

ARCILLAS PILARIZADAS: UN PROYECTO DE SÍNTESIS INORGÁNICA EN EL LABORATORIO

PILLARED CLAYS: A PROJECT OF INORGANIC SYNTHESIS IN THE LABORATORY

José G. Carriazo y Manuel F. Molina

Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (Colombia)

Martha J. Saavedra

Universidad Pedagógica Nacional, Bogotá (Colombia)

Resumen

El presente artículo muestra el proceso de pilarización de una arcilla natural tipo montmorillonita, enfatizando el posible uso de esta síntesis inorgánica como un experimento interesante que puede ser incorporado en las actividades de laboratorio propuestas para cursos de Química Inorgánica o de Ciencia de Materiales. Para desarrollar el trabajo experimental propuesto se sugiere una metodología basada en el constructivismo: la resolución de problema, denominada específicamente como estrategia de enseñanza basada en la investigación, en estilo abierto. Finalmente, se muestran el procedimiento detallado de la síntesis y la verificación de la intercalación del mineral mediante difracción de rayos-X.

Palabras claves: Química inorgánica, resolución de problema, laboratorio basado en investigación, arcilla pilarizada.

Abstract

The present paper shows the pillaring process of a natural montmorillonite-type clay, emphasizing that this inorganic synthesis can be used as an interesting science experiment to be incorporated in the laboratory activities of Inorganic Chemistry or Materials Science courses. To carry out the proposed experimental work we suggest to use a problem-solving educational methodology founded in the constructivism, and named inquiry-based instruction strategy with open-ended inquiry experiment style. Finally, a detailed synthesis procedure and the verification of the mineral intercalation-modification by X-ray diffraction are shown.

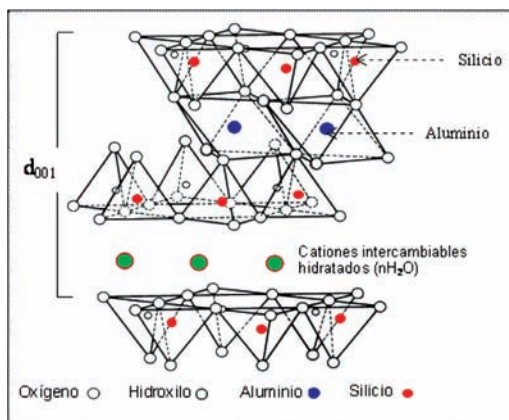
Keywords: Inorganic chemistry, problem solving, inquiry-based laboratory, pillared clay.

Introducción

Minerales de arcilla:

Los minerales de arcilla son materiales aluminosilicatos laminares formados por la asociación de entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas en las cuales los cationes de Al^{3+} o Mg^{2+} están rodeados por seis grupos hidroxilos o átomos de oxígeno, con posibles sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica como en la tetraédrica (Moore y Reynolds, 1997; Newman y Brown, 1987). Entre los minerales de arcilla, se encuentran las esmectitas o montmorillonitas (gráfica 1), las cuales se caracterizan por tener carga interlamina moderada con buena capacidad de expansión, lo que les permite “hincharse” cuando son introducidas en medio acuoso y ser modificadas químicamente mediante intercalación-pilarización con especies moleculares voluminosas.

Gráfica 1. Estructura de un mineral de arcilla 2:1 (tipo esmectita)

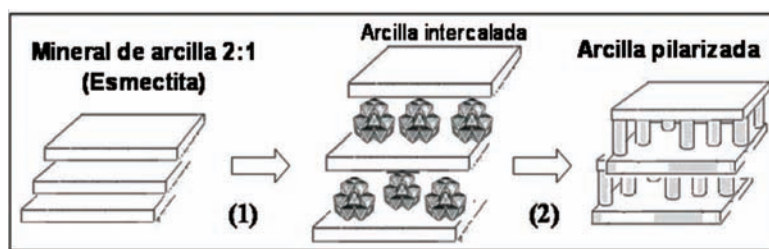


Por otra parte, los minerales de arcilla tienen enorme importancia en la industria (cerámica, de papel, química, farmacéutica y petroquímica) y en la vida diaria (baldosas, accesorios de baño, productos cosméticos, detergentes, talcos para pies, etc.), pero el conocimiento sobre estos minerales generalmente no es tenido en cuenta en los programas curriculares diseñados para Química Inorgánica en las carreras de Química o profesiones afines. Sin embargo, la Sociedad de Minerales de arcilla (The Clay Mineral Society) recientemente enfatizó la necesidad de incorporar este conocimiento en los currículos de educación secundaria de los Estados Unidos, como un tema introductorio, y recomienda desarrollar una integración armoniosa de los modelos de aprendizaje (enfoque constructivista, ciclo del aprendizaje, benchmarking, etc.) con las actividades diseñadas para la enseñanza de la ciencia de las arcillas (Rule, 2002).

¿Qué son las arcillas pilarizadas?

El procedimiento de pilarización está basado en la introducción (mediante intercambio iónico) de especies inorgánicas polihidroxocatiónicas (por ejemplo, el ión keggin de aluminio: $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$) en los espacios interlaminares del mineral de arcilla (intercalación), que luego de ser lavado, secado y calcinado se convierte en material pilarizado (Gil et al., 2000; Klopogge 1998). Durante la calcinación los polioxocaciones metálicas producen nanopartículas de óxido que separan las láminas y se fijan fuertemente a la superficie del mineral de arcilla. A dicho óxido se le llama “pilar” y al material final “arcilla pilarizada” (gráfica 2).

