

Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización.

J.M. BENITO, A. CONESA, M.A. RODRÍGUEZ

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28049 Cantoblanco, Madrid

Esta revisión resume los últimos avances en tecnología de membranas cerámicas. En los últimos años estas membranas y sus módulos vienen compitiendo con las membranas orgánicas en muchas aplicaciones debido a que muestran una alta estabilidad térmica y química, un largo periodo de funcionamiento y una gran facilidad para ser limpiadas. Uno de los métodos usados para su obtención es el proceso sol-gel, el cual es considerado uno de los mejores para la síntesis de membranas cerámicas debido a su facilidad para conseguir membranas delgadas de tamaños de poro nanométrico y con estrechas distribuciones de tamaño de poro. Métodos de caracterización tales como medidas de permeabilidad, punto burbuja, adsorción-desorción de N_2 , porosimetría de Hg y microscopía permiten conocer la estructura de la membrana.

Palabras clave: Membranas, cerámica, obtención, caracterización, sol-gel.

Ceramic membranes. Types, preparation methods and characterization

The following review summarizes the last advances in technology of ceramic membrane. In the last years these membranes and their modules compete with organic membranes in many applications due to their high thermal and chemical stability, long life and good defouling properties. The sol-gel process is considered one of the best methods for ceramic membranes synthesis, because of its ability to make thin membrane top layers of nanoscale pore diameter, with narrow pore size distribution. Characterization methods such as gas permeation, bubble point test, N_2 adsorption-desorption, Hg penetration and microscopy allow to know the structure of the membrane.

Key words: Membranes, ceramic, preparation, characterization, sol-gel.

1. INTRODUCCIÓN

Se denomina membranas a las barreras delgadas entre dos fases, a través de las cuales, bajo la acción de una fuerza (normalmente una diferencia de presión o de concentración), tiene lugar un transporte. Los procesos capilares, fenómenos de adsorción y la carga superficial de estas membranas juegan un papel importante en las retenciones y separaciones. Estos dispositivos se introdujeron en procesos de separación hace más de 40 años y desde entonces han experimentado grandes avances.

Los procesos de separación en membranas se clasifican en varios tipos: filtración (diámetros de poro de más de 10^4 nm), microfiltración (entre 10^2 y 10^4 nm), ultrafiltración (entre 1 y 10^2 nm) y ósmosis inversa (con diámetros de poro menores de 1nm)(1).

Los requisitos que debe cumplir una membrana son una alta permeabilidad y selectividad, resistencia mecánica adecuada, estabilidad química y térmica en las condiciones de trabajo, baja velocidad de obstrucción, un largo y fiable funcionamiento y una relación coste/producción mejor que otros procesos de separación(2).

Teniendo en cuenta estas necesidades, se puede comprobar, que al comparar por ejemplo las membranas poliméricas con las inorgánicas, las primeras cumplen con la mayoría de las mismas, por lo que no es de extrañar, que el comercio mundial de membranas lo domine actualmente las poliméricas. Sin embargo, se está empleando un gran esfuerzo en el desarrollo de las membranas inorgánicas, a fin de solventar los problemas

que presentan las poliméricas en algunas condiciones de trabajo. Estas aplicaciones especiales de las membranas inorgánicas se encuentran en separaciones a altas temperaturas, en condiciones de trabajo donde se empleen grandes esfuerzos mecánicos, separaciones en medios agresivos, medios donde exista peligro de ataque de microorganismos, etc(3),(4). Aunque por supuesto, presentan también algunas limitaciones: fragilidad frente a esfuerzos de tracción (sobre todo en soportes), delaminación, no poseer la resistencia necesaria a la hora de realizar su mecanizado y sus altos costes de obtención(5).

Los productos denominados membranas inorgánicas, actualmente se consideran únicamente como tamices moleculares (es decir separan por tamaños), pero esta es una visión muy reducida de lo que en verdad son. Una definición más precisa sería aquella que los define como materiales asimétricos y porosos formados por un soporte macroporoso seguido de una o varias capas delgadas sucesivas depositadas sobre él(6). Esta descripción es más exacta y es la que muchos autores aceptan, pero dejaría fuera a un bloque importante como es el de las membranas densas. Así, las membranas inorgánicas se pueden dividir en dos grupos: membranas densas (que pueden ser de metales, híbridas inorgánicas-orgánicas o de óxidos mixtos)(7) y membranas porosas.

La clasificación del tamaño de poro recomendado por la IUPAC es la siguiente(6): macroporos $\phi > 50$ nm, mesoporos $2 \text{ nm} < \phi < 50$ nm y microporos $\phi < 2$ nm, aunque existen muchos autores que prefieren utilizar el término de nanoporos

para diámetros menores de 10 nm y así poder diferenciar entre poros de tamaño micrométrico y nanométrico.

Así mismo las membranas porosas se pueden clasificar, atendiendo a los materiales que las forman, en(5): cerámicas, metálicas, de carbono, vítreas y zeolíticas.

La tabla I resume el mercado mundial de membranas inorgánicas. Los valores del año 2002 son predicciones, hechas a partir de los años anteriores.

TABLA I MERCADO MUNDIAL DE MEMBRANAS INORGÁNICAS (MILLONES \$ USA)(5).

Tipo	1992	1996	1997	2002	% crecimiento esperado 1997-2002
Cerámicas	15	44	51	104	15
Metálicas	13	39	43	68	10
Compuestas de carbono	4	6	6	8	6
Vítreas	1	1	1	1	0
Otras (zeolíticas)	0	1	1	1	0
Total	33	91	102	182	12

Como se puede observar las membranas cerámicas son las que han provocado el empuje en el mercado de las membranas inorgánicas en los últimos años. Esto se debe sobre todo a sus aplicaciones en entornos químicamente agresivos, a altas temperaturas y presiones y también el precio de fabricación, que aunque es más alto que las membranas poliméricas, resulta económico para su uso durante periodos de tiempo largos(3).

También es de destacar el crecimiento que han experimentado las membranas metálicas, sobre todo las de acero inoxidable. La durabilidad, la facilidad para limpiarlas y la regeneración son las principales características de este material, sin embargo aún no se ha introducido por completo en el mundo de las membranas(5).

La aparición de las membranas compuestas de fibras de carbono (CFCC), también ha contribuido a incrementar este impulso de las membranas inorgánicas. Estas compiten con las anteriores en separaciones en medios agresivos(5).

El desarrollo de las membranas cerámicas ha provocado una disminución en el estudio y desarrollo de otro tipo de membranas, como son las vítreas. Se pueden encontrar algunas aplicaciones de ellas, como son separaciones de gases y separaciones de emulsiones de aceite(8), sin embargo su fragilidad no las hace aptas para cualquier medio.

Se está empleando mucho esfuerzo, desde hace años, en el desarrollo de membranas zeolíticas con diámetros de poro de dimensiones moleculares, sobre todo en aplicaciones de separación de gases(9).

Este artículo se centra en membranas cerámicas, dando una visión general de su funcionamiento, estructura y materiales de los que se obtienen.

2.CONFIGURACIONES

Actualmente, las membranas cerámicas se comercializan en distintas configuraciones. Así, existen dos grupos bien diferenciados: con forma de disco plano y con forma tubular, siendo esta última la que domina absolutamente el campo. Los monolitos multicanal y entre ellos las estructuras de nido de abeja (honeycomb) se consideran una variación tubular; así como también las fibras huecas, que son básicamente tubos ligados y capilares(5).

La causa de la aparición de los monolitos multicanal se produjo debido a la competencia que existe en el mercado mundial de membranas entre membranas cerámicas y poliméricas. Las membranas poliméricas se pueden obtener hoy en día con una alta relación superficie/volumen. Teniendo en cuenta esto, todos los esfuerzos se centraron en conseguir un aumento de esta relación en membranas cerámicas. Estas investigaciones dieron lugar a la aparición de los monolitos multicanal y más tarde las estructuras de nido de abeja(10).

2.1. Membranas con forma de disco plano

En vista de la necesidad que tienen las membranas actuales de poseer un área superficial filtrante lo mayor posible, el uso de la configuración de disco plano ha disminuido en favor de las tubulares, sin embargo su utilización está bastante generalizada y existen muchas membranas cerámicas que se comercializan con esta forma. Ejemplo de esto son los discos Anodisc(5), comercializados por Whatman, que consisten en discos de alúmina utilizados para procesos de microfiltración como pueden ser la separación de emulsiones de aceite en agua, en donde se utilizan estructuras asimétricas que tienen un soporte de 0.2 μm de tamaño de poro(11). También los microfiltros fabricados por Osmonics que son utilizados comúnmente para aplicaciones médicas(5). Una muestra de las aplicaciones del material cerámico como elemento idóneo para la obtención de filtros lo podemos observar en los discos de Kerafil, los cuales son capaces de operar a temperaturas superiores a 800°C y presiones de hasta 1MPa(5).

2.2. Membranas con forma tubular

A parte de poseer un área superficial mayor que las anteriormente citadas, el incremento del mercado de esta configuración también se ha debido a que ofrecen un buen compromiso entre resistencia a la presión y adaptabilidad a procesos continuos de flujo transversal (crossflow). En la actualidad, en procesos continuos se prefiere trabajar en régimen de flujo transversal en lugar de frontal con el fin de evitar posibles obstrucciones de los poros de la membrana(10). En la primera generación de membranas cerámicas tubulares, los principales problemas estaban en que requerían una alta energía para bombear un fluido a su través y que poseían una baja relación superficie/volumen. Estos problemas fueron en parte subsanados gracias a la segunda generación que ha aparecido en los últimos años, la cual presenta una estructura monolítica con relaciones más altas superficie/volumen, manteniendo las propiedades intrínsecas de estas membranas (10). Actualmente se está poniendo mucho esfuerzo y dinero en el desarrollo de estos materiales, y se han realizado estudios donde se utilizan esta configuración para distintas aplicaciones, como por ejemplo el uso de configuraciones tubulares multicapa para separación de gases, donde hay una reducción progresiva del tamaño del poro, desde la capa filtrante hasta el soporte y se pueden utilizar tanto para la recuperación de hidrógeno(12), como para la separación de mezclas de gases de CO_2 y CH_4 (13). Dentro de las fibras huecas, se están obteniendo interesantes membranas, como las obtenidas por TNO con una relación superficie/volumen de más de 1000m²/m³(14). En reactores catalíticos la configuración predominante es la tubular (estructuras

abiertas, cerradas, fibras huecas, monolitos multicanal) aunque aún se utiliza la forma de disco plano(15); también existen aplicaciones en separaciones líquidas y de emulsiones(16) y en la industria alimentaria(17).

En los últimos años están apareciendo algunos estudios de sistemas con estructuras de nido de abeja, en los cuales se puede observar que todavía queda mucho por avanzar en obtención y desarrollo. C. Agrafiotis et al(18) emplea soportes de cordierita y deposita sobre ellos capas de γ -alúmina producidas por procesos sol-gel.

En la fig. 1 se puede observar un sistema multicanal que trabaja en un régimen transversal. De este tipo son las membranas Membralox de U.S. Filter/CMP, las cuales tiene una capa filtrante en el lado interno de cada canal(5).

Las configuraciones multicanal, se comercializan en módulos montados en paralelo, para conseguir así una mayor superficie y una eficiencia de filtración mayor.

