para KGa1 y RB, respectivamente. Este análisis se repitió utilizando las medidas de termodifracción de neutrones, donde se determinó α a partir de la reducción fondo de los difractogramas con la temperatura. Se obtuvo E_a de 53.4(9) y 45.0(2) kcal/mol para KGa1 y RB, respectivamente.

Las predicciones de Q utilizando simulaciones computacionales con distintas variantes para la extracción de una molécula H_2O de la celda unidad dieron valores de E_a en el intervalo 50-120 kcal/mol (Fig. 7), siendo menor en los casos donde la extracción se realiza en la interlámina. Finalmente, se evaluó la cinética de reacción a través del método NEB, considerando distintas variantes de formación de H_2O en la interlámina. En todos los casos se obtuvieron valores de E_a cercanos a 70 kcal/mol.

Discusión/conclusiones

Los resultados experimentales indican que el menor grado de cristalinidad en RB en comparación con KGa1 resulta en una menor energía de activación E_a , en buen acuerdo con otros trabajos previos [4,5]. La inclusión de simulaciones computacionales permite además contrastar las mediciones con predicciones de modelizaciones teóricas, las cuales sugieren que la deshidroxilación ocurre a través de la formación y pérdida de H_2O de la interlámina.

Referencias

- [1] Izadifar et al (2020) <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00082-w>
- [2] Richard et al (2022) <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147128>
- [3] Polcowñuk et al (2023) <https://doi.org/10.24215/25456377e184>
- [4] Ptáček et al (2010) <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.004>
- [5] De Aza et al (2014) <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.034>