Gráfica 2. Esquema del proceso de intercalación-pilarización con polihidroxocaciones de aluminio (keggin): (1) Intercalación mediante intercambio iónico con los iones keggin, (2) formación de pilares (nanopartículas de óxido de aluminio) mediante calcinación



Los campos de aplicación de estos materiales (arcillas pilarizadas) son muy amplios debido a la posibilidad de intercalar diferentes tipos de pilares, haciéndolos

apropiados para procesos específicos de adsorción, de separación molecular, o de catálisis heterogénea en un amplio rango de reacciones (Centi y Perathoner, 2008;

Gil et al., 2000): hidrogenación-deshidrogenación, esterificación, epoxidación, alquilación, isomerización, y reacciones de impacto ambiental tales como la oxidación de contaminantes orgánicos en medio acuoso y la oxidación de monóxido de carbono o de compuestos orgánicos volátiles en fase gaseosa. Sin embargo, la pilarización de minerales de arcilla, es un proceso de síntesis inorgánica importante y sencillo, tampoco es comúnmente implementado en el desarrollo de los programas de asignaturas de Química Inorgánica o de cursos básicos relacionados. Por esta razón, en el presente artículo intentamos proporcionar las orientaciones básicas para desarrollar esta síntesis empleando la estrategia pedagógica conocida como “aprendizaje por investigación” (“inquiry-based learning”).

Enfoque pedagógico

Proyectos de laboratorio mediante educación basada en investigación (*Laboratory projects by inquiry-based instruction*):

Existen variados y diferentes estilos de trabajo para enseñar ciencias en el laboratorio, pero quizá la habilidad para construir cooperativamente el conocimiento se pueda alcanzar mejor desarrollando “miniproyectos” de laboratorio. En educación en ciencias el término general “proyecto” o “miniproyecto” se refiere al trabajo práctico en el cual los estudiantes emplean varias semanas (por ejemplo 4 ó 5 semanas, con sesiones de laboratorio de 3 a 5 horas por semana) para desarrollar el tema propuesto y alcanzar sus objetivos (Mc Donnell et al., 2008; Mohrig et al., 2007). Por otra parte, la estrategia de aprendizaje basado en investigación (*inquiry-based learning* strategy) es una metodología de enseñanza fundamentada en la tendencia pedagógica conocida como constructivismo, que involucra una aproximación a la resolución de problemas (Mohrig et al., 2007; Pozo y Gómez, 2001, Sanger, 2008) y representa una de las mejores metodologías para entender la “naturaleza de la ciencia” (término empleado para describir la forma en que se trabaja en ciencias y la manera en que se construye el conocimiento (Sanger, 2008)). En la actualidad, la educación basada en investigación constituye una línea de pesquisa en Didáctica de las Ciencias, en la cual se propone desarrollar un conjunto de contenidos curriculares a través de una serie de actividades y “situaciones problémicas” iniciadas sobre interrogantes o

preguntas de interés para los estudiantes, los cuales las enfrentan para “reconstruir” su propio conocimiento. En el contexto del aprendizaje por investigación, este estilo se conoce como forma abierta (*inquiry-based learning with open-ended instructional style*), en el cual el trabajo práctico se desarrolla mediante aproximación a la forma de trabajo típica de un laboratorio de investigación. Las preguntas planteadas en el curso de los proyectos con este estilo de educación experimental representan un buen acercamiento al trabajo científico; éstas permiten que los conceptos teóricos se relacionen con las aplicaciones prácticas y ayudan a transferir el conocimiento escolar al contexto cotidiano (Pozo y Gómez, 2001).

En el estilo abierto del aprendizaje basado en investigación, de manera similar al trabajo científico, el estudiante actúa como un “investigador científico” (bajo actividades orientadas por el profesor) y no debe tener guías de laboratorio (“recetas de cocina”), pero sí debe construir o adaptar su propio procedimiento empleando la literatura científica. El estudiante debe delimitar el problema, construir hipótesis fundamentadas en la información científica, diseñar experimentos, obtener resultados coherentes y mostrar sus habilidades para analizar resultados y situaciones. Sin embargo, estos aspectos pueden no ser fácilmente alcanzados en cualquier nivel de formación, pero sí pueden constituir una etapa avanzada de la implementación de este modelo de aprendizaje en el cual (caso de los estudiantes de ciencias y particularmente los de química) el aprendiz requiere cierto tipo de competencias experimentales típicas para poder construir, ajustar, manipular y dirigir correctamente la experimentación química hacia la verificación de sus hipótesis. En este modelo de aprendizaje el docente actúa como un “director de investigación”, quien dirige el trabajo generando interrogantes pertinentes, proporcionando explicaciones coherentes y sugiriendo y facilitando la implementación de técnicas y métodos de trabajo. Adicionalmente, el docente debe discutir los resultados con sus estudiantes y exigir reportes orales y escritos (seminarios, sesión de posters e informes finales en forma de artículos científicos).