Otros sistemas de este tipo que se comercializan son por ejemplo los Celtex Filter que pertenecen a Corning, y consisten en sistemas multicanal de cordierita-mullita. Ceramem comercializa membranas con estructuras de nido de abeja. Éstas poseen soportes de cordierita y los canales internos son de 1,8 mm(10).

3. FUNCIONAMIENTO Y PROCESOS

3.1. Mecanismos de separación

Los procesos de separación a través de membrana se pueden clasificar según el tipo de membrana usada (microfiltración, ultrafiltración...). Otra forma común de clasificar los procesos de membrana es según la fuerza conductora que se aplica, por ejemplo para una permeación de gas se aplica un gradiente de presión, para una diálisis, un gradiente de concentración, para una pervaporación, un gradiente de presión de vapor.

En procesos de microfiltración, el flujo viscoso (flujo de Poiseuille) tiene lugar bajo la influencia de un gradiente de presión. A la hora de atravesar la membrana, las moléculas chocan unas con otras, y ejercen una fuerza de rozamiento entre ellas. Como consecuencia todas las moléculas pasan a través de los poros con una velocidad media de penetración independiente de su tamaño, forma y masa. Por lo tanto el transporte a través de membranas microporosas es no selectivo cuando tenemos sustancias con tamaños moleculares. A tamaños de poro de varios nanómetros, moléculas grandes, como polímeros, pueden ser retenidos de una solución; el proceso es llamado entonces ultrafiltración. La separación también tiene lugar por impedimento estérico a la entrada del poro y por la resistencia de rozamiento dentro de los poros; ambos efectos aumentan al aumentar la relación diámetro molecular/diámetro de poro(19).

La difusión Knudsen participa en los procesos de separación. Ésta se produce cuando los diámetros de poro son más pequeños que el camino libre recorrido por las moléculas. Aunque la selectividad que nos puede dar este fenómeno es baja, tiene al menos una aplicación interesante en los procesos de deshidrogenación, en donde se usan membranas cerámicas. P.A. Ferry et al(20) hace uso de este fenómeno para deshidrogenaciones de ciclohexano mediante membranas cerámicas con capas delgadas de hierro (III) soportadas en óxido de sílice.

Para tamaños de poro de alrededor de 3 nm, el área su-

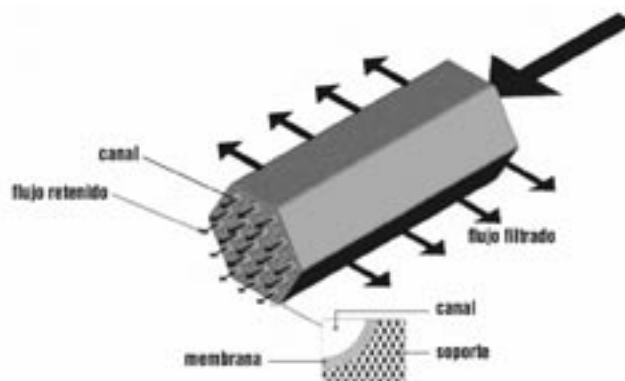


Fig.1 Esquema del funcionamiento de una membrana multicanal Membralox.

perficial de los poros es tan grande con respecto al volumen de los poros, que el tiempo de residencia de una molécula en la pared del poro se hace importante(12). Entonces, parte del transporte se hace a lo largo de la superficie del poro. Este proceso se conoce como difusión superficial. Una aplicación de tal fenómeno en procesos de separación, es la concentración de emulsiones de aceite en agua por membranas cerámicas. La sobrepresión se mantiene dependiendo de la presión capilar, por lo tanto sólo agua puede atravesar la membrana y se retienen las emulsiones.

Otro fenómeno de separación es la condensación capilar(21), y se produce por la condensación preferencial en los poros de un componente que tiene más actividad o que está en mayor concentración con respecto a otro. El componente condensado en los poros es evaporado a vacío. Este fenómeno se puede aprovechar por ejemplo para recuperar disolventes orgánicos volátiles del aire mediante membranas de γ - Al_2O_3 modificadas con La_2O_3 y poder separar así mezclas de nitrógeno-acetona que son emanaciones tóxicas de algunas industrias(22).

3.2. Modelos de separación

3.2.1. SEPARACIÓN LÍQUIDA

El principal propósito de una ecuación de transporte a través de membranas es la predicción real del comportamiento de la membrana. En principio, las teorías que pueden explicar los fenómenos de transporte en estado líquido se pueden agrupar en 3 categorías:

- Termodinámica de los procesos irreversibles.
- Teoría del flujo preferencial mediante absorción capilar.
- Modelo de la solución-difusión.

3.2.1.1. Modelo de la termodinámica de los procesos irreversibles

En este primer modelo, la membrana se trata como una "caja negra", separando el sistema en dos fases. Este procedimiento es útil, especialmente cuando la estructura de la membrana no se conoce y el mecanismo de transporte dentro de ella no es enteramente comprendido. Con esto se crea la hipótesis de que el sistema se divide en subsistemas, en los cuales existe un equilibrio, y por tanto se puede describir por pará-

metros termodinámicos. Así, al menos localmente, el sistema no debería estar muy lejos del equilibrio; esto podría ser correcto para procesos donde haya un bajo transporte. Keden y Katchalsky(23) fueron los primeros en desarrollar ecuaciones basadas en esta teoría y aplicables a membranas. Obtuvieron para soluciones acuosas no electrolíticas de un único soluto y a temperatura constante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} J_V &= L_V (\Delta P - \sigma \Delta \pi_w) \\ J_s &= C_{s,av} (1 - \sigma) J_V + C_{s,av} \omega \Delta \pi_w \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde J_V es el volumen de flujo total, L_V el coeficiente de filtración, ΔP la presión transmembra, σ el coeficiente de acoplamiento, $\Delta \pi_w$ la diferencia de presión osmótica a través de la membrana, J_s es el volumen molar de soluto, $C_{s,av} = \Delta C_s / \Delta \ln C_s$ es la media logarítmica de las concentraciones del soluto a través de la membrana, y ω es la permeabilidad del soluto a un volumen de flujo cero.

En estas ecuaciones, los coeficientes relacionados con el sistema deben ser determinados experimentalmente y dependen de la concentración y composición. Como consecuencia es problemático encontrar correlaciones empíricas para la predicción de dichos coeficientes(19).

3.2.1.2. Teoría del flujo preferencial mediante absorción capilar

Esta teoría, propuesta por Sourirajan(24) parte de varias premisas:

- La separación en base a tamaños moleculares se lleva a cabo por ósmosis inversa.
- Las membranas son preferentemente mojadas por el disolvente formando así una película adsorbida que impide al soluto introducirse en la membrana.
- La membrana debe ser altamente porosa y heterogénea.

Teniendo en cuenta esto, el mecanismo de separación está parcialmente gobernado por fenómenos superficiales y parcialmente por transporte del fluido bajo presión a través de la membrana. Por lo tanto, el disolvente adsorbido se verá presionado a través de los poros.

Sourirajan concluye que existe un tamaño de poro crítico que produce la retención óptima del soluto y la permeabilidad del fluido, el cual sería 2 veces el espesor de la capa adsorbida.

Así por ejemplo, para un soluto, este modelo contendría 4 parámetros: permeabilidad del disolvente puro, el parámetro del transporte de soluto, concentración del soluto sobre la superficie de membrana que está en contacto con el flujo de alimentación, y el coeficiente de transferencia de masa del soluto (el cual contiene el espesor de la capa adsorbida de agua). En la práctica los dos últimos parámetros deben ser determinados empíricamente y dependen de las propiedades de la membrana y de las condiciones de trabajo. Otra objeción a este modelo es la hipótesis de la presencia de poros de tamaño molecular en la membrana, a través de los cuales tiene lugar el transporte de soluto vía flujo viscoso(19).

3.2.1.3 Modelo de solución-difusión

Según el modelo de solución-difusión, desarrollado por Lonsdale et al(25) cada permeado se disuelve en el material de membrana y pasa por difusión en respuesta al gradiente

existente en el potencial químico. Las ecuaciones de flujo de disolvente y de soluto de Lonsdale son respectivamente:

$$J_w = K_w (\Delta P - \Delta \pi_w) / l \quad (3.2)$$

$$J_s = D_s k_s \frac{(C_R - C_P)}{l} \quad (3.3)$$

donde J_w es el flujo de disolvente, $K_w = D_w C_w V_w / RT$ es la permeabilidad del disolvente, D_w y D_s son las difusividades del disolvente y el soluto en la membrana respectivamente, C_w la concentración del disolvente en la membrana, V_w el volumen molar parcial del disolvente, R la constante de los gases, T la temperatura, l el espesor de la membrana, k_s coeficiente de distribución del soluto, C_R y C_P son las concentraciones del soluto en el lado del flujo retenido y en el lado del permeado respectivamente.

Según la ecuación 3.3 el flujo de soluto es independiente de la presión aplicada, mientras que el flujo del disolvente aumenta proporcionalmente con ella, por tanto la selectividad se incrementa con la presión, lo cual se ha comprobado experimentalmente.

El problema que presenta el modelo de solución-difusión reside en la obtención de las ecuaciones, ya que se han obtenido de transportes no acoplados y por tanto son incapaces de predecir efectos mutuos o simultáneos de varios permeados.

Normalmente se observa también, que el flujo de soluto aumenta con la presión y esto se atribuye a pequeñas imperfecciones en las membranas, lo que provoca un flujo Poiseuille no selectivo de la fase concentrada a través de la membrana, conocido como flujo de convección. Así, se ha extendido este modelo para explicar el posible efecto de la convección (que ha sido ignorado en los anteriores), obteniéndose un aumento del número de parámetros y disminuyendo a su vez la capacidad predictiva del modelo(19).

Otros modelos, como los de flujo viscoso(19) han descrito el flujo por convección pero se obtienen parámetros que es preciso determinar experimentalmente y muestran dependencia con la concentración y la presión transmembra.

3.2.2 SEPARACIÓN GASEOSA

Las ecuaciones comúnmente usadas se basan en el modelo de solución-difusión, en el cual la solubilidad del gas en el material de membrana se expresa por el modelo de absorción bimodal y la velocidad de difusión por la ley de Fick(19)(26).

3.3. Procesos de membrana

3.3.1. POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN

Una vez que comienza un proceso de separación con membrana, aparece siempre un gradiente de concentración cerca de la superficie de la membrana, debido al aumento de la cantidad de productos retenidos(10). Éste fenómeno es conocido como polarización por concentración y se hace más significativo al aumentar la corriente de flujo que atraviesa la membrana. Este efecto reduce la permeabilidad de la membrana y provoca que las separaciones sean menos selectivas(19).

3.3.2. OBSTRUCCIONES

Cuando en un proceso de separación a través de membrana se retiene cualquier tipo de sustancia, se observa al principio una disminución rápida del flujo. Con el tiempo alcanza un nivel mucho más bajo, llegando a una mayor retención. Esta situación corresponde a un fenómeno de obstrucción de la membrana. Se debe hacer una distinción entre este tipo de obstrucciones y la polarización por concentración. Ésta última, como ya se ha indicado, es el desarrollo de un gradiente de concentración que crean los compuestos retenidos cerca de la membrana y depende de las condiciones hidrodinámicas y es independiente de las propiedades físicas de la membrana. Y la obstrucción corresponde a la deposición de material en la membrana y conduce a un cambio en el comportamiento de la membrana. La obstrucción es el acoplamiento del material depositado con la membrana a través de un paso intermedio que es la polarización por concentración.

Se pueden producir fenómenos de obstrucción, que interfieran en el funcionamiento de la membrana, en dos situaciones diferentes. La primera es en el proceso de separación en sí mismo y la segunda, mucho menos estudiada, pero de la misma naturaleza y con efectos análogos, concierne a la preparación de la membrana y a las posibles interacciones entre las capas depositadas(10).

No existe una solución real para este problema. Unas condiciones de trabajo adecuadas, aplicación de golpes de presión a contracorriente y establecer unos flujos de corriente razonables pueden servir de ayuda. También se utilizan limpiezas con ácidos y con bases, siempre que estos agentes no ataquen a la membrana, como se ha visto que ocurre en membranas de óxido de titanio(27).

Parece ser que el método del pulso de presión a contracorriente (backpulse) es el que mejores resultados puede ofrecer. Dentro de este término, existen otros parámetros que lo definen(28):

- La duración del pulso se define como el tiempo en el que el sistema de filtración opera bajo una presión transmembrana negativa.

- La amplitud del pulso se define como el valor de presión transmembrana máximo que se alcanza durante el pulso.

- El intervalo de pulso, como el tiempo que transcurre entre 2 pulsos consecutivos.

Se han realizado estudios sobre los efectos ventajosos del pulso a contracorriente a la hora de desbloquear las membranas. R. Sondhi et al(29) han demostrado que los experimentos llevados a cabo con este método para desobstruir membranas cerámicas utilizadas para suspensiones de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, recuperan en caudal del flujo en un 100%.

Hay que tener en cuenta cuando se va utilizar este método, que a mayor diámetro de poro, la efectividad es mayor, y que el flujo permeado también aumenta con el aumento de la velocidad del flujo transversal y con la presión transmembrana, en presencia de pulsos de presión a contracorriente(28). Debido a todo esto hay que optimizar la amplitud, frecuencia y duración del pulso para conseguir una limpieza efectiva y un buen funcionamiento de la membrana.

No en todos los sistemas da buenos resultados este método. Se ha visto que no es efectivo para mantener un flujo constante, cuando se usan membranas con tamaño de poro cercano al tamaño de los agregados de partículas que pueden existir en un fluido(30).

4. MÉTODOS DE OBTENCIÓN

La estructura típica de una membrana porosa cerámica corresponde a un sistema multicapa (Fig.2). Estos sistemas son estructuras asimétricas que constan, entre otras partes, de un soporte poroso, que suele obtenerse por extrusión, prensado o colaje. Este soporte posee el tamaño de poro más grande de la estructura (normalmente mayor de $1 \mu\text{m}$), espesores del orden de milímetros y su única función es la de dar resistencia mecánica al conjunto. Sobre este soporte se suele depositar una capa intermedia (con un tamaño de poro menor que el del soporte), cuyas misiones son las de impedir la infiltración de la última capa en el soporte, minimizar la rugosidad superficial y los defectos inherentes del soporte y proporcionar así una superficie lisa y sin defectos para una buena deposición de la última capa. Los métodos más comunes de deposición de capas son la inmersión y el colaje. Por último, se deposita la membrana propiamente dicha. En esta capa existe la necesidad de controlar exhaustivamente el tamaño de poro, porque él va a determinar lo que va a atravesar la membrana y lo que se va a retener.

En la tabla II se resumen los procesos de preparación que existen para membranas cerámicas(32).

TABLA II PROCESOS DE OBTENCIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS(31)

Proceso	Material	Diámetro de poro
Sinterización de polvos	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , TiO_2	$\approx 100 \text{ nm}$
Sol-gel	SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , TiO_2	1-50 nm
Deposición química en fase vapor	SiO_2	$< 1 \text{ nm}$
Tratamiento hidrotermal	Zeolita	$< 1 \text{ nm}$
Oxidación anódica	Al_2O_3 (amorfa)	$\approx 10 \text{ nm}$
Lixiviación	SiO_2	$\approx 4 \text{ nm}$

En los métodos donde se utiliza la sinterización de polvos para obtener membranas, polvos de partida con diámetros de partícula de varias micras, se pueden transformar en membranas de distintas configuraciones mediante extrusión, colaje o colaje en cinta. Existe un límite mínimo en el diámetro de los polvos iniciales, por debajo del cual es difícil obtener y procesar partículas. Este tamaño es de varios nanómetros y provoca que el tamaño de poro mínimo que se puede conseguir sea de aproximadamente 0.1 micras. Esto hace que mediante este

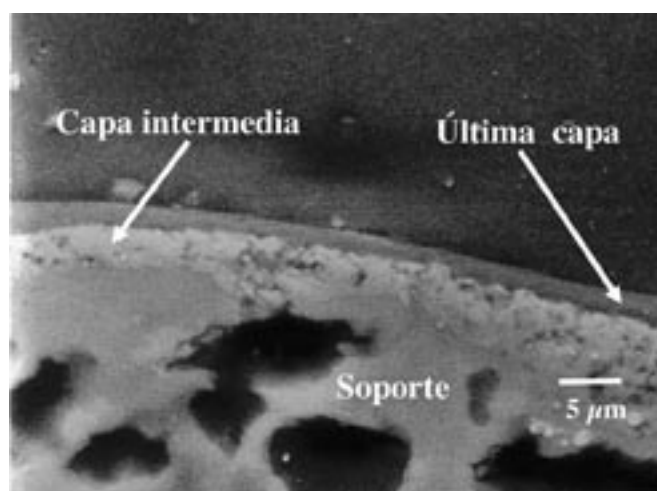


Fig.2 Fotografía de microscopía electrónica de barrido de la sección de una membrana cerámica típica de geometría tubular(31).

método, las membranas obtenidas se destinan a soportes, en los cuales se depositarán otra capas.

A partir de procesos sol-gel se pueden obtener membranas porosas de muchos tipos de óxidos metálicos. Estas membranas se depositan sobre otras con tamaño de poro superior y posteriormente se dejan gelificar y secar. Los tamaños de poro que se obtienen se pueden controlar por el tamaño de las partículas que forman el sol y por la temperatura de cocción. Mediante este método se pueden conseguir tamaños de poro de varios nanómetros.

En la técnica de deposición química en fase vapor se pone en contacto una membrana cerámica con agentes en fase vapor(6). Éstos llenan los poros de la membrana y reaccionan para formar un sólido que provoca la parcial o total obstrucción del poro. En ambos casos es necesario modificar posteriormente el tamaño del poro para minimizar la resistencia de la membrana al paso de un flujo. Este paso se puede evitar consiguiendo que esta técnica se lleve a cabo en condiciones donde la velocidad del paso vapor-sólido sea mucho más rápida que de la velocidad de difusión del vapor en los poros(33). La deposición química en fase vapor de alcóxidos de metales tales como el tetraetoxisilano, ha sido llevada a cabo para preparar membranas microporosas utilizadas generalmente para la separación de hidrógeno(32).

Las membranas zeolíticas se preparan por crecimiento hidrotérmico. El tamaño de poro de estas membranas se determina básicamente por los tamaños de los poros cristalinos y se pueden obtener menores que 1 nm(34)(6).

4.1. Procesamiento de polvos vía cerámica tradicional

Esta técnica se utiliza principalmente para la obtención de soportes, y consiste en la adecuación de los polvos cerámicos seguida de un proceso de conformado o deposición, secado y sinterización.

Los factores que determinan la estructura final del producto son el tamaño de grano y los aditivos añadidos. Los tipos de aditivos que se utilizan, se pueden clasificar según la función que desempeñan en:

- Defloculantes, que evitan la formación de aglomerados y estabilizan la suspensión.
- Plastificantes, los cuales aumentan la capacidad de deformación de los materiales después de su conformado.
- Ligantes, confieren resistencia mecánica al material en verde.
- Lubricantes, favorecen el deslizamiento entre partículas (muy importante en el caso de la extrusión).

Hay 3 técnicas principales para conformar membranas a partir de polvos cerámicos: extrusión, prensado y procesamiento coloidal.

4.1.1. EXTRUSIÓN

En la extrusión, mediante la aplicación de un esfuerzo, se hace pasar una pasta cerámica por una boquilla. El transporte de la masa se produce en contra de las fuerzas de rozamiento internas (entre las partículas y la pared) y en contra de las fuerzas de rozamiento con las paredes de la boquilla(35).

Antes de hablar de extrusión, es necesario comentar prime-

ro algo de pastas cerámicas, ya que si se quieren lograr resultados de uniformidad en la pieza final ha de lograrse primero una cierta homogeneidad en el material a extruir, es decir en la pasta cerámica. Así, los tres aspectos fundamentales que se deben tener en cuenta para lograr unas condiciones de extrusión idóneas, son la naturaleza del material, tamaño de partícula y contenido de agua(36).

En la obtención de pastas juega un papel muy importante el material que se desea extruir, ya que su plasticidad intrínseca a su estructura cristalina nos condicionará el empleo o no de aditivos plastificantes. El tamaño de partícula elegido condicionará la presión que se debe utilizar en la extrusión y la densidad del material obtenido. Disminuyendo el tamaño de partícula, se puede disminuir la presión y se puede conseguir un aumento en la velocidad de sinterización, pero se incrementa la tendencia a que se aglomeren los polvos(37). Los valores de límite líquido (la cantidad de agua que posee una pasta en el momento en que pierde la fluidez de un líquido denso) y límite plástico (cantidad de agua en el momento en que pierde la plasticidad y deja de ser moldeable(35)) de la pasta, proporcionarán los porcentajes de agua de la pasta entre los cuales nos deberemos de mover para lograr una buena extrusión del material y una consistencia adecuada de la pieza al salir por la boquilla de la extrusora.

Existen modelos en los que se puede estimar la presión requerida para extruir una pasta formada con una fase líquida. El más conocido es el modelo de Benbow-Bridgwater(37)(38)(39), por el cual se puede determinar la presión necesaria, P , para extruir pastas formadas por partículas rígidas con líquidos de baja viscosidad a través de boquillas circulares con un ángulo de entrada a la boquilla de 90°:

$$P = 2\sigma \ln(D_o / D) + 4(\tau + \beta V)(L / D) \quad (4.1)$$

donde D es el diámetro de la boquilla, D_o es el diámetro del cuerpo de la extrusora, L es la longitud de la boquilla, V es la velocidad de salida de la pieza extraída, σ , τ y β son constantes del material.

Este modelo ha sido utilizado para determinar las condiciones adecuadas de extrusión de estructuras de nido de abeja a partir de pastas cerámicas de cordierita. Se ha comprobado que adiciones de polietilenglicol y glicerina disminuyen la presión a la entrada de la boquilla gracias a sus propiedades plastificantes(40).

4.1.2. PRENSADO

En el prensado, a diferencia de la extrusión (en donde las partículas están rodeadas por una película de agua), las fuerzas de rozamiento internas son más elevadas, ya que aquí las partículas rozan unas con otras, por lo que la energía necesaria para conformar la pieza es bastante mayor.