Metodología y actividad propuesta

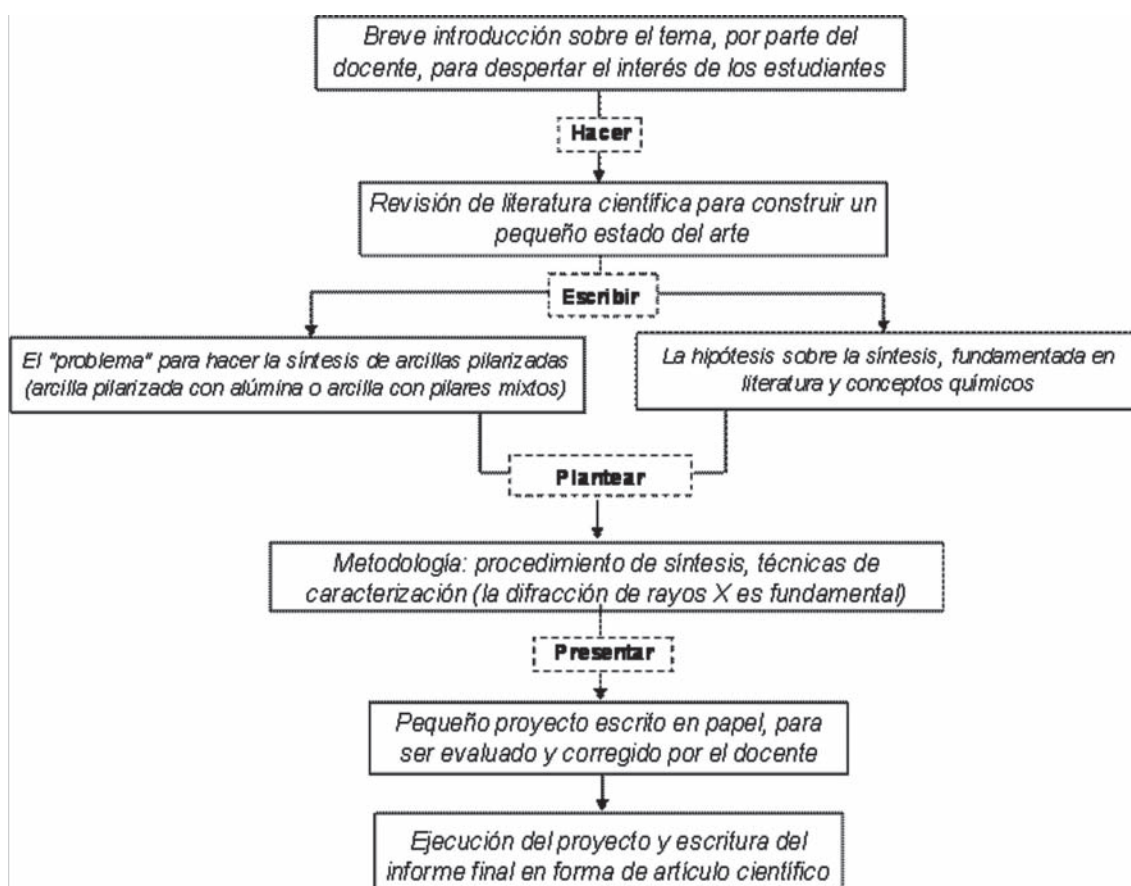
En principio, la gráfica 3 muestra una representación global de la forma de trabajo, basada en las recomendaciones generales para un programa guía de

actividades dentro de la metodología de aprendizaje basado en investigación (Pozo y Gómez, 2001).

Posteriormente, se presentan los resultados de la síntesis de una esmectita pilarizada con polihidroxcaciones de aluminio (arcilla pilarizada con alúmina). El material de partida fue una arcilla tipo montmorillonita (esmectita) proveniente del Valle del Cauca (Colombia) y comercializada por la empresa Bentocol (Colombia), previamente separada por sedimentación en suspensión acuosa para obtener la fracción de par-

tículas $< 2\mu\text{m}$ y luego homoionizada con una solución de NaCl 1N. Para modificar la arcilla, se preparó una solución polihidroxcatiónica de Al^{3+} en medio acuoso (donde el ión keggin es el ión más abundante) a partir de nitrato de aluminio (Merck 95%), mediante adición lenta ($\approx 0.5 \text{ mL/min}$) de una solución 0.2 M de NaOH (reactivo Merck 99%) sobre una solución de Al^{3+} (0.2 M) con agitación magnética a temperatura ambiente, hasta alcanzar la relación molar OH/Al igual a 2.2. La solución final se dejó en agitación por dos horas a 60°C (envejecimiento de la solución).

Gráfica 3. Representación esquemática de las principales actividades a llevar a cabo en el miniproyecto de síntesis de arcillas pilarizadas.

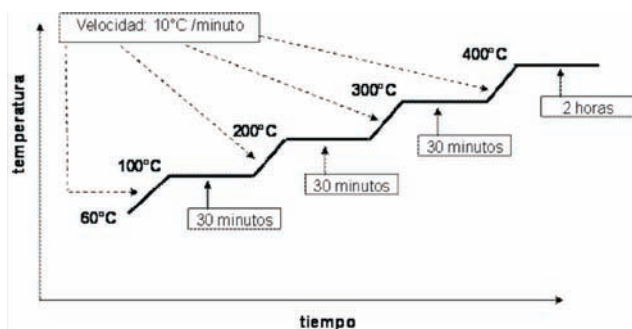


La pilarización de la arcilla se llevó a cabo mediante intercambio iónico de dicho material con la solución polihidroxcatiónica de Al^{3+} previamente envejecida (solución pilarizante), empleando una relación de 20 miliequivalentes de Al^{3+} por cada gramo de arcilla. Consecuentemente, la solución pilarizante se adicionó lentamente (gota a gota con agitación magnética) a

una suspensión acuosa (2% p/v) de arcilla (hidratada durante 24 horas antes de ser usada). Después de la adición, la mezcla se dejó en agitación por 3 horas a temperatura ambiente. El material resultante (sólido intercalado) se lavó varias veces (purificación) mediante re-dispersión y centrifugación en agua destilada, hasta fin de nitratos (detección por conductividad: hasta que la conductividad del sobrenadante

fuera aproximada a la del agua destilada). El sólido se secó a 60°C en estufa y finalmente se calcinó a 400°C en una mufla, empleando atmósfera estática de aire y rampa de calentamiento (desde 60°C hasta 400°C, y se deja en 400°C por 2 horas) (gráfica 4). El sólido final es la arcilla pilarizada.

Gráfica 4. Rampa de calentamiento diseñada para la calcinación exitosa de arcillas pilarizadas



Resultados

La arcilla natural y la arcilla pilarizada fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) empleando la técnica de placa orientada. La gráfica 5a muestra las placas orientadas de los sólidos obtenidas mediante la deposición de unas cuantas gotas de una suspensión acuosa de cada material sobre una placa de vidrio (portaobjetos), la cual finalmente se secó a temperatura ambiente y luego a 60°C. La gráfica 5b muestra la apariencia física de la arcilla natural y la arcilla pilarizada con alúmina después de trituradas en mortero y tamizadas (malla ASTM # 60).

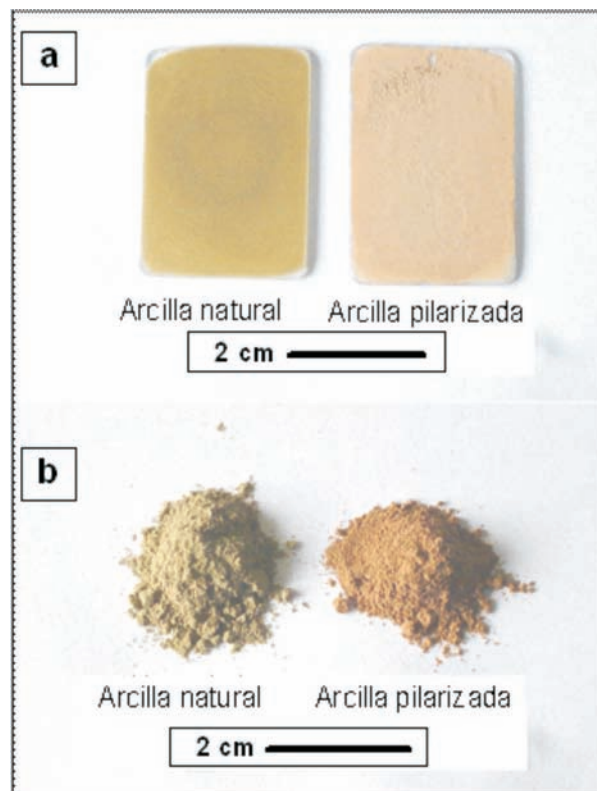
Los resultados de difracción de rayos X (gráfica 6) muestran el incremento del espaciado basal (d_{001}) (distancia interplanar de los planos 001) indicando que el proceso de pilarización fue exitoso (para los minerales de arcilla la señal d_{001} corresponde al “pico” localizado a ángulo 2θ más bajo en el difractograma). El desplazamiento de la señal d_{001} hacia valores de espaciado basal más altos (es decir hacia ángulo más bajo) es la única caracterización efectiva que permite la confirmación de la intercalación-pilarización de minerales de arcilla. Para determinar el valor d_{001} de cada material se emplea la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{Ecuación 1})$$

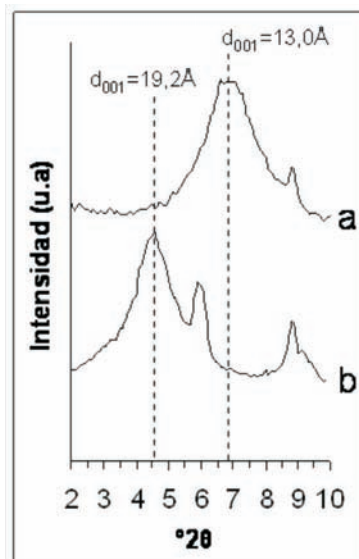
Donde λ es la longitud de onda del difractómetro (en este caso $\lambda = 1.54056\text{\AA}$), d es el espaciado o distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción y $n = 1$.

Gráfica 5. Imágenes de la arcilla natural y pilarizada.

a) En placa orientada, b) en polvo



Gráfica 6. Difractogramas de la arcilla natural (a) y de la arcilla pilarizada (b)



Cuidados a tener en cuenta:

Los estudiantes deben verificar las fichas técnicas y de seguridad para cada uno de los reactivos que van a usar. El uso de la mufla y la ejecución de la

rampa de calentamiento deben ser verificados por el profesor. Adicionalmente, el análisis de difracción de rayos X debe ser llevado a cabo por (o bajo la inspección de) un experto en el manejo de esta técnica.