Vercauteren et al(41) utilizan prensado uniaxial para formar soportes macroporosos de alúmina con forma de disco plano. Utilizan 2 rutas distintas para obtenerlos. En la ruta convencional, se utilizan polvos de Al_2O_3 con productos orgánicos que actúan de lubricante durante el prensado. En la ruta RBAO (reaction bonded aluminium oxide) se parte de polvos de alúmina con partículas finas de aluminio. En ambos métodos se realiza un prensado uniaxial entre 30 y 40 MPa y posteriormente un prensado isostático en frío a 65 MPa. Se cal-

cinan las muestras para la eliminación de materia orgánica en ambas rutas y en la ruta RBAO también se hace una oxidación a 1100°C para que las partículas de Al pasen a Al_2O_3 . Y por último se sinteriza el material.

4.1.3. PROCESAMIENTO COLOIDAL

Utilizando esta técnica no sólo se pueden obtener soportes macroporosos, también capas intermedias y capas finales. Se mejora la adherencia de estas capas, permitiendo que se infiltre una pequeña parte de la suspensión en los poros del material que se desea recubrir, por lo que hay que tener en cuenta los tamaños de poro del material que se va a recubrir y el tamaño de partícula de la suspensión.

Es muy común a la hora de preparar una suspensión la aparición de aglomerados que posteriormente a la deposición pueden inducir la aparición de defectos. Normalmente se utiliza ultrasonidos para disgregar la suspensión, pero una buena mezcla y una buena dispersión de los polvos iniciales es fundamental para la preparación de suspensiones con tamaño de partícula submicrométrico y así evitar la aparición de estos aglomerados.

Para la preparación de capas a partir de suspensiones con tamaños de poro en el rango de 100-300 nm, se usan polielectrolitos como defloculantes y polímeros no cargados para controlar la reología de la suspensión y como relajante de tensiones durante el secado(42). Siempre hay que prestar atención a los polímeros añadidos porque pueden interferir en la formación de poros, aunque a veces eso es lo que se busca y se utilizan como modelos para controlar el tamaño de poro(13).

El estudio de la reología de suspensiones es fundamental en procesos de deposición. Una suspensión más o menos viscosa puede variar el espesor de la capa depositada, así como también la aparición de grietas. Shi-Hee Lee et al(43) a partir de suspensiones de Al_2O_3 de distintas concentraciones y de distintos tiempos de mojado, ha estudiado la variación del espesor de la capa depositada sobre un soporte de alúmina (Fig.3). Estos autores han visto que para un contenido en sólidos del 10% se producen microgrietas en todos los tiempos de inmersión ensayados. Con un 20% no se observan grietas y aparece una estructura homogénea. Con un 30% no aparecen grietas, pero los espesores de la capa depositada están entre 50 y 60 μm , lo que produce una pérdida grande de permeabilidad. Así las condiciones óptimas serían un 20% de concentración de sólidos, 20 segundos de inmersión y tendría un espesor entre 30 y 35 μm para ese caso concreto.

Otros estudios muestran que la velocidad de retirada de la muestra mojada por inmersión no influye en el espesor de la capa formada, es decir que no influye en la formación de la membrana(44).

A la hora de formular suspensiones es muy importante controlar la cantidad de aditivo y la elección de la temperatura de cocción, ya que estas dos variables proporcionan la porosidad y la distribución de tamaño de poro de las muestras en verde. En suspensiones de alúmina se ha visto que el contenido de aditivo controla fuertemente estos 2 parámetros, sin embargo no existe dependencia alguna del tamaño medio de poro con el contenido de ligante. Un alto contenido de aditivo puede conducir a la formación de aglomerados en la muestra en verde, lo que provoca que después de la cocción se formen poros cerrados. También se observa un aumento en la anchura

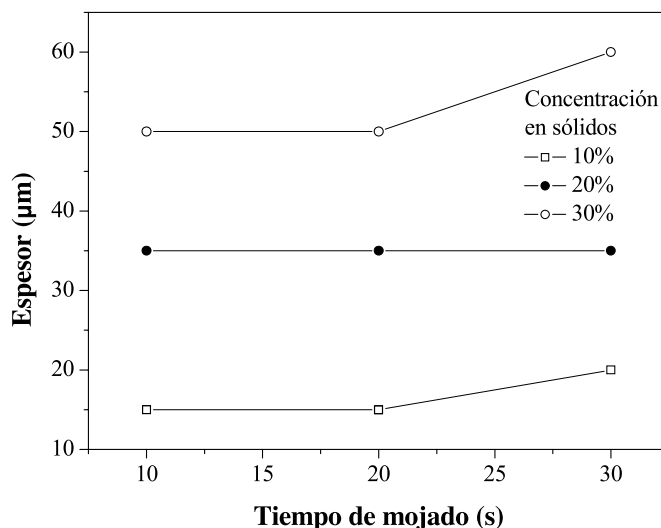


Fig.3 Variación del espesor de la capa en función del tiempo de mojado a distintas concentraciones(43).

de la distribución del tamaño de poro. Todo esto se ha visto en la preparación de membranas de microfiltración de alúmina mediante colaje en cinta(45).

Suspensiones de otro tipo de materiales cerámicos como la circonita también pueden dar lugar a membranas. Hay estadios donde a partir de suspensiones de circonita se preparan por colaje membranas soportadas en substratos de α -alúmina. Posteriormente se mojan éstas por inmersión para tapar los posibles defectos formados en la membrana obtenida por colaje(16).

Existen trabajos donde se compara la técnica de prensado con la de procesamiento coloidal a la hora de fabricar soportes del mismo material, como por ejemplo aquellos obtenidos por α -alúmina. En estas comparaciones se ven las diferencias que se producen por un método y por otro en la permeabilidad, porosidad y resistencia a la tracción. Los soportes obtenidos a partir de suspensiones de partículas dispersadas, tienen una mayor resistencia a la tracción y más baja permeabilidad que en el caso del prensado en seco, debido a que con el procesamiento coloidal se obtiene una menor porosidad y una mayor homogeneidad en el empaquetamiento de las partículas(46).

4.2. Proceso sol-gel

Este proceso se ha convertido en los últimos años en el más importante (debido a los buenos resultados que proporciona) a la hora de preparar capas porosas cerámicas. El proceso consta de varias etapas: una primera etapa consiste en la preparación del sol usando precursores moleculares, ya sean sales metálicas u organometálicos. En ambos casos las reacciones de condensación ocurren en la etapa del sol con formación de coloides que se unen en la etapa final para formar un gel. A la hora de la deposición de la capa del sol en un substrato por inmersión, hay que tener en cuenta el comportamiento reológico del sol, al igual que en las suspensiones, ya que condicionará el espesor y la posible aparición de defectos en la capa, así como también la velocidad de extracción. Los siguientes pasos de secado y sinterización determinarán la naturaleza de la membrana.

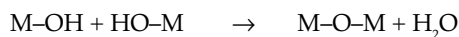
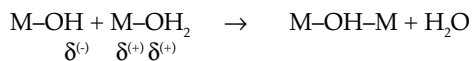
Existen dos rutas sol-gel: una basada en la química coloidal en medio acuoso y la otra relacionada con la química de los precursores organometálicos en disolventes orgánicos.

4.2.1. RUTA SOL-GEL COLOIDAL

Consiste en la formación de suspensiones coloidales de óxidos e hidróxidos metálicos mediante la hidrólisis de sales metálicas. En la solución los cationes metálicos están rodeados por moléculas de agua. El catión puede estar rodeado (dependiendo del pH y de la relación carga/radio del catión) por grupos OH_2 , OH^- , O^{2-} . En el momento en

el que el pH sea tal que la relación $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}] \leq \zeta$, se producirá la condensación de estos cationes hidratados, siendo $[\text{OH}^-]$ la concentración de grupos OH^- , $[\text{M}^{n+}]$ la concentración del catión hidratado y ζ el potencial en la superficie de la partícula coloidal(47).

Estas condensaciones y precipitaciones se pueden resumir en 2 reacciones(48):



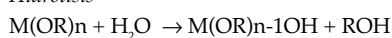
Estos precipitados se transforman en un sol estable mediante una reacción de peptización usando ácidos o bases.

Las membranas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron las primeras obtenidas a partir de este método. Su estudio se desarrolló en base a los trabajos de Yoldas(49), en los que un sol de bohemita fue preparado por hidrólisis de sebutóxido de Al en agua, seguido por peptización del precipitado con ácidos. Posteriormente este método fue adaptado a la obtención de membranas soportadas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por Leenaars et al(50)(51) utilizadas para procesos de nanofiltración. Los estudios concernientes a la preparación de estas membranas en las que se consiguen tamaños de poro de varios nanómetros, han concluido que la hidrólisis se debe realizar a temperaturas superiores a 50°C , para que el producto sea bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) y no exista la posibilidad de aparición de bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). También se ha ajustado la cantidad de agua necesaria para la hidrólisis en una proporción de $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}^{3+}$ igual a 100:1 y en una cantidad de ácido de 0.07 moles de ácido por mol de Al^{3+} (49),(50),(52). Posteriormente es imprescindible la adición de aditivos orgánicos(53-55) para evitar la aparición de defectos (fig.4).

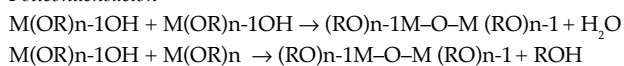
4.2.2. RUTA SOL-GEL POLIMÉRICA

Esta ruta parte de compuestos organometálicos, normalmente alcóxidos. El alcóxido es hidrolizado y condensado para formar una solución viscosa de polímeros organometálicos. Las reacciones serían(56):

Hidrólisis



Policondensación



Al comienzo de la hidrólisis, empieza también la policondensación y la viscosidad del sistema aumenta rápidamente,

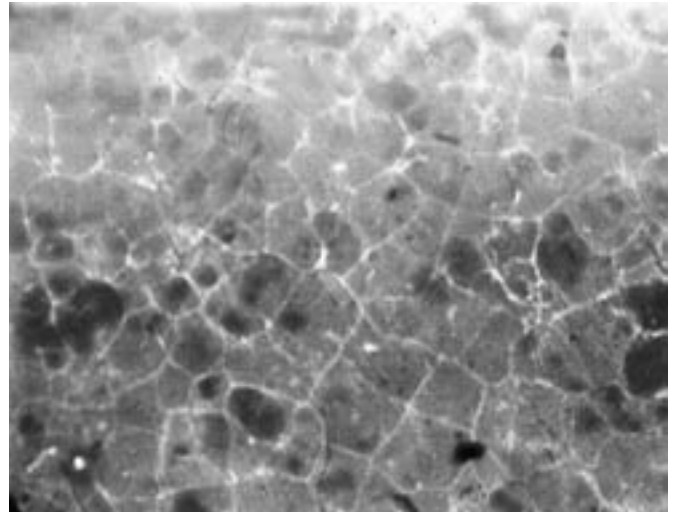


Fig.4 Aparición de grietas en un recubrimiento de γ -alúmina en el que no se ha elegido una adecuada proporción de aditivo(31).

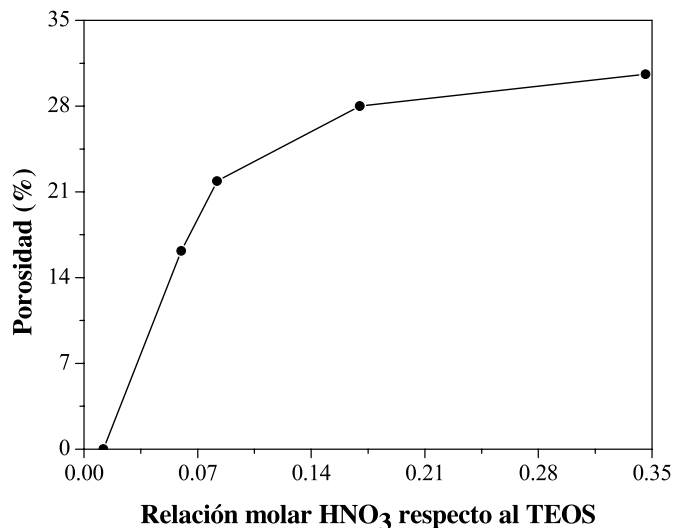


Fig.5 Porosidad de muestras calcinadas en función de la relación molar HNO_3/TEOS (59).

señal de que la red tridimensional comienza a crecer. El resultado es un sol polimérico.

Un ejemplo de este tipo de ruta se puede encontrar en la formación de soles de sílice con los que se obtiene membranas para separación de gases, las cuales se forman a partir del tetraetoxiortosilicato (TEOS)(57)(58)(55)(54). Los principales parámetros a controlar son la temperatura, la concentración de TEOS y las relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ y catalizador/TEOS, así podremos controlar el tamaño y el volumen total de poros(59). En la Fig.5 se puede observar la influencia que presenta la relación de catalizador (en este caso HNO_3) con respecto a la concentración de TEOS en la porosidad de muestras calcinadas. Aquí se puede observar como la porosidad aumenta con el aumento de esta relación.

En los casos de separación de gases, es necesario hacer estas membranas aún más hidrofóbicas. Para esto hay autores que añaden en las primeras etapas de formación del sol una cierta cantidad de metiltrietoxisilano (MTES), el cual incorpora grupos metilo a la red del gel(60).

Por esta ruta también se pueden obtener soles de otros tipos de óxidos, como los de zirconio, titanio y soles binarios(6)(54)(55)(58). Mediante este método se han conseguido membranas de circona de menos de 1nm de tamaño de poro(60). Para esto se utiliza propóxido de zirconio y etóxido de magnesio. Ambos se disuelven por separado en isopropanol y se añade acetilacetona en cada disolución para prevenir la hidrólisis del propóxido de zirconio y para solubilizar el etóxido de magnesio en el disolvente. El magnesio, es necesario en la preparación de este tipo de soles, para estabilizar la estructura cristalina de la circona.

5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para conseguir información estructural de la membrana obtenida, es imprescindible su caracterización, la cual consiste en la obtención de datos de porosidad, de tamaño y distribución de poro, tortuosidad, espesores de capa, etc. Los métodos que comúnmente se usan, hacen uso de fluidos que son capaces de desplazar a otro fluido que se encuentra ya introducido en los poros. Otros métodos se basan en técnicas de microscopía. Sin embargo esta información sólo muestra propiedades estructurales de la membrana y no la predicción de otras propiedades relacionadas con el funcionamiento, como pueden ser la selectividad, permeabilidad y retención de la membrana. Pasemos a revisar dichos métodos.

5.1. Penetración de un fluido

Un fluido que se introduce en una membrana, puede tener dos posibles funciones: llenar los poros (se mediría el volumen de fluido necesario para hacerlo) o atravesar la membrana (se podrían obtener datos de flujo en función de la presión aplicada).

El incremento de presión necesaria (ΔP) para introducir o extraer un fluido de un capilar (se considera que un capilar con sección circular equivale a un poro), viene dado por la ecuación de Young-Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos \phi}{r} \quad (5.1)$$

en donde σ es la tensión superficial del fluido, ϕ el ángulo de contacto entre el fluido y el capilar y r el radio del capilar.

El método del punto burbuja hace uso de esta ecuación para la determinación del radio de poro de membranas. Este método, con el que se pueden determinar tamaños de poro por encima de 50nm, consiste en la introducción de un fluido humectante en la estructura porosa, que se mantiene en su interior gracias a las fuerzas capilares existentes. Posteriormente otro fluido (menos humectante que el anterior) se introduce en la membrana. Cuando la presión necesaria, con la que se introduce el segundo fluido, es menor que la presión capilar que se desarrolla en los poros mayores, el primer fluido actúa como barrera y no deja pasar al segundo. En el momento en el que se supera este límite, el primer fluido es expulsado de los poros más grandes, permitiendo así al segundo atravesar la membrana. Como se puede ver, este método permite la determinación del tamaño de poro mayor que hay en la estructura, ya que corresponde a la mínima presión necesaria a la que se observa paso de flujo a través de la membrana. A medida que

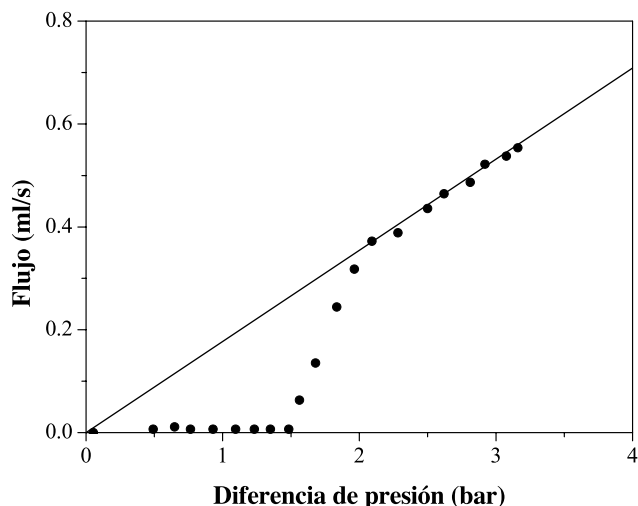


Fig.6 Curva flujo-presión de una membrana Anodisc medida con el método del punto burbuja(62).

la presión con la que se introduce el líquido desplazador es mayor, poros cada vez más pequeños se verán liberados del líquido humectante.

Representando el flujo obtenido frente a la presión aplicada, se obtienen curvas en forma de "S", típicas de este clase de métodos, como se muestra en la fig.6. Esta gráfica corresponde a la caracterización mediante este método, de membranas Anodisc de 200Å(62). Como líquido humectante se ha utilizado agua y como líquido desplazante butanol. Se puede observar como a una diferencia de presión de 1,4 bar, el agua actúa como barrera y a presiones más altas es desplazada (el flujo aumenta abruptamente), hasta llegar a un límite, que está alrededor de 2,2 bar, que corresponde al flujo hidrodinámico. Empleando la ecuación (5.1) se obtienen radios de poro de entre 256 y 167Å.

Incrementos diferenciales de la presión aplicada permiten calcular el volumen de poros correspondientes a cada diámetro presente, lo que permite obtener distribuciones de tamaño de poros.

No solamente se utilizan como fluidos desplazadores líquidos, también se pueden utilizar líquidos como fluido humectante y gases como fluido desplazador(63). Cuando se utilizan gases tanto para el fluido humedecedor (en este caso sería gas condensable) como para el desplazante (gas no condensable) la técnica se conoce como permoporometría(64) y es aplicable para cálculo de radios de poro entre 2 y 50 nm.

Estas técnicas permiten el cálculo del radio de poro en estructuras asimétricas, lo cual es muy importante para el caso de la caracterización de membranas cerámicas, ya que ésta es la estructura típica de este tipo de membranas.

Otra forma común de caracterización de estructuras asimétricas es la que utiliza ecuaciones de difusión de gas a través de membranas(65). Dentro de los modelos de flujo de gas más utilizados están el de Hagen-Poiseuille, el de difusión Knudsen y una mezcla de ambos (que es el que más se utiliza). La ecuación general para el paso de un gas a través de una membrana es la siguiente:

$$\frac{NRT}{v\Delta p} = \frac{k_0}{L} + \frac{B_0 P_m}{L\eta v} \quad (5.2)$$

donde N es el caudal de gas por unidad de superficie, R es la constante de los gases, T es la temperatura, Δp es la diferencia

de presión a ambos lados de la membrana, P_m es la media de la presión a ambos lados de la membrana, L es el espesor de la capa activa de la membrana, η es la viscosidad del gas, $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ es la velocidad media de las moléculas, donde M es la masa molecular del gas, $k_0 = \frac{2\varepsilon}{3\tau} r_p$ es el término correspondiente a la difusión Knudsen y $B_0 = \frac{\varepsilon}{8\tau} r_p^2$ es el término correspondiente a la difusión Poiseuille, donde r_p representa el radio de poro, ε es la porosidad y τ la tortuosidad ($\varepsilon = 1/\tau$).

Como se puede observar la ecuación (5.2) tiene 2 términos. El primero corresponde a la difusión Knudsen (predomina cuando los tamaños de poro son menores que el recorrido medio de la molécula de gas) y el segundo a la difusión Poiseuille (se manifiesta cuando el tamaño de poro es mayor que la distancia media recorrida por las moléculas). Lo más frecuente es que se de un mecanismo mixto de difusión, con una contribución de ambos términos a la pérdida de carga.

Haciendo una representación de la permeabilidad (que se define por $F = N/\Delta p$) en función de la presión media se obtiene una recta $F = a + b P_m$. El producto de la pendiente por la presión media da la contribución Poiseuille al flujo total para una presión media determinada y la ordenada en el origen representa la contribución Knudsen a la permeabilidad total, que es independiente de la presión media. En la fig.7 se puede observar un ejemplo de este tipo de representaciones. Aquí se ve la diferente permeabilidad en función de la presión, que presenta una capa de 100nm de diámetro de poro al depositarse sobre soportes de un diámetro de 10µm y sobre soportes de diámetro de poro de 1µm. Gracias a este método se puede evaluar la permeabilidad de por ejemplo capas depositadas sobre distintos soportes.

A partir de estos resultados se puede calcular una ecuación que proporciona el radio de poro:

$$r_p = \frac{16b\eta}{3a} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{5.3}$$

donde a y b son la ordenada en el origen y la pendiente de la recta respectivamente.

Para estructuras asimétricas no tiene sentido el cálculo de este radio de poro, ya que se obtendría un valor ficticio al tratarse de distribuciones de tamaños de poro distintas. Si tenemos un sustrato, al cual se le ha añadido una capa de menor tamaño de poro en su superficie, al hacer atravesar un caudal específico N por dicha membrana, habrá una presión distinta al principio y al final de cada capa, y por tanto, una pérdida de carga y una presión media en cada uno de las capas de la membrana (fig.8).

Teniendo en cuenta estas 2 capas se puede obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{N}{a + b \left(P_1 - \frac{\Delta p_1}{2} \right)} - \Delta p_1 = 0 \tag{5.4}$$

Con esta ecuación se puede hacer un procedimiento iterativo de cálculo para hallar Δp_1 . Una vez calculado se calcula la presión media de la última capa sabiendo que:

$$P_{m2} = P_1 - \left(\frac{\Delta p + \Delta p_1}{2} \right) \tag{5.5}$$

Una vez evaluada la segunda capa, se puede seguir el mis-

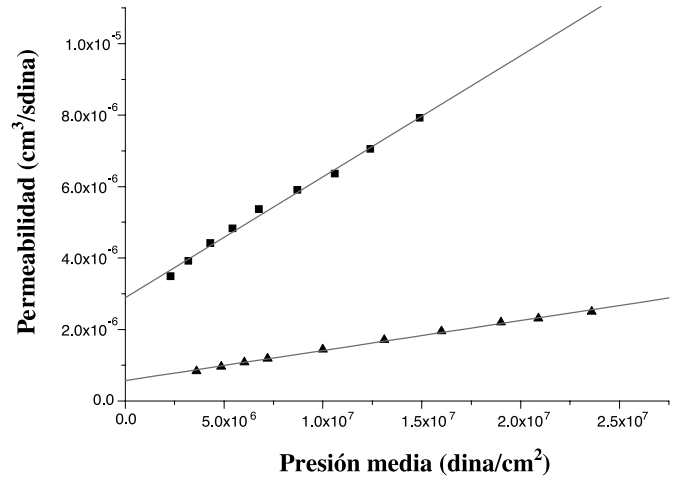


Fig.7 Permeabilidad frente a la presión de una capa de 100nm de tamaño de poro sobre soportes de 10 µm (■) y sobre soportes de 1 µm (▲)(31) de tamaño de poro.

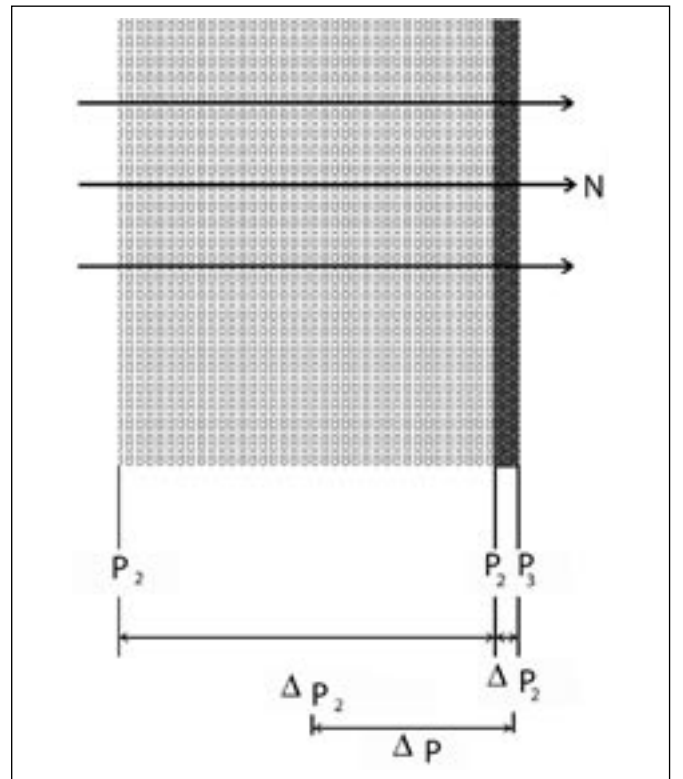


Fig.8 Esquema de presiones en una membrana con dos capas. P_1, P_2 y P_3 son las presiones a cada lado de las respectivas capas. P_{m1} y P_{m2} son las presiones medias de cada capa, Δp_1 y Δp_2 son las pérdidas de carga parciales de cada capa, y Δp es la pérdida de carga global de la membrana.

mo procedimiento para evaluar capas posteriores que se sigan añadiendo a la membrana.

Este método ha sido el utilizado por Uhlhorn et al(53) para evaluar la calidad de membranas delgadas de γ -alúmina.

Otros métodos, como la porosimetría de Hg y la porosimetría de adsorción de N_2 , no son capaces de diferenciar tamaños de poro de distintas capas en sistemas asimétricos, ni de detectar grietas, pero sin embargo, son muy utilizados para estudios de sistemas monocapa.

La porosimetría de Hg hace uso de la ecuación de Laplace (5.1) y es capaz de determinar tamaños de poro entre 0.002 y 1000 μm . Para tamaños de poro inferiores de este rango sería necesario aplicar una presión de 450MPa, lo cual podría provocar alguna modificación en la estructura porosa. Una distribución de tamaños de poro típica de este método, se obtiene representando el volumen de Hg introducido o extraído frente a la presión necesaria para hacerlo. La aparición de ciclos de histéresis suele ser un factor común en este tipo de representaciones ya que siguen distintos caminos la introducción y la extracción de Hg(47). En la fig.9 se puede observar una distribución de tamaño de poro obtenida por porosimetría de Hg, de una membrana obtenida a partir de una suspensión de alúmina de 0.5 μm de tamaño de grano. Se puede comprobar que la mayoría de los tamaños de poro están alrededor de 100 nm.

En la porosimetría de adsorción, se hace uso de las fuerzas de adsorción que se generan entre un gas (normalmente N_2) y el material a caracterizar. Este tipo de métodos proporcionan las isotermas de adsorción producidas cuando una cantidad de gas se adsorbe a una determinada presión y a una temperatura constante, y son capaces de detectar tamaños de poro desde 50nm a tamaños inferiores de 2nm. Las isotermas de adsorción fueron clasificadas por Brunauer et al(66) en 5 tipos según el tamaño de poro y la interacción adsorbente-adsorbato. Se pueden obtener las distribuciones de tamaño de poro de sólidos mesoporosos a través del análisis de las isotermas y haciendo uso de ecuaciones basadas en la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2V_L\gamma}{RT r_k} \quad (5.6)$$

donde p/p_0 es la presión relativa, V_L es el volumen molar, γ es la tensión superficial, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y r_k es el radio de Kelvin(67).

Estos análisis de porosimetría solamente se pueden aplicar, como es lógico, para el caso de poros accesibles en los cuales pueda penetrar el gas. Otras técnicas, como el método de dispersión de neutrones a bajo ángulo, pueden servir de complemento para una determinación estructural total de la membrana(67)(68)(21).

El área superficial de la membrana, en la cual se puede adsorber moléculas, se puede determinar a partir de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), cuya expresión es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (5.7)$$

donde V_m es el volumen adsorbido por unidad de masa en una capa, V es el volumen adsorbido por unidad de masa de la muestra, C es un parámetro relacionado con la entalpía molar de adsorción y P_0 es la presión de saturación a la temperatura dada. Representando $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0 se pueden obtener los valores de V_m y C .

El área de adsorción de la membrana vendría dada por la ecuación:

$$S = \left(\frac{V_m}{v_g}\right) N_A A_m \quad (5.8)$$

donde A_m es la superficie ocupada por una molécula de adsorbato, N_A el número de Avogadro y v_g el volumen molar del gas a temperatura y presión standard (47). El valor de la superficie específica, puede servir de indicador de la capacidad catalítica que puede tener una membrana. Membranas cerámicas con una superficie específica superior a 100 m^2/g pueden ser utilizadas para estos fines(68).

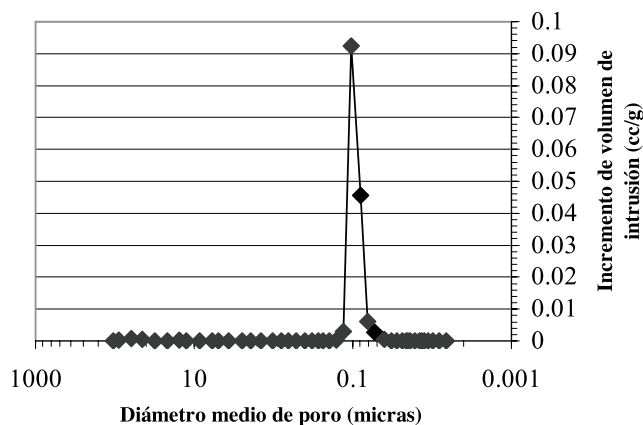


Fig.9 Distribución de tamaño de poro de una membrana obtenida a partir de una suspensión de alúmina de 0.5 μm de tamaño de grano y sinterizada a 1100°C(31).

5.2 Técnicas de microscopía

La caracterización visual es quizá la técnica que proporciona una mayor comprensión de la estructura de una membrana. Las técnicas de microscopía óptica dan una información macroscópica de la membrana (tienen una resolución máxima de 1 μm), pero esto no es suficiente para un total conocimiento de la misma. Son en verdad las técnicas no ópticas las que revelan la verdadera topografía de la membrana. Las más utilizadas son la microscopía electrónica de barrido (MEB), la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la microscopía de fuerza atómica (MFA).

La MEB es la técnica de microscopía electrónica más utilizada para el estudio de membranas. Sus principales ventajas son una elevada resolución (los microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo pueden llegar hasta 1.5 nm(70)), una amplia profundidad de campo (permite el estudio de muestra rugosas) y la posibilidad de combinación con técnicas de análisis espectroscópico(71). El principal inconveniente reside en que es necesario realizar una preparación de la muestra. Gracias a esta técnica se pueden medir espesores de capa, tamaños de poro y de partícula, morfología superficial... Lange et al(54) han utilizado este método para evaluar la variación del espesor de una capa de γ -alúmina después de varios mo- jados.

La MET puede llegar a tener más alta resolución, pero su uso es limitado ya que se necesitan muestras muy delgadas y su preparación puede dañar la estructura. Es útil para el estudio de membranas delgadas no soportadas o de membranas soportadas despegadas del soporte(70). Gracias a fotografías realizadas por MET, Leenaars et al(50) han hallado las dimensiones de las partículas de bohemita en un sol, a partir del cual se obtendrán membranas de alúmina de varios nanómetros de tamaño de poro.

Gracias a las imágenes obtenidas por MFA se puede estudiar con detalle la estructura de los poros y la rugosidad de la membrana que está relacionada con la posibilidad de ensuciamiento de la superficie(72), debido a que se pueden obtener datos de alturas. Es decir, es una técnica muy útil para la caracterización superficial de membranas(73). Otra ventaja está en el hecho de que no se necesita una preparación de la muestra(59). Esta técnica ha sido utilizada por Z. Zeng et al(74) para evaluar los efectos producidos en la morfología superficial de membranas al variar la composición de éstas. En estos

trabajos se ha comprobado que en membranas compuestas de varios materiales, la existencia de TiO_2 disminuye la rugosidad. En cambio la presencia de SiO_2 provoca un aumento de la rugosidad.

Para la determinación de la rugosidad, se determina la altura de los puntos de la superficie de la membrana respecto a un nivel de referencia previamente establecido (Z). Tratamientos estadísticos de los datos obtenidos permiten la obtención de un valor medio de rugosidad que viene dado por la ecuación:

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |Z_i - Z_m| \quad (5.9)$$

donde n es el número total de puntos en la matriz de imagen, Z_i es la altura de cada punto y Z_m es la altura media.

6. TIPOS Y APLICACIONES

Hoy en día, el desarrollo de membranas cerámicas va orientado a satisfacer, lo mejor posible, los procesos de filtración de muchas industrias(75), principalmente la industria alimentaria (76-80), tratamiento de aguas(81)(82) y líquidos provenientes de fermentaciones(83) y tratamientos de efluentes gaseosos(84)(41), aunque es necesario mucho más esfuerzo para un total aprovechamiento de sus posibilidades(85).

Con diferencia, el material más utilizado en la obtención de membranas cerámicas es la alúmina (91% del mercado mundial(5)), y esto se debe a la estabilidad de sus propiedades en procesos de filtración en ambientes químicamente agresivos y a altas temperaturas, a la estrecha distribución de tamaño de poro que se pueden conseguir y a la facilidad para ser limpiadas. Estos atributos y la popularidad de los compuestos multicapa e híbridos que contienen alúmina son los responsables de este dominio.

Los óxidos de aluminio que se utilizan como base para la formación de membranas pueden ser de 2 tipos diferentes: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La formación de membranas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de soles de bohemia(6)(50)(51) ha sido una contribución muy importante en el desarrollo de estos materiales.

Existe una amplia variedad de aplicaciones para este tipo de membranas(5)(43)(81)(86-88):

- Procesos de filtración en ambientes altamente corrosivos y a elevadas temperaturas.
- Tratamientos de aguas residuales radiactivas procedentes de procesos nucleares.
- Separación de isótopos de uranio.
- Clarificación y estabilización de zumos de frutas.
- Purificación de aguas.
- Como sustrato para deposición de capas superiores.
- Aplicaciones especiales mediante modificación por dopaje.

También hay que tener en cuenta la pobre resistencia a elevados pH que poseen las membranas de alúmina. Esto ha provocado el desarrollo de membranas cerámicas de otro tipo de materiales como son la circonita y la titanita.

El óxido de circonio sirve como material base para la formación de membranas de circonita. Mediante hidrólisis controladas y condensaciones de alcóxidos de Zr para formar soles, se han obtenido membranas de circonita estabilizada(5). Los usos actuales de las membranas de circonita son los siguientes(5)(16)(31)(86)(89):

- Filtros en la industria alimenticia que requieran limpieza

a altos pH y a altas temperaturas.

- Separaciones de emulsiones de aceite en agua.
- Purificación de gases residuales.
- Usados en la recuperación de aditivos en la industria textil.
- Como sustrato para la deposición de membranas.

Otro tipo de aplicaciones en las que se empiezan a abrir camino las membranas de circonita y alúmina es en el campo de la regeneración de aceites lubricantes. Una vez usados, estos aceites necesitan ser limpiados de posibles impurezas; tradicionalmente la industria del petróleo los trata con ácido sulfúrico, pero las membranas compuestas de circonita y alúmina podrían tener capacidad para trabajar en las condiciones operativas de las industrias petrolíferas (300°C, 7 bar) y retener los aditivos y las partículas finas de la fracción aceitosa(5).

Una forma de aumentar el rango de aplicaciones de este tipo de membranas sería desarrollando membranas capaces de retener solutos con bajo peso molecular. Esto se puede conseguir haciendo uso de membranas de titanita, las cuales se pueden conseguir con tamaños de poro inferiores a 1,5 nm(5). Alcóxidos de Ti, tales como el tetraisopropóxido(55), o cloruros de titanio se pueden utilizar para la formación de tales membranas. Varias aplicaciones están en uso(5)(79):

- Filtros de productos alimenticios.
- Purificación de gases residuales.
- Separaciones de emulsiones de aceite en agua.
- Recuperación de polivinilalcohol en operaciones textiles.
- Como sustrato para la formación *in situ* de membranas de ultra y microfiltración.

Otro tipo de material cerámico, como es el nitruro de silicio, también se utiliza para la obtención de membranas cerámicas, aunque la dificultad en obtener polvos de alta pureza y de bajo tamaño de grano limitan su uso. Esta lacra puede ser remediada utilizando el método de descomposición de imida de Si para la obtención de $\alpha\text{-N}_4\text{Si}_3$ puro. Las membranas con más resistencia mecánica de este tipo se comercializan sobre todo en Japón, y se obtienen a partir de deposición por plasma(5).

El carburo de silicio es otro material utilizado para la formación de membranas(90), y la mayoría de ellas se han obtenido con una configuración en forma de candelabro. Pall Advanced Separation Systems obtiene este tipo de membranas partiendo de granos de CSi (5).

Otro tipo de membranas cerámicas menos estudiadas y utilizadas son las de hafnita, preparadas a partir de hafnita monoclinica(6)(91).

7. COMENTARIO FINAL

La intención de esta revisión ha sido dar una pincelada a la situación actual de las membranas porosas cerámicas desde un punto de vista tecnológico. El volumen de investigación y desarrollo sobre este tipo de membranas sigue aumentando a medida que las leyes sobre medio ambiente se hacen más rigurosas, y va orientado a conseguir membranas cada vez más delgadas, sin grietas, con altas relaciones superficie/volumen, con distribuciones de tamaños de poro cada vez más estrechas y con porcentajes de filtración mayores. El proceso sol-gel se ha convertido en la última década, en un método de obtención de membranas cerámicas delgadas muy valioso a la hora de obtener capas de diferentes materiales. Una gran cantidad de aplicaciones está emergiendo como consecuencia de este de-

sarrollo, siendo muy importantes aquellas relacionadas con entornos de filtración donde otro tipo de membranas no son capaces de actuar sin ver alterada su estructura, como son separaciones a altas temperaturas y en ambientes químicamente agresivos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT dentro del proyecto (DPI2000-0153-P4-03)

8. BIBLIOGRAFÍA

- 1 F. Orgaz, J.M.Albella, Membranas cerámicas en procesos industriales de separación, *Química e Industria* 39 (3) 145-151 (1993).
2. Vasilis N. Burganos, Guest Editor, Membranes and membrane processes, *Mrs Bulletin/ March*, 19-22(1999).
3. A.J. Burggraaf, L. Cot, General overview, trends and prospects (Chapter 1), 1-20, en *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, edited by A.J. Burggraaf and L. Cot, 1996 Elsevier Science B.V.
4. K. Keizer, A.F.M. Leenaars, A.J. Burggraaf, Porous alumina as a membrane material in separation processes, *Science of Ceramics 12 – Ceramurgia (Faenza) Italy* 1984.
5. *Inorganic Membranes: Markets, Technologies, Players*. Business Communications Company, INC (1997).
6. Louis Cot, André Ayrat, Jean Durand, Christian Guizard, Nadine Hovnanian, Anne Julbe André Larbot, *Inorganic membranes and solid state sciences, Solid State Sci.* 2, 313-334 (2000).
7. Y.S. Lin, Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective, *Separation and Purification Technology* 25, 39-55 (2001).
8. H. Ohya, J.J. Kim, A. Chinen, M. Aihara, S.I. Semenova, Y. Negishi, O. Mori, M. Yasuda, Effects of pore size separation mechanism of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane, *J. Membr. Sci.*, 145, 1-14 (1998).
9. Masazaku Iwamoto, Yumi Sado, Shuichi Kagawa, Preparation of zeolites distinguishing nitrogen and oxygen, 2227-2233, en *High Tech Ceramics*, edited by P.Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V. 2227-2233 (1987).
10. Christian Guizard, Gilbert Rios, Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes (Chapter 12) 569-618, en *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, edited by A.J. Burggraaf and L. Cot, 1996 Elsevier Science B.V.
11. Jeng-Kuo Ting and Jeffrey Chi-Sheng Wu, Cross-Flow Ultrafiltration of Oil/Water Emulsions using Porous Ceramic Membranes, *J. Chin. Inst. Chem. Engrs. Vol.* 30, No.3, 207-214 (1999).
12. Terpstra, B.C. Bonekamp, H.M. van Veen, A.J.G. Engel, R. de Rooy and H.J. Veringa, Preparation and properties of tubular ceramic Al₂O₃ membranes for gas separation, *Science of Ceramics* 14, 557-562.
13. Chung-Yi Tsai, Siu-Yue Tam, Yunfeng Lu, C. Jeffrey Brinker, Dual-layer asymmetric microporous silica membranes, *J. Membr. Sci.* 169, 255-268, (2000).
14. LW. Brinkman, J.P.G.M. an Eijik, H.A. Meinema and R.A. Terpstra, Innovative Hollow Fiber Ceramic Membranes, *The American Ceramic Society Bulletin*, 51-55, December 1999.
15. Anne Julbe, David Farrusseng, Christian Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas, *J. of Membr. Sci.* 181, 3-20, (2001).
16. Chao Yang, Guosheng Zhang, Nanping Xu, Jun Shi, Preparation and application in oil-water separation of ZrO₂/α-Al₂O₃ MF membrane, *J. of Membr. Sci.* 142, 235-243, (1998)
17. P. Savello, M. Caric and R. Mahmoud, Fouling of ceramic membrane by milk proteins during microfiltration, *The Australian Journal of Dairy Technology*, Vol.52, 60-62, April 1997
18. Christos Agrafiotis, Athena Tsetsekou, Deposition of meso-porous γ-alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 423-434, (2002).
19. J. G. A. Bitter, Transport mechanisms in membrane separation processes, *The Plenum Chemical Engineering Series*, Series Editor: Dan Luss, 1991 Plenum Press, New York.
20. P.A. Terry, M. Anderson and I. Tejedor, Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexane Using Coated Silica Oxide Ceramic Membranes, *Journal of Porous Materials*, 6, 267-274, (1999).
21. E.S. Kikkinides, A.K. Stubos, K.P. Tzevelekos, A.Ch. Mitropoulos and N. Kanellopoulos, Ceramic membranes – characterization and applications, 687-713, en *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.120, A. Dabrowski (Editor), 1998 Elsevier Science B.V.
22. Pei Huang, Nanping Xu, Jun Shi, and Y.S. Lin, Recovery of Volatile Organic Solvent Compounds from Air by Ceramic Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3815-3820 (1997)
23. O. Kedem and A. Katchalsky, *Biochem. Biophys. Acta* 27, 229 (1958).
24. S. Sourirajan, *Reverse Osmosis*, Academic Press, New York (1970).
25. H.K. Lonsdale, U. Merten, and R.L. Riley, *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 1341 (1965).
26. Sun-Tak Hwang, Mechanisms of Gas Permeation through Microporous Membranes – A Review, *Membrane J.* Vol.7, No.1 April, 1-10 (1997).
27. John J. Porter and Shuzhong Zhuang, Performance and fouling of inorganic tubular microfilters, *Desalination* 107, 203-215 (1996)
28. Rishi Sondhi, Ramesh Bhawe, Role of backpulsing in fouling minimization in crossflow filtration with ceramic membranes, *J. Membr. Sci.* 186, 41-52 (2001).
29. R. Sondhi, Y.S. Lin, F. Alvarez, Crossflow filtration of chromium hydroxide suspension by ceramic membranes: fouling and its minimization by backpulsing, *J. Membr. Sci.* 174, 111-122 (2000).
30. R. Sondhi, Y.S. Lin, W. Zhu and F. Alvarez, Cross-flow filtration of synthetic electroplating wastewater by ceramic membranes using high frequency backpulsing, *Environmental Technology* 21, 699-712 (2000).
31. J.M. Benito, A. Conesa, M.A. Rodríguez, Sistemas Cerámicos multicapa para tratamiento de aguas residuales (pendiente de publicación).
32. Toshinori Tsuru, Inorganic porous membrane for liquid phase separation, *Separation and Purification Methods* 30,(2), 191-220 (2001).
33. G. Xomeritakis, J. Han, Y.S. Lin, Evolution of pore size distribution and average pore size of porous ceramic membranes during modification by counter-diffusion chemical vapor deposition, *J. Membr. Sci.* 124, 27-42 (1997).
34. C. Guizard, A. Julbe, A. Ayrat, Current Status of the development of microporous or nanoporous ceramic membranes, *Industrial Ceramics Vol.* 20, n.1, 2000.
35. Enrique Gippini, *Pastas cerámicas*, Libro publicado bajo los auspicios de la Sociedad Española de Cerámica, Madrid 1979.
36. Luis Martín Lázaro (Director de MAQUICERAM S.A.), Consideraciones sobre la extrusión, 59-80.
37. John J. Benbow, Toni A. Lawson, Eric W. Oxley, John Bridgwater, Prediction of Paste Extrusion Pressure, *Ceramic Bulletin*, Vol. 68, No. 10, 1989.
38. Benbow J. J., Oxley E.W., and Bridgwater J., The extrusion mechanisms of paste formulations on the extrusion parameters, *Chem. Eng. Sci.*, 42, 2151-2162 (1987).
39. Benbow J. J., Jazayeri S.H. and Bridgwater J., Ceramic extrusion mechanics: the effect of paste formulations and liquid phase rheology on the die flow resistance, *Ceramic Transactions* 1, 624-634 (1988).
40. Rathindra Nath Das, C.D. Madhusoodana, Kiyoshi Okada, Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 2893-2900 (2002).
41. S. Vercauteren, K. Keyzer, E.F. Vansant, J. Luyten, R. Leysen, Porous Ceramic Membranes: Preparation, Transport Properties and Applications, *Journal of Porous Materials* 5, 241- 258 (1998).
42. Ben C. Bonekamp, Paul P.A.C. Pex, Aspects of suspensions and sol processing for the manufacturing of high performance ceramic membranes, 9th Cimttec-World Ceramics Congress. Ceramics: Getting into the 2000's- Part D
43. Shi-Hee Lee, Koo-Chun Chung, Min-Chul Shin, Jong-In Dong, Hee-Soo Lee, Keun Ho Auh, Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil, *Materials Letters* 52, 266-271 (2002).
44. Yunfeng Gu, Guangyao Meng, A Model for Ceramic Membrane Formation by Dip-Coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 1961-1966 (1999).
45. Nandini Das, Himadri S. Maiti, Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes – effects of binder content and firing temperature, *J. Membr. Sci.* 140, 205-212 (1998).
46. P. Maarten Biesheuvel, Henk Verweij, Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress, *J. Membr. Sci.* 156, 141-152 (1999).
47. A. Hernández, P. Prádanos, José Ignacio Calvo and Laura Palacio, Metal Oxide Membrana (Chapter 9) Universidad de Valladolid, Spain, en *Surfactant Science Series* 355-409 (2001).
48. Christian Guizard, Sol-gel chemistry and its application to porous membrane processing (Chapter 7) 227-258, en *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, edited by A.J. Burggraaf and L. Cot, 1996 Elsevier Science B.V.
49. Bulent E. Yoldas, Alumina Sol Preparation from Alkoxides, *Ceramic Bulletin*, Vol.54, No.3, 289-290 (1975).
50. A.F.M. Leenaars, K. Keizer, A.J. Burggraaf, The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores, *J. Mater. Sci.* 19, 1077-1088 (1984).
51. A.F.M. Leenaars and A.J. Burggraaf, The preparation and characterization of Alumina Membranes with Ultrafine Pores, *J. Coll. Interf. Sci.*, Vol. 105, No. 1, May 1985.

52. XiaoRong Huang, GenLiang Meng, ZhongTao Huang, JianMing Geng, Preparation of unsupported alumina membrane by sol-gel techniques, *J. Membr. Sci.* 133, 145-150 (1997).
53. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis In't Veld, K. Keizer, A.J. Burggraaf, Synthesis of ceramic membranes, *J. Mater. Sci.* 27, 527-537 (1992).
54. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekking, K. Keizer, A.J. Burggraaf, Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques, *J. Membr. Sci.* 99, 57-75 (1995).
55. Tim Van Gestel, Carlo Vandecasteele, Anita Buekenhoudt, Chris Dotremont, Jan Luyten, Roger Leysen, Bart Van der Bruggen, Guido Maes, Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability, *J. Membr. Sci.* 207, 73-89 (2002).
56. H. Richter, A. Piorra, G. Tomandl, Developing of Ceramic Membranes for Nanofiltration, *Key Engineering Materials Vols. 132-136*, pp. 1715-1718 (1997).
57. Elizer M. Rabinovich, Sol-Gel Processing - General Principles (Chapter 1) 1-37, en *Sol-Gel Optics: Processing and applications* (Edited by Lisa C. Klein) Kluwer Academic Publishers 1994.
58. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekking, K. Keizer, A.J. Burggraaf, Microstructural properties of non-supported microporous ceramic membrane top-layers obtained by the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids* 195, 203-217 (1996).
59. Balagalopal N. Nair, J.W. Elferink, K. Keizer AND H. Verweij, Preparation and Structure of Microporous Silica Membranes, *J. Sol-Gel Science and Techn.* 8, 471-474 (1997).
60. Nieck Benes, Arian Nijmeijer, Henk Verweij, Microporous Silica Membranes, 335-372, en *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes*, N.K. Kanellopoulos (Editor), 2000 Elsevier Science B.V.
61. R. Vacassy, C. Guizard, V. Thoraval, L. Cot, Synthesis and characterization of microporous zircona powders: Application in nanofilters and nanofiltration characteristics, *J. Membr. Sci.* 132, 109-118 (1997).
62. Egbert Jakobs, W.J. Koros, Ceramic membrane characterization via the bubble point technique, *J. Membr. Sci.* 124, 149-159 (1997).
63. L. Palacio, P. Prádanos, J.I. Calvo, A. Hernández, C. Almandoz, M. Amaral, J. Marchese, Estudio de la distribución de poros activos y totales en membranas cerámicas planas de microfiltración, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 39 [3] 217-222 (2000).
64. Toshinori Tsuru, Tomoya Hino, Tomohisa Yoshioka, Masashi Asaeda, Permeometry characterization of microporous ceramic membranes, *J. Membr. Sci.* 186, 257-265 (2001).
65. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huits In't Veld, K. Keizer, A.J. Burggraaf, First International Conference on Inorganic Membranes (1989) 323-28.
66. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S. and Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
67. A. Ch. Mitropoulos, K. Beltsios, Th. A. Steriotis, F.K. Katsaros, P. Makri and N.K. Kanellopoulos, The Combination of Equilibrium and Dynamic Methods for the Detailed Structural Characterisation of Ceramic Membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 1545-1528 (1998).
68. E.S. Killinides, T.A. Steriotis, A.K. Stubos, K.L. Stefanopoulos, A.Ch. Mitropoulos, N. Kanellopoulos, Structural Characterization and Applications of Ceramic Membranes for Gas Separations, 429-438, en *Studies in Surface Science and Catalysis* 128, K.K. Unger et al (Editor), 2000 Elsevier Science B.V.
69. Diane A. Bailey, Christopher D. Jones, Andrew R. Barron, Mark R. Wiesner, Characterization of alumoxane-derived ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, 176, 1-9 (2000).
70. John D.F. Ramsay, Characterization of the Pore Structure of Membranes, *MRS BULLETIN / March* 1999, 36-40.
71. J.A. Martín Gago. "La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas" (Capítulo 19), pp. 519-540 en *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, José M. Albella (Editor). Editorial CSIC.
72. J. Marchese, C. Almandoz, M. Amaral, L. Palacio, J.I. Calvo, P. Prádanos, A. Hernández, Fabricación y caracterización de membranas cerámicas tubulares para microfiltración, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 39 [2] 215-219 (2000).
73. J.I. Calvo, L. Palacio, P. Prádanos, A. Martín, F. Martínez, A. Hernández, Estudio estructural de membranas cycloporo de microfiltración, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 39 [4] 520-524 (2000).
74. Zhiqiang Zeng, Xiaoyue Xiao, Zhilun Gui, Longtu Li, AFM study on surface morphology of $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ composite ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, 136 153-160 (1997).
75. C.A.M. Siskens, Applications of ceramic membranes in liquid filtration (Chapter13) 619-639, en *Fundamentals of Inorganic Science and Technology*, Edited by A.J. Burggraaf and L. Cot, 1996 Elsevier Science B.V.
76. L.R. Fukumoto, P. Delaquis and B. Girard, Microfiltration and Ultrafiltration Ceramic Membranes for Apple Juice Clarification, *Journal of Food Science Vol. 63*, No. 5, 845-850 (1998).
77. Athina Tziboula, W. Steele, I. West and D.D. Muir, Microfiltration of milk with ceramic membranes: Influence on casein composition and heat stability, *Milchwissenschaft-Milk Science International* 53 (1) 1998.
78. André Grangeon, Philippe Lescoche, Flat ceramic membranes for the treatment of dairy products: comparison with tubular ceramic membranes, *Lait* 80, 5-14 (2000).
79. Luc Fillaudeau, Hélène Carrère, Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes, *J. Membr. Sci.* 196, 39-57 (2002).
80. Jeffrey Chi-Sheng Wu, En-Hsien Lee, Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes, *J. Membr. Sci.* 154, 251-259 (1999).
81. Peter Bolduan, Siegfried Klawuhn, Recycling of hot waste water, *Environmental Technology* 1, 70-72 (2000).
82. Abrahan S.C. Chen, Nicholas Stencel, David Ferguson, Using ceramic membranes to recycle two nonionic alkaline metal-cleaning solutions, *J. Membr. Sci.* 162, 219-234 (1999).
83. Christelle Harscoat, Michel Y Jaffrin, Patrick Paullier, Bernard Courtois and Josiane Courtois, Recovery of microbial polysaccharides from fermentation broths by microfiltration on ceramic membranes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 571-579 (1999).
84. Anil K. Prabhu, S. Ted Oyama, Highly hydrogen selective ceramic membranes: applications to the transformation of greenhouse gases, *J. Membr. Sci.* 176, 233-248 (2000).
85. Heiko Bender, Anne Pflänzel, Nicola Saunders, Peter Czemark, Gerardo Catapano, and Joerg Vienken, Membranes for Endotoxin Removal from Dialysate: Considerations on Feasibility of Commercial Ceramic Membranes, *Artif. Organs*, Vol.24, No. 10, 2000.
86. David Ferguson, Abrahan S.C. Chen, and Nicholas Stencel, Recycling a noanionic aqueous-based metal-cleaning solution with a ceramic membrane: pilot-scale evaluation, *Environmental Progress* (Vol.20, No.2) July 2001.
87. Yue-Sheng Lin, Anthonie J. Burggraaf, Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1) 219-224 (1991)
88. M.J. Ariza, A. Cañas, E. Rodríguez-Castellón, A. Cabeza, J. Benavente, Modificación de una membrana de alúmina ($\square-Al_2O_3$): Caracterización mediante parámetros electroquímicos y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, *Bol. Soc. Ceram. V.*, 41 (1) 122-125 (2002).
89. Pei Wang, Nanping Xu, Jun Shi, A pilot of the treatment of waste rolling emulsion using zircona microfiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 173, 159-166 (2000).
90. E. Passalacqua, S. Freni, F. Barone, Alkali resistance of tape-cast SiC porous ceramic membranes, *Materials Letter* 34, 257-262 (1998).
91. P. Blanc, A. Larbot, M. Persin, L. Cot, Preparation of hafnia ceramic membranes for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 134, 109-115 (1997).

Recibido: 05.11.03

Aceptado: 29.01.04