Referencias

- Centi, G., Perathoner, S. (2008). Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Mater.* 107, 3-15.
- Gil, A., Gandía, L., Vicente, M. A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 42, 145-212.
- Kloprogge, J. T. (1998). Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *J. Porous Mater.* 5, 5-41.
- Mc Donnell, C., O'Connor, C., Seery, M. (2007). Developing practical chemistry skills by means of student-driven problem based learning mini-projects. *Chem. Educ. Res. Pract.* 8, 130-139.
- Mohrig, J. R., Hammond, C. N., Colby, D. A. (2007). On the successful use of Inquiry-Driven Experiments in the organic chemistry laboratory. *J. Chem. Educ.* 84, 992-998.
- Moore, D. M. & Reynolds, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York: Oxford University Press.
- Newman, A. C. D. & Brown, G. (1987). The Chemical Constitution of Clays. In A. C. D. Newman (Ed.), *Chemistry of Clay and Clay Minerals*. 1-127. London: Mineralogical Society.
- Pozo, J. I. & Gómez, M. A. (2001). *Aprender y enseñar ciencia. Del conocimiento cotidiano al conocimiento científico*, ed. 3. Madrid (Spain): Morata.
- Rule, A.C. (2002). Learning Theory and National Standards applied to teaching clay science. In G. Stephen & A. C., Rule (Eds.), *Teaching clay science*. Workshop lectures, vol. 11 (pp. 1-20). Aurora (USA): The Clay Mineral Society.
- Sanger, M. J. (2008). How does Inquiry-Based Instruction affect teaching majors' views about the teaching and learning science? *J. Chem. Educ.* 85, 297-302.

Sobre los autores**José G. Carriazo**

Es Licenciado en Química, Magíster en Química (Catálisis Heterogénea) y Doctor en Química del Estado Sólido. Profesor de dedicación exclusiva del Departamento de Química (área Inorgánica) de la Universidad Nacional de Colombia (Bogotá). Autor de publicaciones en revistas internacionales como *Applied Surface Science*, *Applied Catalysis*, *Catalysis Today*, *Water Research*, *Applied Clay Science* y *Materials Characterization*. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria-Carrera 30 N°45-03, Bogotá (Colombia). jcarriazog@unal.edu.co

Manuel Fredy Molina Caballero

Es Químico de la Universidad Nacional de Colombia y luego de Magíster en Ciencias de la misma universidad. Ha investigado en el campo de la catálisis heterogénea y actualmente en la enseñanza de la química. Sus investigaciones se centran en el trabajo

experimental y en la enseñanza virtual. Actualmente se desempeña como profesor de Química General en la Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria-Carrera 30 N°45-03, Bogotá (Colombia).

Martha Janneth Saavedra Alemán

Es Licenciada en Química, Magíster en Química de la Universidad Nacional de Colombia y Especialista en Gestión Pública (ESAP). Actualmente se desempeña como profesora de planta en el Programa de Licenciatura en Química de la Universidad Pedagógica Nacional. Ha realizado contribuciones en revistas como *TED*, *Scientia et Technica*, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* y *Revista Educación Química Mexicana*. Departamento de Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad Pedagógica Nacional, Calle 72 N° 11-86. Bogotá (Colombia).

Los puntos de vista expresados en este artículo no reflejan necesariamente la opinión de la Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería.

ARCILLAS PILARIZADAS: UN PROYECTO DE SÍNTESIS INORGÁNICA EN EL LABORATORIO

PILLARED CLAYS: A PROJECT OF INORGANIC SYNTHESIS IN THE LABORATORY

José G. Carriazo y Manuel F. Molina

Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (Colombia)

Martha J. Saavedra

Universidad Pedagógica Nacional, Bogotá (Colombia)

Abstract

The present paper shows the pillaring process of a natural montmorillonite-type clay, emphasizing that this inorganic synthesis can be used as an interesting science experiment to be incorporated in the laboratory activities of Inorganic Chemistry or Materials Science courses. To carry out the proposed experimental work we suggest to use a problem-solving educational methodology founded in the constructivism, and named inquiry-based instruction strategy with open-ended inquiry experiment style. Finally, a detailed synthesis procedure and the verification of the mineral intercalation-modification by X-ray diffraction are shown.

Keywords: Inorganic chemistry, problem solving, inquiry-based laboratory, pillared clay.

Resumen

El presente artículo muestra el proceso de pilarización de una arcilla natural tipo montmorillonita, enfatizando el posible uso de esta síntesis inorgánica como un experimento interesante que puede ser incorporado en las actividades de laboratorio propuestas para cursos de Química Inorgánica o de Ciencia de Materiales. Para desarrollar el trabajo experimental propuesto se sugiere una metodología basada en el constructivismo: la resolución de problema, denominada específicamente como estrategia de enseñanza basada en la investigación, en estilo abierto. Finalmente, se muestran el procedimiento detallado de la síntesis y la verificación de la intercalación del mineral mediante difracción de rayos-X.

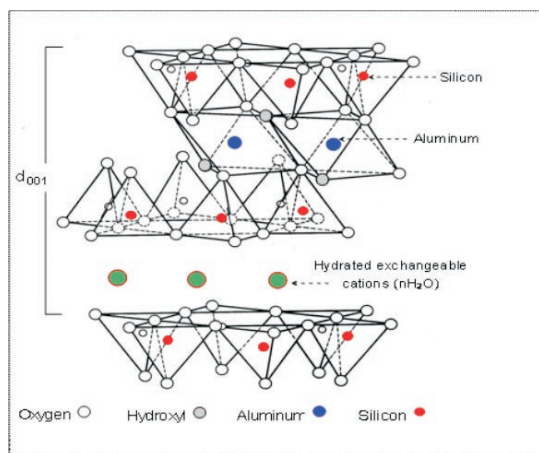
Palabras claves: Química inorgánica, resolución de problema, laboratorio basado en investigación, arcilla pilarizada.

Introduction

The clay minerals

Clay minerals are layered aluminosilicates materials built from the association of tetrahedral entities of silicates and octahedral sheets in which, an Al^{3+} or Mg^{2+} cation is surrounded by six hydroxyl groups or oxygen atoms, with possible isomorphous substitutions in the octahedral sheet and in the tetrahedral one (Moore and Reynolds 1997; Newman and Brown 1987). Among the clay minerals, smectites or montmorillonites (graphic 1) are present, which are characterized by a moderate interlayer charge fraction with good expansion capacity, which permits them to be swelled when they are immersed in aqueous media and modified by pillaring-intercalation with voluminous chemical species.

Graphic 1. Structure of a 2:1 clay mineral (type smectite).



On the other hand, clay minerals have enormous importance in industry (ceramic, paper, chemical, pharmaceutical and petrochemical industries) and in everyday life (tiles, bathroom accessories, cosmetic products, detergents, foot talc, etc.), but knowledge of these minerals is generally not taken into account in the curricular programs designed for Inorganic Chemistry in the Chemistry degree. However, The Clay Mineral Society recently emphasized the need to incorporate this knowledge in the curriculum as an introductory theme and they recommend harmonious integration of Learning Theory (Constructivist focus,

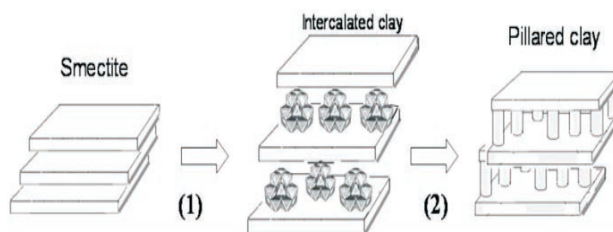
Learning Cycle and the Benchmarks for Scientific Literacy) with clay-science teaching (Rule 2002).

What are pillared clays?

The pillaring procedure is based on the introduction (by ion exchange) of an inorganic polyhydroxocationic species (for example, aluminium keggion ion: $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$) in the interlayer space (intercalation), which after being washed, dried and calcined yields the pillared material (Gil et al. 2000; Klopogge 1998). During calcination the metallic polyhydroxocation produces a nano-oxide (oxide nanoparticles) that props apart the layers and is strongly fixed to the clay surface. Such oxide is called a “pillar” and the final material is the “pillared clay” (graphic 2).

Graphic 2. Scheme of the pillaring-intercalation process with the aluminum polyhydroxocation (keggion):

- (1) Intercalation by ion exchange with polyhydroxocation,
- (2) formation of pillars by calcination.



The application fields of these materials are wide due to the possibility to intercalate different types of pillars, making them appropriate to specific processes of adsorption, molecular separation, or heterogeneous catalysis in a broad range of reactions (Centi and Perathoner 2008; Gil et al. 2000): hydrogenation-dehydrogenation, esterification, epoxidation, alkylation, isomerisation, and reactions of environmental impact such as the oxidation of organic pollutants in aqueous media and the oxidation of carbon monoxide or volatile organic compounds in the gas phase. However, the pillaring of clay minerals, an important and easy synthesis of inorganic materials, is not commonly implemented in the development of inorganic programs or related basic courses; for that reason in the present paper we attempt to give the basic orientations for this synthesis employing “inquiry-based learning” as a pedagogical strategy.

Pedagogical focusing

Laboratory projects by inquiry-based instruction

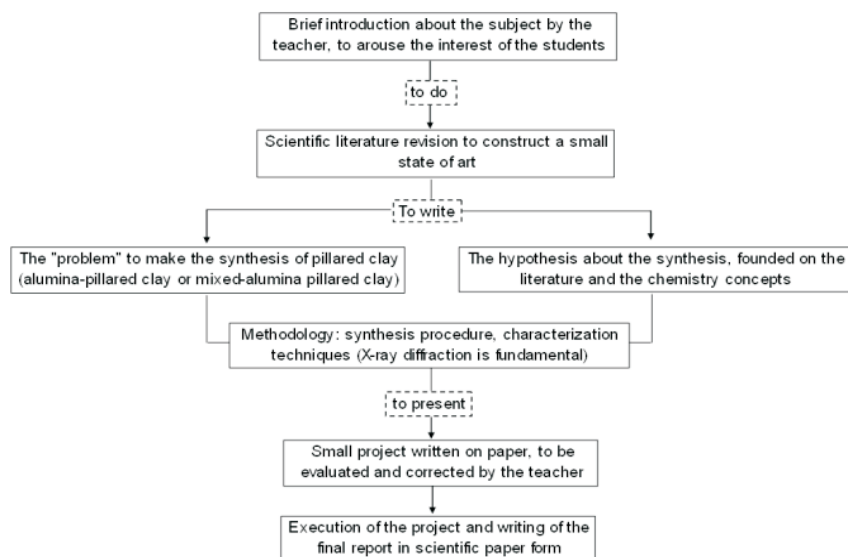
Several different work styles exist to teach sciences in the laboratory, but perhaps a cooperative construction of knowledge is better reached by developing mini-projects. In Science Education the general term project (or mini-project) is referred to the practical work in which the students employ several weeks (for example 4-5 weeks with laboratory sessions of 3-5 hours) to accomplish the proposed topic (Mc Donnell et al. 2008; Mohrig et al. 2007). On the other hand, *inquiry-based learning* strategy, is a teaching methodology founded in the *constructivism*, that involves a *problem solving* approach (Mohrig et al. 2007; Pozo and Gómez, 2001; Sanger, 2008) and represents one of the best methods to understand the *nature of science* (term used to describe the way that science is done and the way that scientific knowledge is constructed (Sanger, 2008)). Currently inquiry-based instruction constitutes a line of research in Science Education, in which it is proposed to develop a set of curricular contents through an activities series and “problematical situations” initiated on questions of interest to the students, which encourage them to reconstruct their own knowledge. In the context of inquiry-based learning, the *open-ended* instructional style suggests that the practical work can be developed by a laboratory-investigative approach. Questions raised in the course of projects with this experimental educational style represent a good approach to scientific work; they permit theoretical concepts to be related to some practical applications and help to transfer school knowledge to everyday contexts (Pozo and Gómez, 2001).

In the open-ended style of inquiry-based learning, similar to the scientific work, the student acts like a “researcher” (under activities oriented by the teacher) and must not have a lab-guideline (cookbook), but he should construct or adapt his own procedure using chemistry literature. The student must delimit the problem, construct hypotheses founded in scientific literature, design experiments, obtain coherent results, and show his ability to analyze results and situations. However, these aspects could not be easily reached at any educational level, but this can be an advanced stage of the implementation of this learning model in which, in the case of science students and particularly of chemistry, the learner requires some typical experimental competences to make, adjust, manipulate, and to correctly direct the chemistry experiment toward verification of the hypotheses. In this learning model the teacher acts as a director of research, who manages the work generating pertinent inquiries, giving coherent and opportune explanations, suggesting and facilitating the implementation of techniques and methods of work. In addition, the teacher discusses the results with the students and he stimulates the accomplishment of oral and written reports (seminaries, posters sessions and final reports in the scientific paper form).

Methodology and activity

In principle a representation of work is proposed in graphic 3, based on general recommendations for a guideline-program of activities inside the method of inquired-based learning (Pozo and Gómez, 2001).

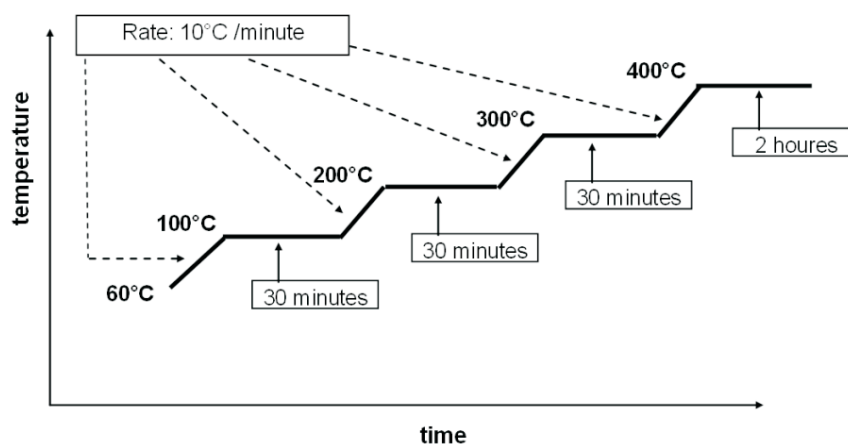
Graphic 3. Schematic representation of the main activities to carry out about the mini-project of synthesis of “pillared clays”.



Next, the results of synthesis of a smectite pillared with aluminum oxide oligomers (alumina-pillared clay) are presented. The starting material was a montmorillonite-type clay from Valle del Cauca (Colombia) and commercialized by Bentocol Company (Colombia), previously separated by sedimentation in aqueous suspension to obtain the $<2\mu\text{m}$ particle size fraction and then homoionized with a 1 N NaCl solution. To modify the clay an Al^{3+} polyhydroxocationic aqueous-solution (where keggin is the most abundant ion) was prepared from aluminum nitrate (Merck 95%), by slow addition (dropwise, $\approx 0.5\text{ mL/min}$) of a 0.2 M NaOH solution (from Merck 99%) on the Al^{3+} (0.2 M) solution under vigorous stirring at room temperature, maintaining an OH/Al molar ratio equal to 2.2. The final solution was aged for two hours at 60°C .

The pillaring of clay was carried out by ion-exchange of this material with the Al^{3+} polyhydroxocationic solution previously aged (pillaring solution), using a ratio of 20 miliequivalents of Al^{3+} for each gram of clay. Consequently, the pillaring solution was slowly added (dropwise and under stirring) to an aqueous suspension (2% p/v) of clay (hydrated for 24 hours before used). After adding, the mixture was stirred for 3 hours at room temperature. The resultant material (intercalated solid) was washed several times by redispersing and centrifugation in distilled water until nitrate-free. The solid was dried at 60°C and finally calcined at 400°C in a furnace, using static air atmosphere and a heating ramp (from 60 to 400°C , and then at 400°C the solid is calcined for 2 hours) (graphic 4). The final solid is the pillared clay.

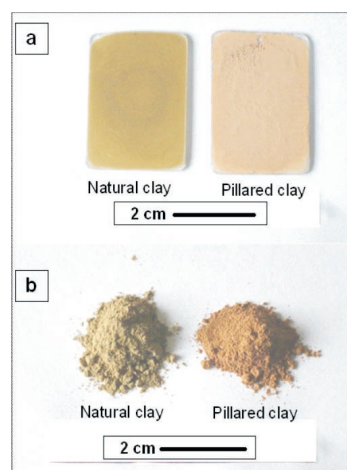
Graphic 4. Heating ramp designed for successful calcination of pillared clays.



Results

The natural clay and alumina-pillared clay were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using the oriented-film technique. Graphic 5a shows the oriented-films of the solids obtained by deposition of a few drops of an aqueous suspension of material on a glass slide, which finally is dried at room temperature and then at 60°C . Graphic 5b shows the physical appearance of natural clay and alumina-pillared clay after ground in mortar and passed through a sieve (ASTM # 60).

Graphic 5. Images of the (natural and pillared) clays. a) oriented films, b) powder.



The results of X-ray diffraction (graphic 6) show an increase of the basal spacing (d_{001}) indicating that the pillaring process was successful (for clay minerals d_{001} is the peak located at lowest 2θ angle). Shift of d_{001} toward higher values is the unique effective characterization that permits confirmation of the pillaring-intercalation of clay minerals. To determine d_{001} values it is necessary to use Bragg's equation:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equation 1})$$

where λ is the wavelength of diffractometer (in this case $\lambda=1.54056\text{\AA}$), d is the interplanar distance, θ is the diffraction angle, and $n=1$.

References

- Centi, G., Perathoner, S. (2008). Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Mater.* 107, 3-15.
- Gil, A., Gandía, L., Vicente, M. A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 42, 145-212.
- Klopprogge, J. T. (1998). Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *J. Porous Mater.* 5, 5-41.
- Mc Donnell, C., O'Connor, C., Seery, M. (2007). Developing practical chemistry skills by means of student-driven problem based learning mini-projects. *Chem. Educ. Res. Pract.* 8, 130-139.
- Mohrig, J. R., Hammond, C. N., Colby, D. A. (2007). On the successful use of Inquiry-Driven Experiments in the organic chemistry laboratory. *J. Chem. Educ.* 84, 992-998.
- Moore, D. M. & Reynolds, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York: Oxford University Press.
- Newman, A. C. D. & Brown, G. (1987). The Chemical Constitution of Clays. In A. C. D. Newman (Ed.), *Chemistry of Clay and Clay Minerals* (pp. 1-127). London: Mineralogical Society.
- Pozo, J. I. & Gómez, M. A. (2001). *Aprender y enseñar ciencia. Del conocimiento cotidiano al conocimiento científico*, ed. 3. Madrid (Spain): Morata.
- Rule, A.C. (2002). Learning Theory and National Standards applied to teaching clay science. In G. Stephen & A. C., Rule (Eds.), *Teaching clay science*. Workshop lectures, vol. 11 (pp. 1-20). Aurora (USA): The Clay Mineral Society.
- Sanger, M. J. (2008). How does Inquiry-Based Instruction affect teaching majors' views about the teaching and learning science? *J. Chem. Educ.* 85, 297-302.

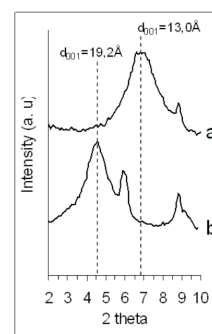
About the authors

José G. Carriazo

He is graduate in Chemistry, M. Sc.-Chemistry (Heterogeneous Catalysis) and Dr. Sc. (Solid State

Chemistry). Teacher of full time at the Chemistry Department (area of Inorganic Chemistry) of the National University of Colombia (Bogotá). He is

Graphic 6. Diffractograms of natural clay (a) and pillared clay (b)



Hazards

The students must check the technical-safety cart for every reactant to use. The furnace use and the accomplishment of heating ramp must be verified for the teacher. Additionally the X-ray diffraction analysis should be carried out by (or under inspection of) an expert-technical person.

author of several papers in international journals such as *Applied Surface Science*, *Applied Catalysis*, *Catalysis Today*, *Water Research*, *Applied Clay Science* and *Materials Characterization*. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria-Carrera 30 N°45-03, Bogotá (Colombia).
jcarriazog@unal.edu.co

Manuel Fredy Molina Caballero

He is graduate in Chemistry and M. Sc.-Chemistry from the National University of Colombia. He has investigated in the field of Heterogeneous Catalysis, and currently his researches are focusing to the chemistry teaching. His research contributions are related with the experimental work (lab activities) and the virtual teaching. At present, he is a teacher

of Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria-Carrera 30 N°45-03, Bogotá (Colombia).

Martha Janneth Saavedra Alemán

She is graduate in Chemistry, M. Sc.-Chemistry (National University of Colombia) and postgraduate in Public Management (ESAP). Currently she is a teacher in the Chemistry Undergraduate Program of the National Pedagogical University (Colombia). She has carried out contributions in journals such as *TED*, *Scientia et Technica*, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, and *Revista Educación Química Mexicana*. Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Universidad Pedagógica Nacional, Calle 72 N° 11-86. Bogotá (Colombia).

Los puntos de vista expresados en este artículo no reflejan necesariamente la opinión de la Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería.