

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MEMBRANAS DE SiO₂-ZrO₂ DE PERVAPORACIÓN

En el contexto de este trabajo, han sido desarrolladas membranas cerámicas de PV, cuya capa activa está formada por óxidos mixtos de sílice, SiO₂, y zirconia, ZrO₂, mediante el método sol-gel, que se divide en dos rutas principales, esquematizadas en la Figura 2.1. En ambos casos se trata de la hidrólisis de un precursor organometálico, seguida de una reacción de polimerización/condensación simultáneas, utilizando un ácido mineral como catalizador. La química del proceso sol-gel a partir de precursor de sílice ha sido extensamente desarrollada por Brinker y Scherer (1990).

La ruta de la derecha en la Figura 2.1 se conoce como la ruta del gel polimérico y consiste en la hidrólisis y condensación del precursor en condiciones controladas para obtener un gel polimérico lo más lineal posible (Lin *et al.*, 2002) que dé lugar a una estructura microporosa. Para ello, las reacciones de condensación rara vez se completan del todo en el líquido y deben proceder durante las etapas de procesado subsiguientes. Por ello, las etapas posteriores de secado y calcinación determinan la naturaleza de la membrana.

La ruta de la izquierda de la Figura 2.1 se llama ruta del sol coloidal y consiste en fabricar partículas basadas en sílice de distintos tamaños y apilarlas en capas sobre el sustrato poroso, para obtener membranas de diferentes tamaños de poro. Las desventajas de este método son la dificultad de evitar la formación de grietas en las membranas y la infiltración potencial en los poros del soporte durante la etapa de recubrimiento (Lin *et al.*, 2002). Una solución es jerarquizar el empaquetamiento de las nanopartículas sobre el soporte poroso, de manera que cada capa corrija los defectos de la precedente al mismo tiempo que modifica la distribución de tamaños de poro.

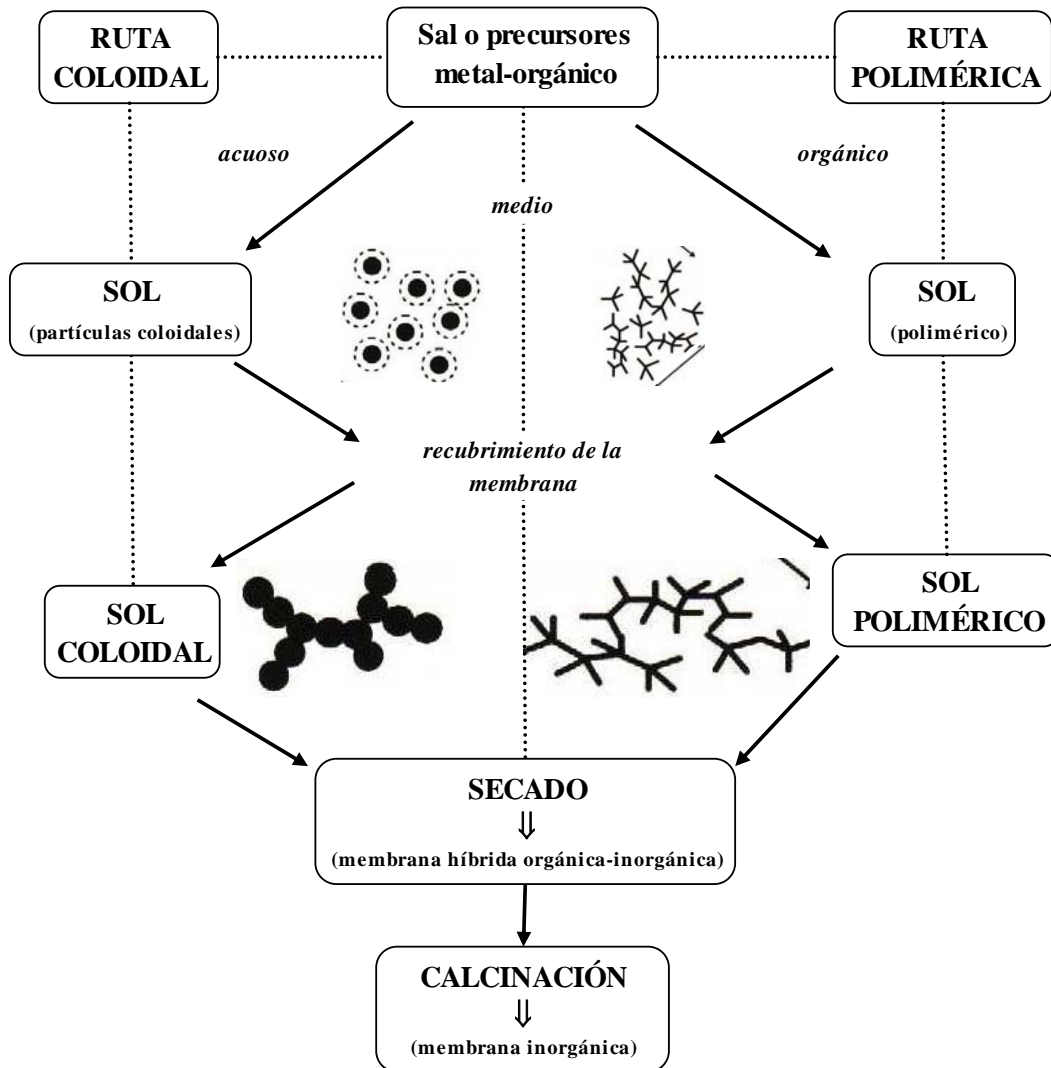


Figura 2.1. Diagrama de las dos rutas sol-gel utilizadas en la preparación de membranas cerámicas (izquierda) ruta del sol coloidal; (derecha) ruta del gel polimérico. (Extraído de Burggraaf y Cot, 1996)

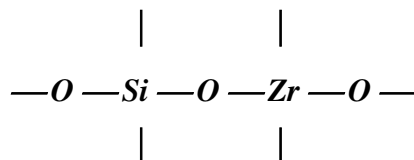


Figura 2.2. Microestructura del compuesto de sílice y zirconia.

El óxido de silicio o sílice, SiO_2 , (Iler, 1979) posee una estructura amorfa y muy porosa en un amplio rango de temperaturas, por lo que es aceptado como un material de membrana favorable para la obtención de flujos elevados. No obstante, la sílice no parece ser muy estable en presencia de agua a elevadas temperaturas (Asaeda *et al.*, 2001). El óxido de zirconio o zirconia, ZrO_2 , posee propiedades cerámicas favorables tales como altas resistencia química, estabilidad térmica, alta dureza mecánica y conductividad iónica a elevadas temperaturas, aunque en este caso los poros están constituidos por los huecos entre los granos cristalinos (entre partículas) debido a sus formas cristalinas (Yang, 2002). El número de este tipo de poros es limitado y su tamaño no se controla con facilidad, por lo que es difícil preparar membranas cristalinas porosas de zirconia para separaciones moleculares. En los últimos años, varios grupos de investigación (Aguilar *et al.*, 2000; Zhan y Zeng, 1999) han utilizado las propiedades químicas del óxido de zirconio, mezclándolo con el de silicio para obtener óxidos mixtos más estables y robustos para su aplicación en endurecimiento de cerámicas, vidrios resistentes a los álcalis, y catálisis heterogénea. Estas propiedades están relacionadas con el grado de mezcla de los óxidos componentes a nivel molecular, esto es, la formación del enlace Si-O-Zr tal como está esquematizado en la Figura 2.2.

El método sol-gel abrió una nueva vía de síntesis a baja temperatura ya que permite controlar las propiedades de un material a partir de precursores líquidos muy puros, de forma que reúna las características necesarias para ser utilizado como membrana selectiva. Guizard *et al.* (2002) utilizaron el método sol-gel de óxidos mixtos para mejorar la estabilidad de sus membranas de nanofiltración de disolventes orgánicos. Asaeda *et al.* (2002) sintetizaron otras membranas aparentemente más robustas, respecto a su estabilidad en presencia de agua caliente, utilizadas en la separación de disoluciones acuosas de disolventes orgánicos mediante pervaporación. (Lin *et al.*, 2002)

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se han preparado membranas microporosas utilizando mezclas de sílice y zirconia, preparadas mediante dos rutas del método sol-gel. La primera, aprendida en el *Institut Européen des Membranes* (IEM, Montpellier, Francia) se conoce como la ruta del gel polimérico. Las

membranas obtenidas por este método se denotarán $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-X}\%$, donde X indica su contenido molar en ZrO_2 de 0, 5, 10 y 20%, respectivamente.

La segunda, aprendida en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Hiroshima (Japón), es la ruta del sol coloidal. Todas las membranas obtenidas por este método tienen una composición molar de sílice y zirconia del 50%; la diferencia entre las distintas membranas que se prepararon radica en el número de capas y el tamaño de las nanopartículas depositadas, que otorgan unas propiedades finales diferentes a la membrana de cara al proceso de separación.

En este apartado se van a describir los productos utilizados en la síntesis de los soles, los métodos de preparación de soles y membranas, así como las técnicas que permiten caracterizar las propiedades de los diversos productos obtenidos durante todas las etapas de síntesis:

1. preparación del sol o fase activa
2. preparación de la membrana al depositar el sol sobre un soporte poroso,
3. calcinación.

2.1. PRODUCTOS DE PARTIDA

2.1.1. Precursores

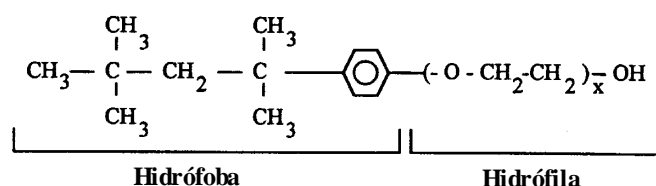
- Tetraetoxisilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 98%, CAS 78-10-4, Aldrich, Fluka) es la fuente de sílice, SiO_2 , en la preparación de membranas inorgánicas hidrófilas.
- *n*-propóxido de zirconio ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$, 70% en peso, en *n*-propanol, Aldrich) es la fuente de zirconia, ZrO_2 , utilizada en el IEM (Montpellier, Francia) para la preparación de membranas según la ruta del gel polimérico.
- Butóxido de zirconio (ZrTB , 90% en peso en etanol, ALDRICH) es la fuente de zirconia utilizada en la Universidad de Hiroshima (Japón) para preparar membranas de óxidos mixtos según la ruta del sol coloidal.

- Acetilacetona (acacH, CH₃COCH₂COCH₃, 99+%, Aldrich) es el agente gelatante empleado en la preparación de membranas inorgánicas de óxidos mixtos de sílice y zirconia en el IEM (Montpellier, Francia).

2.1.2. Disolventes y otras disoluciones acuosas

- Etanol absoluto (C₂H₆O, 99,8%, Carlo Erba ó Aldrich) es el disolvente utilizado para disolver el precursor de sílice, TEOS.
- Ácido clorhídrico (HCl, 35% ó 37%, SDS) es el catalizador utilizado en la hidrólisis del TEOS.
- 1-propanol (C₃H₈O, 99,5%, SDS) es el disolvente utilizado en la preparación del sol de zirconia a partir del Zr(OPr)₄.
- Agua ultrapura (resistividad 18,2 MΩ, Millipore MiliQ), que se utiliza para acelerar la hidrólisis del TEOS en la preparación de membranas de sílice.
- Alcohol poliéter alquilfenilo, de la serie de los octilfenoles, Triton X (Aldrich). Se han escogido surfactantes no iónicos ya que estos no contienen sales minerales, por lo que pueden ser eliminados en el tratamiento térmico necesario para la formación del óxido y no dejan rastros de iones no deseados. También poseen otras ventajas interesantes para el proceso sol-gel:
 - Aumentan la viscosidad del sol, facilitando su posterior depósito,
 - Son miscibles en medio alcohólico,
 - Su cabeza polar se fija sobre las sustancias polimerizadas, modificando las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Estos surfactantes no iónicos (nombrados TX a partir de este momento) son obtenidos por reacción del octilfenol con el óxido de etileno y tienen la fórmula general siguiente (Balzer, 1994):



La letra X indica el número medio de unidades de óxido de etileno (OE) en la cadena hidrófila. La Tabla 2.1 indica las longitudes de cadena disponibles en los productos comerciales y utilizados en este trabajo.

Tabla 2.1. Número de unidades OE(X) y valor calculado de HLB (Equilibrio Hidrófilo-lipofílico) para los surfactantes comerciales utilizados. (Balzer, 1994)

Producto	Valor de X	Valor calculado de HLB
TX15	1	3,6
TX35	3	7,8

2.1.3. Soportes

- Para las membranas sintetizadas en el IEM se emplearon como soporte tubos de γ - Al_2O_3 comercializados por PALL Exekia (Bazet, Francia, referencia: ET1075005UG). Tienen 15 cm de largo y están esmaltados hasta 2,5 cm en cada extremo, con diámetros interno y externo de 7 y 10 mm, respectivamente. La estructura porosa de este soporte, cuya sección transversal se muestra en la Figura 2.3, es asimétrica, ya que consta de cuatro capas distintas: la más externa de 1,5 mm de espesor con diámetros de poro medios de 10 μm (α -alúmina), dos capas intermedias de espesores 80 μm y 40 μm (α -alúmina), respectivamente, con tamaños de poro medios de 0,8 μm y 0,2 μm , respectivamente, y una capa interna mesoporosa de γ -alúmina con tamaños de poro medios de 5 nm.

Antes de depositar la capa activa, los soportes se lavan con agua, alcohol y acetona, sucesivamente, y se secan en estufa a 100°C.

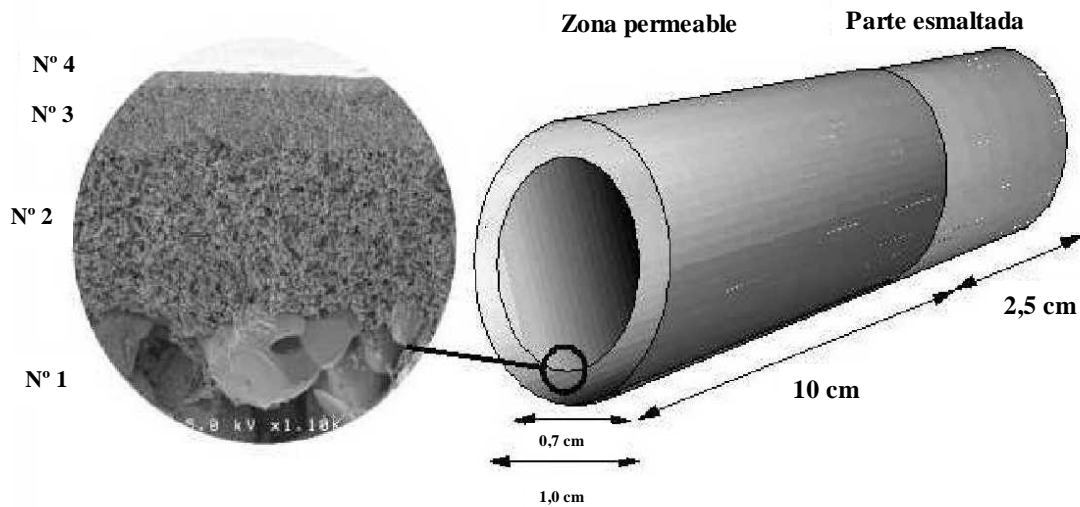


Figura 2.3. Soporte comercial, con sección transversal de su estructura porosa.

- Para las membranas preparadas en la Universidad de Hiroshima, se utilizaron como soportes porosos tubos de α -alúmina cortados en trozos de 13 cm de largo, 1 cm de diámetro externo, porosidad del 50%, 1 μm en tamaño medio de poro y coeficiente de expansión térmica de $63 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. El tubo de α -alúmina es conectado y sellado a un tubo de vidrio de 8 mm de diámetro exterior mediante dos tipos de pasta vítrea (BH-W/K: $=45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$; GA-4: $=63 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$; Japan Electric Glass Co.). Uno de los extremos está cerrado y el otro abierto (obsérvese la Figura 3.5 en el Capítulo 3), éste último utilizado para recoger los permeados durante la pervaporación. Una vez enfriadas las conexiones con los tubos de vidrio, la superficie del tubo de alúmina se pule utilizando papel de lija (#320 y #1.000) y se lavan en agua hirviendo durante una hora. (Yang, 2002)

2.2. METODO SOL-GEL POLIMERICO (INSTITUT EUROPEEN DES MEMBRANES)

En el IEM se utilizó la ruta del gel polimérico representada en la Figura 2.1 para obtener membranas inorgánicas con fase activa de sílice y de óxidos mixtos de sílice y zirconia.

La Tabla 2.2 resume las tres etapas fundamentales en la preparación de membranas de acuerdo con el método sol-gel, así como las condiciones de preparación que se han variado al preparar membranas de sílice y zirconia por la ruta del gel polimérico en cada una de las etapas.

Tabla 2.2. Condiciones de síntesis de membranas inorgánicas según el método sol-gel polimérico.

Etapas	Condiciones	Rango
Preparación del sol	Composición: %ZrO ₂ : surfactante: Temperatura: Maduración del sol antes del recubrimiento sobre el soporte:	0 – 50 mol% sin surfactante, o con surfactante tipo (TX15, TX35) concentración: [TX]/Si: 0,10 - 0,30 25°C (sin reflujo) 80°C (con y sin reflujo) 0 – varios días
Preparación de la membrana: recubrimiento del sol sobre el soporte	Elección del soporte Longitud de la membrana Modo de recubrimiento: envoltura con papel Parafilm: tiempo de contacto sol/soporte: Número de capas depositadas: Temperatura de secado: Atmósfera de secado:	3, 7,5 y 15 cm inundación por el extremo superior inundación desde el extremo inferior sí o no 1 – 3 minutos 1 – 2 4°C or 25 °C seca (ambiente), húmeda (98%)
Calcinación	Temperatura Uso de aire como gas inerte	dos períodos a temperatura constante de 350°C y 450°C sí o no

2.2.1. Preparación del gel polimérico

La primera etapa es la preparación del sol, como se indica en la Tabla 2.2. Con el fin de encontrar las condiciones que den lugar a membranas cerámicas de pervaporación de elevado rendimiento, se variaron condiciones de preparación de este sol en el rango indicado en la tercera columna de la Tabla 2.2.

Atendiendo a la composición del sol, se prepararon membranas de sílice y de sílice y zirconia en proporciones molares de 5 a 50% de zirconia.

Tabla 2.3. Número de moles de los diferentes productos de la mezcla para la preparación del sol de sílice.

TEOS	H ₂ O	Etanol	HCl
1	4	4.5	0.04

En el caso de las membranas de sílice, la hidrólisis del TEOS se realiza a una temperatura de 80°C con reflujo en un balón de doble entrada, en el equipo experimental mostrado en la Figura 2.4. En este balón se introduce el alcóxido precursor de silicio, TEOS, junto con etanol, agua y ácido clorhídrico en las proporciones molares especificadas en la Tabla 2.3. El agua se añade a la mezcla con el propósito de acelerar la reacción de hidrólisis del TEOS, que de otro modo transcurriría de forma demasiado lenta. Este balón es sumergido en un baño de aceite a la temperatura de reacción, y conectado a una columna de reflujo. Tanto la disolución como el baño termostatzado están fuertemente agitados mediante agitadores magnéticos. Se deja reaccionar esta mezcla durante dos horas.



Figura 2.4. Equipo experimental utilizado para la preparación del sol de sílice a reflujo a 80°C.

Esta reacción se preparó también a temperatura ambiente, sin reflujo, en un vaso de precipitados con tapón y fuerte agitación. En ambos casos, se obtiene un sol polimérico que se deposita sobre el soporte comercial poroso, donde se deja enfriar hasta temperatura ambiente, para formar un gel polimérico, es decir, una red tridimensional de poros interconectados que encierran el disolvente y darán lugar a la estructura microporosa de la capa activa depositada en la cara interior del tubo cerámico.

Otra de las variables estudiadas es el envejecimiento o maduración del sol, es decir, el tiempo que transcurre entre que se considera finalizada la reacción de formación del sol y el recubrimiento de éste sobre el soporte de alúmina.

Tabla 2.4. Número de moles de los diferentes productos de las mezclas de soles de zirconia y sílice.

Sol de SiO₂:	TEOS	Etanol	HCl
	1	4	1
Sol de ZrO₂:	Zr(OPr) ₄	acacH	1-PrOH
	1	0.5	3

Se varía también la composición de sílice y zirconia utilizadas, para obtener los soles de óxidos mixtos. Para ello, se preparan por separado disoluciones de TEOS y de propóxido de zirconio. El sol de sílice se prepara mezclando TEOS con las

cantidades de etanol y ácido clorhídrico indicadas en la Tabla 2.4 y agitando con fuerza. La reacción se llevó a cabo bajo fuerte agitación durante dos horas, de dos maneras diferentes: (a) a reflujo y 80°C en el sistema de la Figura 2.4 y (b) a temperatura ambiente en un vaso de vidrio con tapa. La disolución de zirconia se obtiene a partir de la disolución comercial de propóxido de zirconio en 1-propanol, a la que hay que añadir aún 1-propanol para evitar la precipitación del alcóxido. Las proporciones de reactivos añadidas están recogidas en la Tabla 2.4. La acetilacetona (acacH) es un fuerte agente complejante que modifica la reactividad del alcóxido formando complejos mixtos que tienen distintas propiedades fisicoquímicas por lo que son más difíciles de hidrolizar que los grupos alcóxido (Cot *et al.*, 2000). El sol de zirconia, tras ser agitado a temperatura ambiente durante una hora, se añade al sol de sílice, una vez enfriado éste en el caso de la preparación (a). De esta manera se compensan las distintas reactividades de los dos precursores utilizados para formar un material homogéneo, y se estudia la influencia del reflujo en la obtención del sol de sílice sobre las propiedades finales de la membrana de óxidos mixtos. La disolución conjunta es agitada durante 40 minutos más para obtener el sol de sílice y zirconia, en proporción molar de sílice y sílice entre el 5 y el 50% en moles de zirconia.

También se ha estudiado la influencia del uso de surfactantes sobre las características texturales del material de la membrana. Estas sustancias tienen la propiedad de formar micelas hidrófilas e hidrófobas, controlando las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores. Además, los surfactantes generan una porosidad residual al ser eliminados durante el tratamiento térmico y permiten controlar la conectividad de los poros y por tanto, la tortuosidad y la permeabilidad del material poroso. (Cot *et al.*, 2000).

Por lo tanto, se añadieron al sol de sílice dos tipos de surfactantes denominados TX15 ó TX35 según la longitud de cadena (Tabla 2.1), en las proporciones molares $[TX]/[TEOS] = 0,15$ y $0,30$.

2.2.2. Preparación de membranas: método "*slip casting*"

Una vez preparados, los soles de sílice o de óxidos mixtos de sílice y zirconia son depositados en el interior de los soportes comerciales de γ -alúmina para fabricar las membranas. Esta preparación consta de dos etapas:

- Recubrimiento
- Calcinación

El recubrimiento de los soles preparados por el método sol-gel polimérico sobre el soporte tubular se realiza según el procedimiento conocido como *slip casting*. Este consiste en un llenado o inundación del tubo cerámico dispuesto en posición vertical, seguido de un vaciado. El disolvente se infiltra rápidamente en la porosidad del soporte (por succión capilar) y provoca una acumulación de materia en la superficie del mismo. De este modo se forma una capa cuyo espesor está controlado por el tiempo de contacto entre el sol y el soporte, las características del soporte (tamaño de poro, porosidad) y las del sol (concentración, viscosidad y tamaño de partículas). Se estudió el efecto de realizar el recubrimiento inundando el tubo "desde arriba" (Figura 2.5) o "por abajo" (Figura 2.6), para evitar heterogeneidad en el espesor de la capa activa a lo largo del tubo cerámico.

El método de recubrimiento representado en la Figura 2.5 consiste en el llenado del tubo soporte con el sol desde una pipeta Pasteur, estando el otro extremo del tubo cerámico cerrado con papel Parafilm, posterior vaciado al cabo de un tiempo de contacto determinado y dos cambios de sentido para evitar variaciones de espesor a distintas posiciones del tubo.

El método representado en la Figura 2.6 consiste en conectar un tubo de goma al extremo inferior del tubo cerámico. El sol a depositar se introduce en este tubo de goma, manteniendo éste más bajo que el extremo inferior del soporte, y subiéndolo rápidamente en paralelo al tubo cerámico, a modo de vasos comunicantes, hasta que el nivel de líquido alcance toda la longitud del soporte, asegurando que todo el interior del tubo de soporte está inundado por el sol. Se mantiene esta posición durante un tiempo determinado de contacto entre el sol y el soporte (de 1 a 3

minutos). La Figura 2.7 muestra una fotografía del sistema experimental donde se ha realizado el recubrimiento del sol en el soporte de esta manera.

El tiempo de contacto entre el sol y el soporte se varió entre 1 y 3 minutos, entre el llenado y vaciado del tubo cerámico, y entre el vaciado y el cambio de sentido.

Se han utilizado tres longitudes del tubo cerámico de soporte: 3 cm, 7,5 cm y 15 cm. Las primeras membranas se prepararon sobre trozos de 3 cm para su posterior rotura y observación en el microscopio electrónico, con el objetivo de adecuar las condiciones de síntesis y el procedimiento de recubrimiento para obtener una capa activa de espesor lo más homogéneo posible, lo cual se revela más complicado cuanto mayor es la longitud del tubo cerámico de soporte.

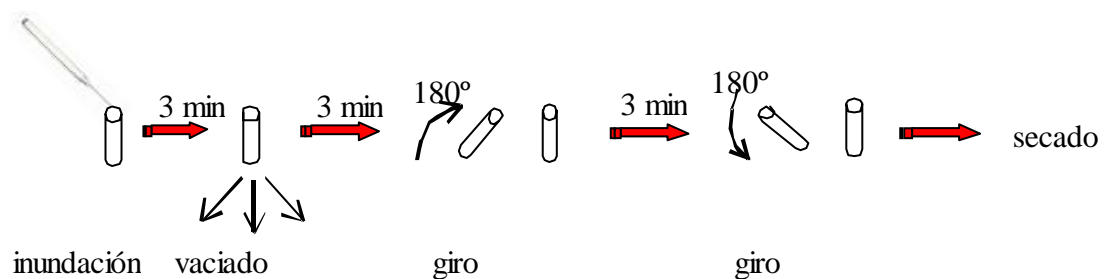


Figura 2.5. Método de recubrimiento por inundación "desde arriba".

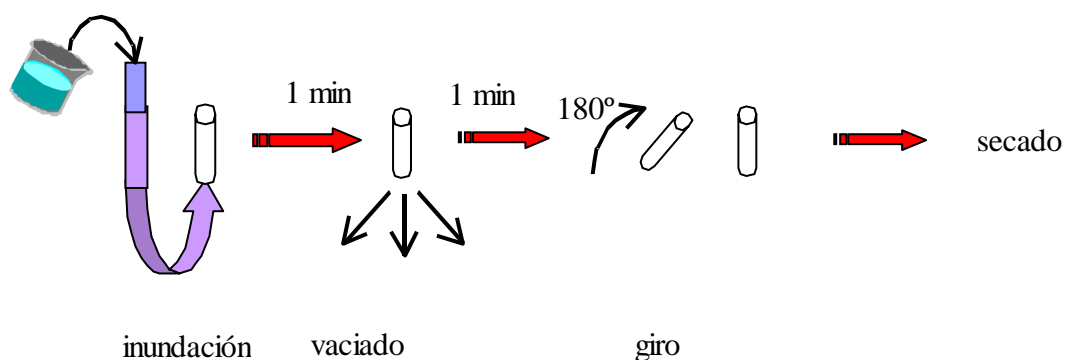


Figura 2.6. Método de recubrimiento por inundación "desde abajo".



Figura 2.7. Sistema experimental para realizar la deposición de la capa activa en el interior de los soportes comerciales de PALL Exekia.

El sol obtenido por el método sol-gel polimérico es un líquido poco viscoso y se observó en las fotografías que se infiltra en la capa intermedia de γ -alúmina del tubo soporte. Para impedir esta impregnación, se trató de reducir las fuerzas capilares generadas en el interior de los poros envolviendo el exterior del soporte cerámico con papel Parafilm antes de realizar el depósito del sol.

Una vez depositado el sol sobre el soporte, se deja secar la membrana. De esta forma, tiene lugar la evacuación del disolvente residual que se encuentra retenido en la fina película depositada sobre la superficie interna del tubo. Para obtener una capa activa delgada, homogénea y sin defectos, es necesario definir adecuadamente las condiciones de secado, como el tiempo (desde varias horas a varios días), la temperatura (25°C, 4°C) o la humedad relativa (ambiental o del 98%, colocando la membrana en un desecador en presencia de una disolución saturada de sulfato de cobre, CuSO_4).

Los defectos de la superficie activa de la membrana tras la etapa de secado se pueden corregir mediante un segundo recubrimiento con el mismo sol. Se prepararon algunas membranas de 3 cm de longitud depositando sol de sílice dos veces con secado intermedio para observar el efecto en la microestructura de la capa activa final.



Figura 2.8. Horno tubular utilizado en la calcinación de las membranas preparadas por la ruta del gel polimérico y *slip casting*.

Después de la etapa de secado, viene la etapa de calcinación. Esta consiste en el tratamiento térmico en un horno tubular (Figura 2.8), para eliminar productos orgánicos y consolidar la capa inorgánica. En todos los casos, si la expulsión de los compuestos orgánicos es demasiado brusca, la capa se agrieta. Por lo tanto, la velocidad de calentamiento no debe ser demasiado rápida. Los intervalos de temperatura correspondientes a la descomposición de los productos orgánicos (disolvente y agua residuales, acetilacetona y surfactantes) se determinaron mediante análisis termogravimétrico del material pulverulento de la fase activa.

En consecuencia, para la calcinación se adoptó un calentamiento a velocidad de 1°C/min hasta la temperatura de 350°C, que se mantuvo durante 3 horas, seguido de otra rampa de temperatura hasta 450°C y mantenimiento de esta temperatura durante 5 horas, antes de empezar a enfriar, a la misma velocidad, hasta temperatura ambiente.

El Anexo 1 recoge la tabla con todas las membranas que han sido preparadas según la ruta del gel polimérico, variando las condiciones en las distintas etapas de fabricación que se han resumido previamente en la Tabla 2.2.

2.2.3. Caracterización de membranas mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

Para observar el corte transversal y la superficie de la membrana, las membranas obtenidas tras el tratamiento térmico, una vez frías, se rompen de un golpe seco sobre la zona central del tubo, envuelto en papel para que el corte sea lo más nítido posible. Se colocan en un portamuestras metálico los trozos que, más alejados de los extremos del tubo, mejor representan la superficie de la capa activa y el corte transversal medio. Estas muestras se someten a un tratamiento para hacerlas conductoras aplicando un recubrimiento de platino obtenido mediante pulverización a vacío.

La microscopía electrónica de barrido proporciona detalles visuales acerca de la morfología superficial y transversal de las membranas (espesor, defectos, homogeneidad). La observación del corte transversal o superficial de las membranas sintetizadas en el IEM (Montpellier, Francia) se ha realizado en un microscopio electrónico de barrido con efecto de campo (*Field Emission – Scanning Electron Microscopy*, FE-SEM) HITACHI S4500, con el que se pueden alcanzar aumentos de hasta 300000 y una resolución de 1,5 nm, lo que permite observar las muestras a voltaje de baja aceleración y con una metalización más suave que en microscopía SEM convencional (Burggraaf y Cot, 1996), evitando dañar las estructuras frágiles de las membranas.

Esta técnica se ha utilizado para observar los efectos de los diversos parámetros que afectan a las etapas de la síntesis de una membrana (preparación del sol, preparación de la membrana, tratamiento térmico).

En primer lugar, se estudia la viabilidad de la utilización de reflujo y 80°C en la preparación del sol de sílice. Las fotografías de la Figura 2.9 muestran el corte transversal de una membrana de sílice en la que el sol ha sido preparado a 80°C con reflujo, aunque en el caso de la Figura 2.9b este sol ha sido añadido al sol de zirconia en la proporción adecuada para formar una capa activa de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$. Estas fotografías demuestran que el reflujo está mejor adaptado para formar capas de sílice,

mientras que la capa de SiO₂-ZrO₂-10% no es homogénea, ni en su sección transversal (donde se observan aglomerados) ni en superficie (alta rugosidad).

- Por lo tanto, en adelante, el sol destinado a la elaboración de membranas de sílice, se preparó a 80°C con reflujo, mientras que el sol de sílice destinado a la preparación de las membranas mixtas se preparó bajo agitación a temperatura ambiente (25°C).

El efecto del envejecimiento del sol de sílice se observa en la Figura 2.11, la cual muestra el corte transversal de una membrana obtenida al depositar un sol “maduro” (de 1-2 días de edad) sobre el soporte cerámico. En efecto, esto da lugar a la formación de capas muy gruesas (~500 a 1.000 nm) y grietas por toda la superficie. Estas grietas pueden observarse incluso sin necesidad del microscopio electrónico.

- Por lo tanto, a partir de ahora, todos los depósitos por *slip casting* se han realizado con sol recién preparado.

La influencia de la envoltura del soporte en papel Parafilm para reducir la infiltración del sol en la capa intermedia del soporte se observa en la Figura 2.12 para una membrana de sílice. La capa activa aparece aún muy infiltrada dentro de la capa intermedia de γ -alúmina. La superficie parece suave y brillante, es difícil asegurar si se ha formado capa de sílice en la superficie ni medir su espesor.

El efecto de aumentar el número de capas de sílice depositadas con secado intermedio en el soporte cerámico se observa en la Figura 2.10. Tras el tratamiento térmico final, la capa resultante es demasiado gruesa y se formaron grietas por toda la superficie.

- Por tanto, no es recomendable realizar más de un recubrimiento del tubo cerámico con el sol cuando se utiliza la técnica *slip casting*.

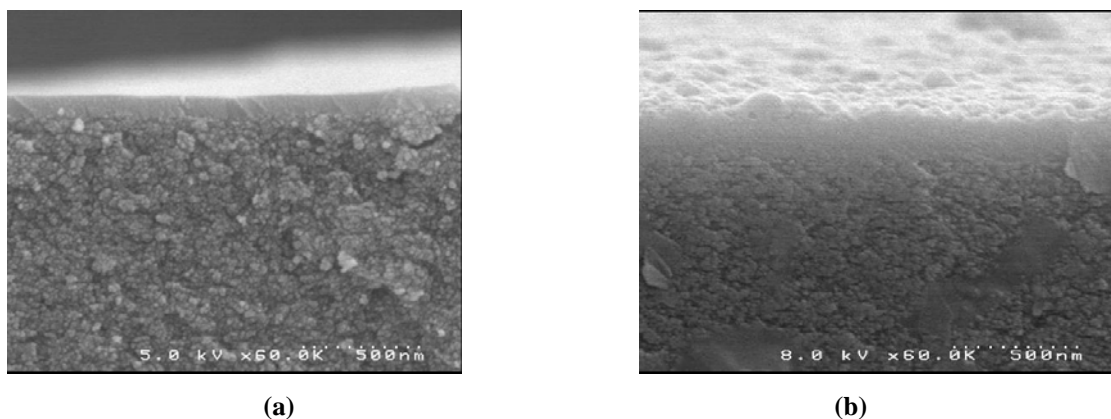


Figura 2.9. Observaciones FE-SEM de la capa de sílice (a) y SiO₂-ZrO₂ 10% (b) sobre los soportes comerciales de alúmina, donde la disolución de sílice ha sido preparada en condiciones de reflujo a 80°C.

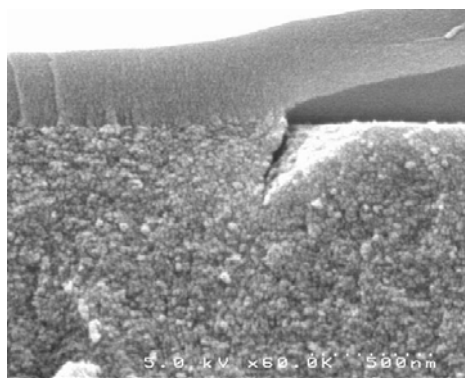


Figura 2.10. Observación FE-SEM de la doble capa de sílice depositada sobre el soporte de γ -alúmina 5nm.

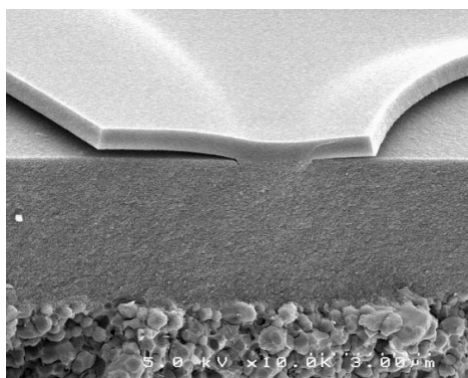
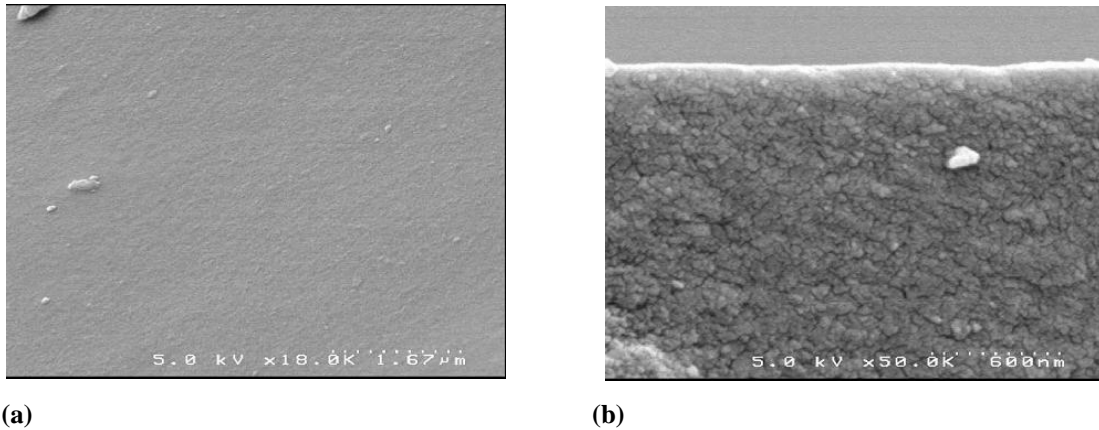
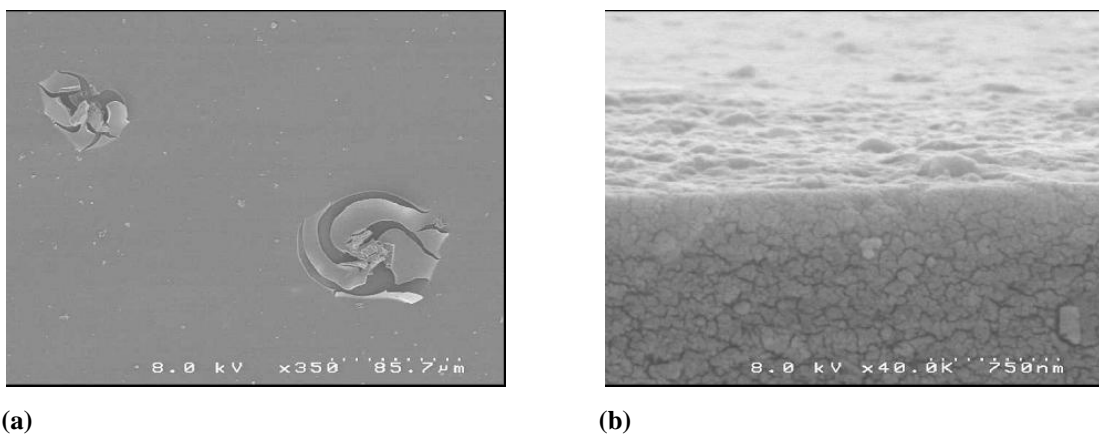


Figura 2.11. Observación FE-SEM de la capa de sílice sobre el soporte cuando el sol tiene una edad de dos días.



(a) (b)
Figura 2.12. Observación FE-SEM de la capa de sílice sobre el soporte, cuando el exterior de éste ha sido envuelto con papel Parafilm previo a realizar el depósito del sol. (a) Superficie; (b) sección transversal.



(a) (b)
Figura 2.13. Observación FE-SEM de la capa de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-10\%}$, cuando el exterior de éste ha sido envuelto con papel Parafilm antes de realizar el depósito del sol. (a) Superficie. (b) Sección transversal.

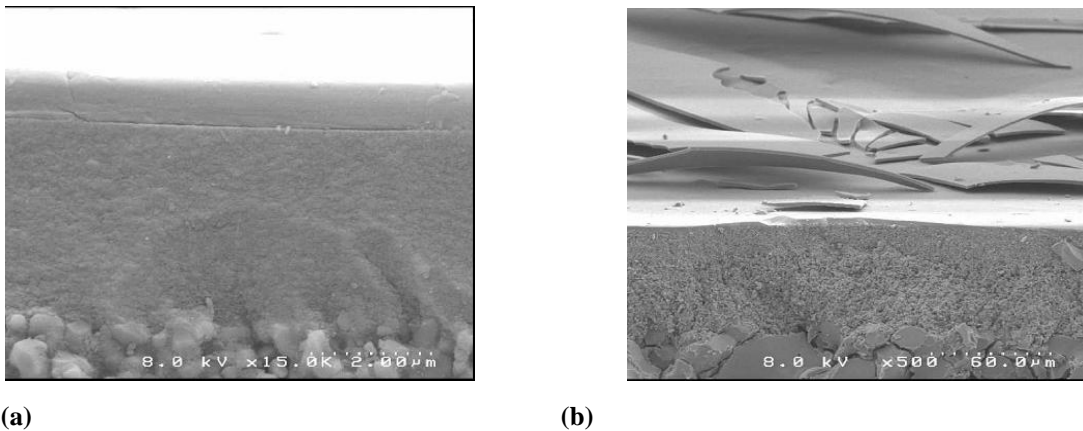


Figura 2.14. Observación FE-SEM de la capa de sílice pura cuando el sol de sílice ha sido preparado con una proporción molar $[TX35]/[TEOS] = 0,30$, depositado sobre el soporte de γ -alúmina 5nm

En el caso de membranas de óxidos mixtos, el uso de agente gelatante para controlar las reactividades de los precursores alcóxidos disminuye la viscosidad del sol, por lo que resulta más importante prevenir la infiltración. El efecto de la envoltura del soporte con papel Parafilm se puede ver en la Figura 2.13 para una membrana de 3 cm de longitud y capa activa de $SiO_2-ZrO_2-10\%$, secada en humedad controlada del 98%. La humedad relativa trata de evitar el desprendimiento del agente gelatante acetilacetona (acacH) durante la etapa de secado. La capa depositada se ha infiltrado en el interior del soporte comercial, por lo que la envoltura con papel Parafilm no parece tener influencia alguna.

- No se puede sacar ninguna conclusión firme sobre el efecto de la envoltura del soporte a la vista de los resultados obtenidos.

En cuanto al uso de surfactantes, la Figura 2.14 muestra el efecto de añadir Triton TX35 con $r = 0,30$, donde r es la proporción molar entre la cantidad de surfactante y la de TEOS, en la preparación del sol de sílice para una membrana de sílice de 3 cm de longitud. La Figura 2.14b muestra que la capa depositada está agrietada y distribuida de manera heterogénea; esto es, hay zonas donde no se

aprecia la capa de sílice junto a zonas donde el espesor de la capa depositada es muy grueso. El uso de surfactante da lugar a valores del espesor de hasta 300 nm (Figura 2.14a), además de aumentar la flexibilidad y plasticidad de la capa depositada.

- El uso de surfactantes no se juzga adecuado para la preparación de membranas inorgánicas hidrófilas para pervaporación por la ruta del gel polimérico y *slip casting*.

Se estudia el efecto del porcentaje molar de zirconia en la composición final de la capa activa, ya que el incremento de óxido de zirconio limita las condiciones de preparación del sol al ser el precursor de zirconio mucho más reactivo que el TEOS. Se han preparado membranas de 3 cm (Figura 2.15) con las composiciones: SiO₂-ZrO₂-5%, SiO₂-ZrO₂-10%, SiO₂-ZrO₂-15%, SiO₂-ZrO₂-20% y SiO₂-ZrO₂-50%. Esta última estaba tan agrietada tras el tratamiento térmico que no se consideró observarla con FE-SEM. En las Figuras 2.15c y 2.15d pueden distinguirse zonas compactas en el interior de la capa de γ -alúmina, para concentraciones mayores del 10%. Estos aglomerados pueden ser debidos a una separación de fases ricas en sílice y zirconia, en el caso de alto contenido en zirconia.

- Las composiciones de ZrO₂ mayores de 20% molar no son adecuadas para fabricar membranas de pervaporación utilizando la técnica de *slip casting*.

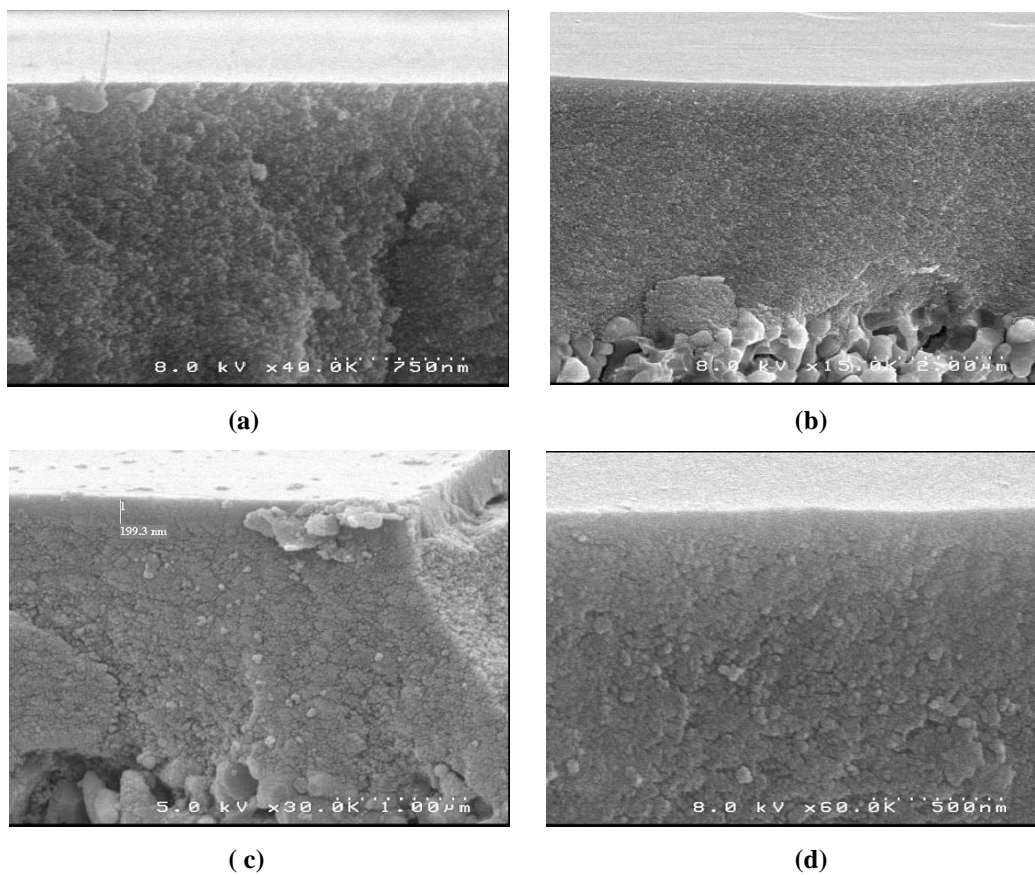
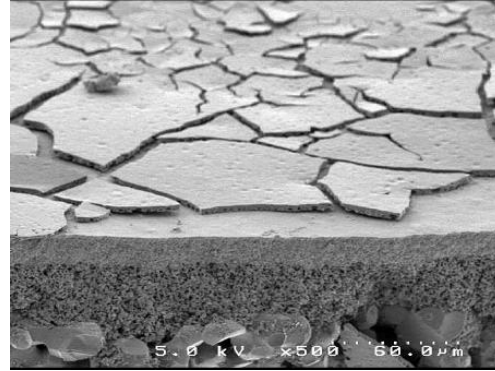
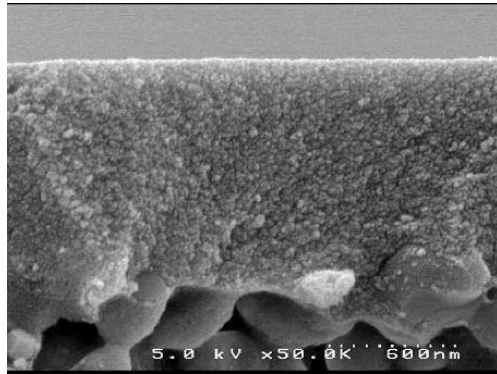


Figura 2.15. Observaciones FE-SEM de las capas de SiO₂-ZrO₂-5% (a) 10% (b) 15% (c) y 20% (d) depositadas sobre el soporte de γ -alúmina.

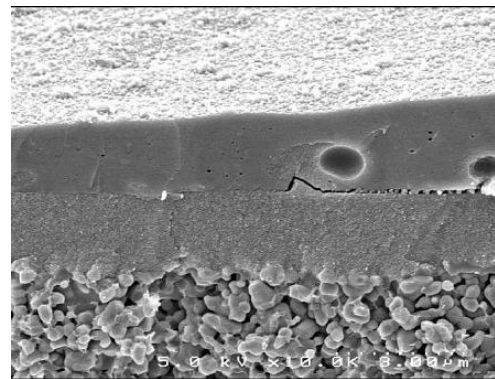
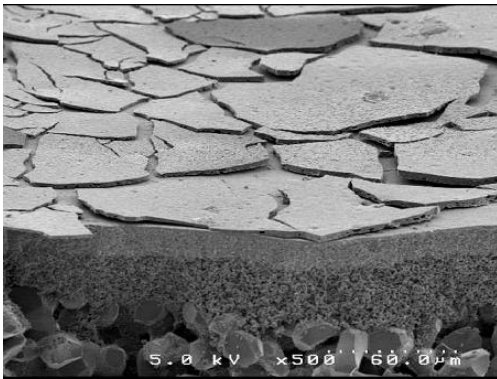
Hasta ahora, se han adecuado las siguientes condiciones de síntesis realizando observaciones FE-SEM de membranas de óxidos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método *slip casting* sobre soportes de 3 cm de longitud:

- El sol de sílice se prepara a 80°C con reflujo para las membranas de sílice sola, y a 25°C sin reflujo para las membranas de óxidos mixtos.
- Se realiza un solo depósito del sol de sílice o sílice y zirconia, por *slip casting*, para obtener una capa activa sin defectos y más o menos delgada.
- Se realizará el depósito sobre el soporte con soles recién preparados.
- El uso de papel Parafilm no es válido para prevenir infiltración de los soles de sílice ni de óxidos mixtos en el interior de los poros del soporte.
- No se considera adecuado utilizar porcentajes molares de zirconia mayores del 20% en la preparación de la fase activa, ya que dan lugar a grietas durante el tratamiento térmico.
- El uso de surfactantes no se juzga adecuado para la preparación de membranas cerámicas hidrófilas para pervaporación por la ruta del gel polimérico y *slip casting*, pues se crean capas demasiado gruesas.

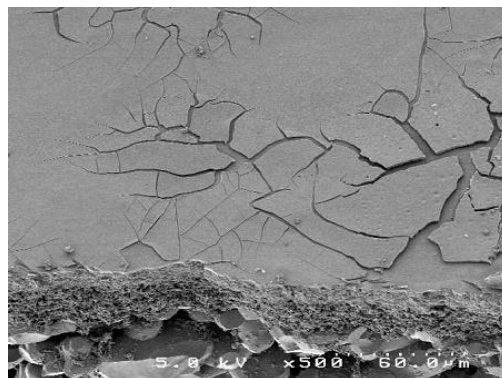
Ahora bien, para los ensayos de pervaporación se precisan membranas con una longitud de 15 cm, utilizando los soportes comerciales de la Figura 2.3. Por lo tanto, es necesario adecuar el método de recubrimiento a esta longitud, de modo la capa activa obtenida sea continua y de espesor homogéneo en toda la longitud del tubo del soporte. Las fotografías de la Figura 2.16 muestran la sección transversal de una membrana de sílice de 15 cm de longitud, donde la capa activa ha sido depositada inundando "por arriba" (Figura 2.5), con un tiempo de contacto de un minuto.



(a)



(b)



(c)

Figure 2.16. Observación FE-SEM del corte transversal y vista superficial de la capa de sílice a lo largo de una membrana de 15 cm de longitud, en la parte superior (a), en el medio del tubo soporte (b) y en la parte inferior (c), cuando el sol se ha introducido en el tubo cerámico "por arriba".

Se observa que se ha producido infiltración del sol de sílice en los poros de la capa de γ -alúmina. La superficie de la capa activa está agrietada a lo largo del tubo soporte, acumulándose en la mitad inferior. Esto se atribuye al procedimiento de deposición utilizado; del mismo modo que en las muestras de membrana de 3 cm.

- A partir de este momento, las membranas de longitud mayor o igual de 7,5 cm se obtendrán inundando el tubo cerámico con el sol desde el extremo inferior y girando el soporte 180° para vaciar, sólo una vez para evitar que se acumule toda la capa activa en el extremo inferior del soporte.

Una vez definido el método de recubrimiento a utilizar, hay que definir las condiciones de secado para prevenir la aparición de fuerzas capilares que puedan dar lugar a grietas o defectos en la superficie de la membrana. El efecto de la atmósfera en que tiene lugar la etapa de secado se observa en las fotografías de la Figura 2.17, para una membrana de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-15\%}$. La membrana de la Figura 2.17a se ha dejado secar en la atmósfera ambiente del laboratorio, mientras que la de la Figura 2.17b ha secado en condiciones de humedad controlada al 98%. La humedad durante la etapa de secado debe evitar que el acetilacetona abandone al alcóxido, favoreciendo las propiedades finales de la membrana. Se observa la formación de una capa activa mucho más adherida al soporte en el caso de la membrana secada en humedad controlada.

- Las membranas de sílice y zirconia preparadas por la técnica *slip casting* serán secadas en condiciones de humedad controlada (98%).

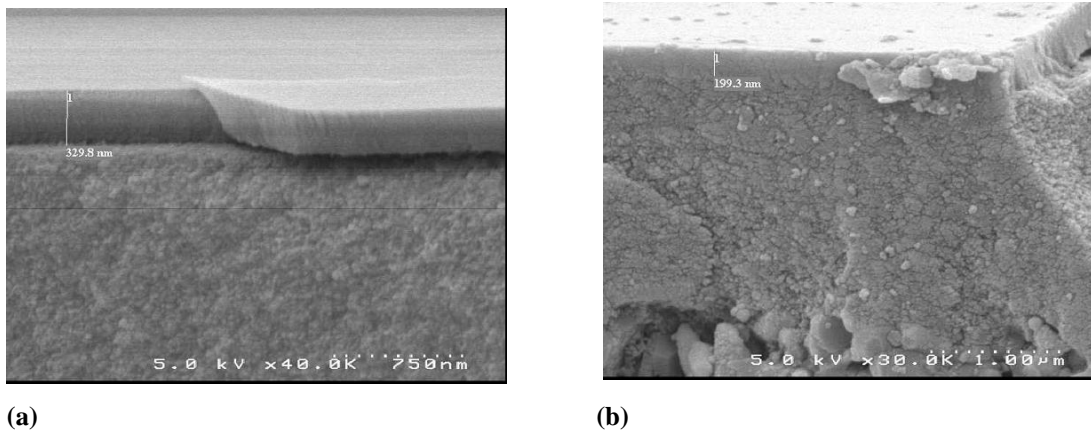


Figura 2.17. Observación FE-SEM de membranas de SiO₂-ZrO₂-15% sobre γ -alúmina, variando la etapa de secado: (a) al aire, (b) en humedad controlada al 98%.

2.2.4. Caracterización de la fase activa

Por fase activa se entiende el material en forma de polvo que resulta del secado en estufa a 100°C del sol polimérico, depositado sobre una superficie plana de vidrio y sometido al mismo tratamiento térmico que las membranas. El material calcinado es molido en un mortero de mármol hasta obtener un polvo muy fino, cuya microestructura es considerada similar a la de la capa activa de la membrana. Por este motivo, estos polvos o "fase activa" son denominados por algunos autores 'membranas no soportadas', ya que tienen algunas características físicas y químicas asimilables a las de las membranas soportadas, y analizables de forma más sencilla mediante las técnicas de adsorción de nitrógeno, análisis térmicos, difracción de rayos X o espectroscopia de infrarrojos (Méndez-Vivar y Brinker, 1994; Xia *et al.*, 1999; Benes *et al.*, 2000; Braunarth *et al.*, 2000; Cot *et al.*, 2000; He *et al.*, 2001; Hwang *et al.*, 2001; Diniz da Costa *et al.*, 2002; Legrand-Buscema *et al.*, 2002; Navajas *et al.*, 2002; Sekulic *et al.*, 2002; Masuda *et al.*, 2003; Zhong *et al.*, 2003; Cui *et al.*, 2004).

En este apartado, se presentarán los resultados de los análisis realizados a los polvos o "membranas no soportadas".

2.2.4.1. Análisis Térmico Gravimétrico y Diferencial (TGA/TDA)

Se ha realizado el análisis térmico de los materiales 'no soportados' o polvos cuya composición es equivalente a la fase activa de las membranas preparadas por el procedimiento sol-gel polimérico y *slip casting*, con el objetivo de comprobar que las condiciones de calcinación utilizadas para fabricar las membranas son las adecuadas.

El análisis termogravimétrico (ATG) consiste en el registro continuo de la masa de la muestra en atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra a velocidad controlada. Las curvas ATG han sido realizadas en un aparato modelo Setaram 1000. Se utilizaron de 12 a 28 mg de muestra de estos polvos. La velocidad de aumento de la temperatura fue de 5°C/min hasta 1.000°C bajo corriente de aire. El ATG permite observar las distintas etapas (deshidratación, descomposición de los productos orgánicos) conducentes a la formación de los óxidos, registrando la pérdida de peso de la muestra al aumentar la temperatura.

El análisis térmico diferencial (ATD) es la técnica que pone en evidencia diferentes fenómenos exotérmicos y endotérmicos como cristalizaciones y descomposiciones de productos. Se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura al ser sometidos ambos a un programa de aumento de temperatura controlado. La temperatura de la muestra aumenta de forma lineal con el tiempo. Las curvas ATD se registraron en un aparato Netzch 404 S, con α -alúmina como material de referencia. El incremento en temperatura es de 10°C/min hasta 1.200°C.

La Figura 2.18 muestra los resultados de las curvas ATG (a) y ATD (b) de los polvos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-X}\%$, siendo X el porcentaje molar de ZrO_2 con valores de 0, 10 y 20%, respectivamente. En el caso de la Figura 2.19, se muestran los resultados de las curvas ATG (a) y ATD (b) para los polvos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-X}\%$, con X = 10 y 20%,

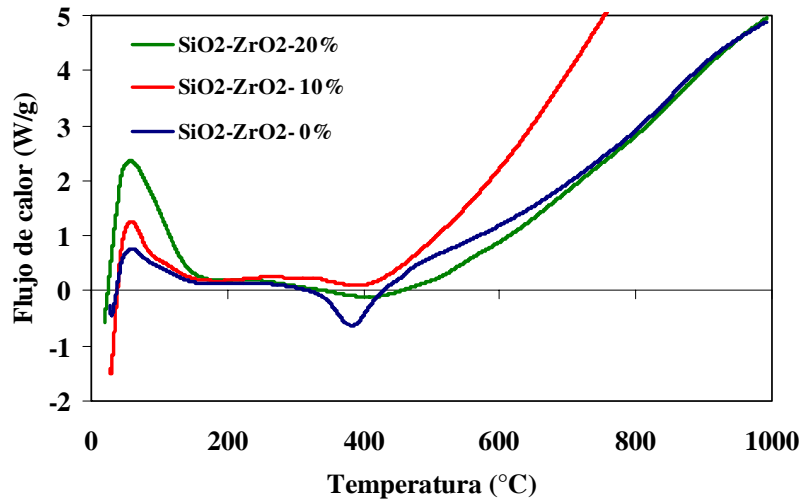
obtenidos empleando surfactantes (TX15 y TX35) de distinta longitud de cadena en diferentes proporciones TX/TEOS (0,10 y 0,30).

En las curvas ATG de la Figura 2.18, se observa una pérdida de peso inicial alrededor de 200°C, de 0,79%, 1,10% y 8,29% para los materiales SiO₂-ZrO₂-0%, SiO₂-ZrO₂-10% y SiO₂-ZrO₂-20%, respectivamente. Esta pérdida está ligada a la evaporación de los disolventes. A partir de ese momento, se observa una pérdida de masa mayor debida a la combustión de los productos orgánicos. La pérdida de peso se estabiliza a partir de 800°C en los tres casos analizados, dando por concluida la combustión.

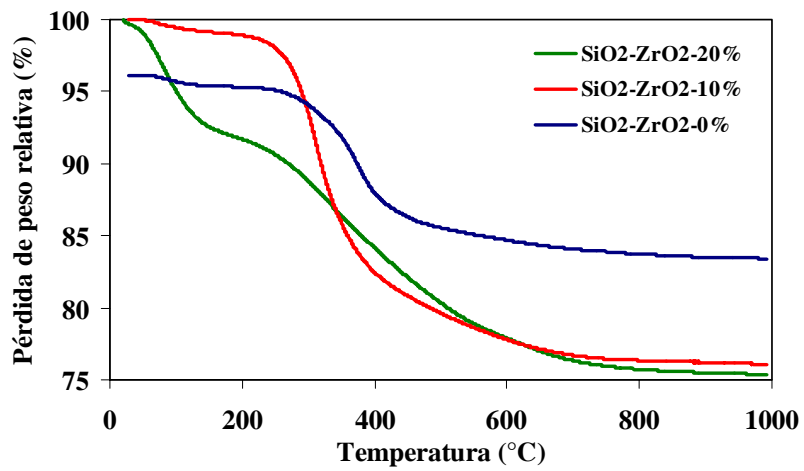
En las curvas ATD de la Figura 2.18b, hay una reacción exotérmica inicial debida a la evaporación de los disolventes y una más débil endotérmica a partir de 400°C relacionada con la pérdida de los productos orgánicos.

En cuanto a las curvas ATG de la Figura 2.19, para los polvos que contienen surfactantes en su preparación, se observan los mismos fenómenos. Hay una pérdida de peso inicial debida a la evaporación de los disolventes pero más suave que en el caso de los materiales sin surfactante, y una reacción exotérmica a partir de 400°C atribuida a la descomposición de los productos orgánicos. A partir de 600°C parece que la combustión ha sido completada.

El programa de tratamiento térmico al que se han sometido las membranas preparadas por el procedimiento *slip casting* prevé un calentamiento a velocidad lenta de 1°C/min hasta 350°C, mantenimiento de esta temperatura durante 3 horas y después otro calentamiento a la misma velocidad hasta 450°C, que se mantiene durante 5 horas. Teniendo en cuenta los resultados de las curvas ATG y ATD, este tratamiento térmico pretende evitar la formación del punto de inflexión de algunas curvas ATG a 350°C (como es el caso de SiO₂-ZrO₂-10% TX15 0,30, que parece como si se degradase en dos etapas), garantizar la homogeneidad de la capa activa de las membranas y prevenir la segregación de los óxidos de silicio y zirconio, así como la cristalización de éste último.

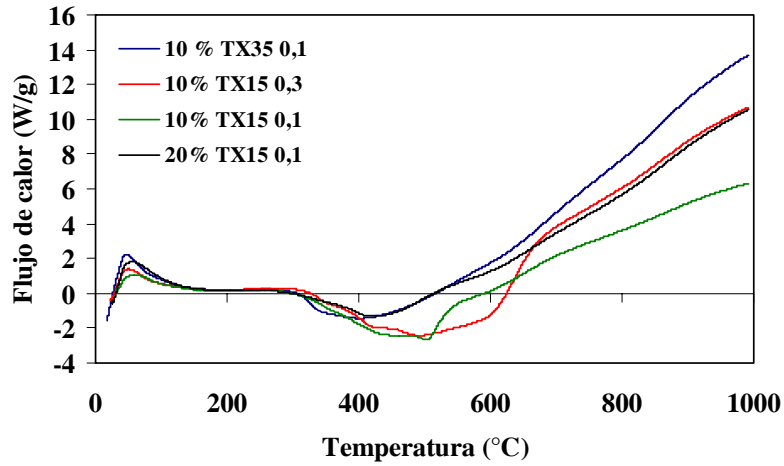


(a)

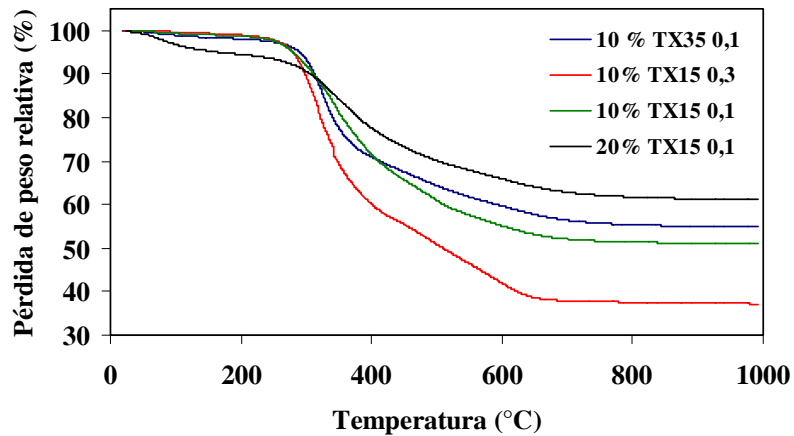


(b)

Figura 2.18. Curvas de análisis térmico gravimétrico (a) y diferencial (b) de los soles poliméricos con composiciones molares de zirconia variable.



(a)



(b)

Figura 2.19. Curvas de análisis térmico gravimétrico (a) y diferencial (b) de los polvos de composición molar de zirconia de 10 y 20% y variación en el tipo y cantidad de surfactante utilizado en la preparación del sol de SiO₂.

2.2.4.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es otro método de análisis estructural complementario que puede realizarse sobre los polvos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ para determinar si los materiales formados se encuentran en estado amorfo o cristalino, teniendo en cuenta que el óxido de zirconio presenta tres fases cristalinas dependiendo del método de preparación, del pH, de la temperatura o del mecanismo cinético: monoclinica, tetragonal y cúbica (Aguilar *et al.*, 2000) y que la cristalización del ZrO_2 en estado puro se produce a 400°C (Vacassy, 1996). De este modo, sirve también para validar el método de tratamiento térmico.

Se utilizó un difractómetro BRUKER D5000 con radiación de $\text{Cu-K-L}_{3,2}$, monocromatizada mediante un cristal de grafito en la dirección del rayo. La evolución de los picos frente a la temperatura de tratamiento térmico se sigue según la geometría de barrido Bragg-Brentano $\alpha/2\theta$, donde 2θ varía entre $1,2$ y 9° . La textura de los materiales se analiza mediante rayos de incidencia fija. El ángulo de incidencia fija θ (ángulo que forma el rayo incidente con la superficie de la muestra) cubre el rango de $0,025$ a 5° , colocado el detector a 2θ (ángulo entre los rayos incidente y difractado) con α , ángulo de difracción asociado con el estudiado por Bragg (Klotz *et al.*, 2002).

Se analizaron polvos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-X}\%$, donde X es el porcentaje molar de zirconia, 10 o 20%.

La Figura 2.20 muestra el difractograma de los polvos de sílice con porcentaje molar de ZrO_2 de 10 y 20%, calcinados a 1.000°C de temperatura, que es la máxima temperatura de los análisis térmicos. Sólo en el difractograma de la muestra $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-20}\%$ calcinada a 1.000°C se aprecia el pico de la fase cristalina tetragonal a 30° , mientras que la muestra $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-10}\%$ calcinada a la misma temperatura conserva su estructura amorfa. A modo de comparación, se realizó el análisis de rayos X sobre un polvo de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-20}\%$ secado a 100°C de temperatura, resultando amorfo.

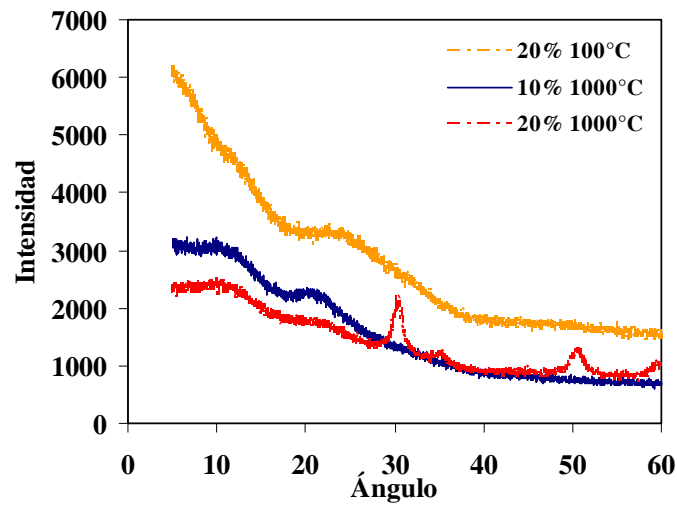


Figura 2.20. Análisis estructural por difracción de rayos X de los polvos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-X}\%$, con X el porcentaje molar de ZrO_2 , 10 y 20%.

Estos resultados parecen indicar que a la temperatura de tratamiento térmico aplicada en la preparación de membranas por este método sol-gel polimérico, 450°C , el material de la capa activa conserva su estructura amorfa. Por otro lado, la estructura amorfa no implica necesariamente la homogeneidad a nivel atómico $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ de la Figura 2.2, pero probablemente significa que los iones tetravalentes de zirconio o pequeños cristalitas del óxido de zirconio, ZrO_2 , están incorporados en la matriz de sílice o bien dispersos en la sílice amorfa. Esto es deseable de cara a la estabilidad de la membrana, pues es el óxido de zirconio el que aporta la estabilidad de la membrana frente al agua (Asaeda *et al.*, 2002a y b). La formación de estructuras cristalinas de zirconia (a 30° , 50°) revelaría la posibilidad de fases ricas en sílice en la membrana, susceptibles de disolución en agua caliente.

2.2.4.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se han estudiado dos tipos de muestras en el espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) con el objetivo de caracterizar los grupos hidroxilo (–OH) presentes en la superficie así como su evolución en función de la temperatura durante el tratamiento térmico.

Los espectros han sido obtenidos con un aparato de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 710, equipado con *software* OMNIC 6.0 y diversos accesorios, que hacen posible la aplicación de muchas técnicas espectroscópicas (Espectroscopía por transmisión, por reflexión externa, interna o difusa, y foto acústica). Una corriente de nitrógeno permite purgar todas las partes del equipo de modo continuo.

La técnica que se ha utilizado es la espectroscopía por transmisión. Los análisis se han realizado sobre pastillas formadas por unos 20 mg del material no soportado o "fase activa" y 200 mg de KBr (blanco o material de referencia). La pastilla se coloca en la trayectoria del rayo incidente, a longitudes de onda de 400 a 4.000 cm^{-1} . Antes y a lo largo del análisis, la muestra es barrida por una corriente de aire seco durante unos 10 minutos con el fin de eliminar la mayor parte del agua adsorbida en la superficie de la muestra.

Las muestras analizadas corresponden a los polvos derivados de los soles poliméricos preparados sin surfactante:

- sílice, SiO_2
- $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-5\%}$
- $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-20\%}$

La Figura 2.21a representa los espectros registrados a 450°C para los tres tipos de muestra. Los tres muestran una banda ancha de absorción en torno a 3.650 y 3.200 cm^{-1} , que puede ser atribuida a los grupos O-H aislados en la superficie, debilitada en el caso del polvo con mayor contenido de zirconia. Este pico sugiere la presencia de grupos hidrolizados de los precursores organometálicos, es decir, los

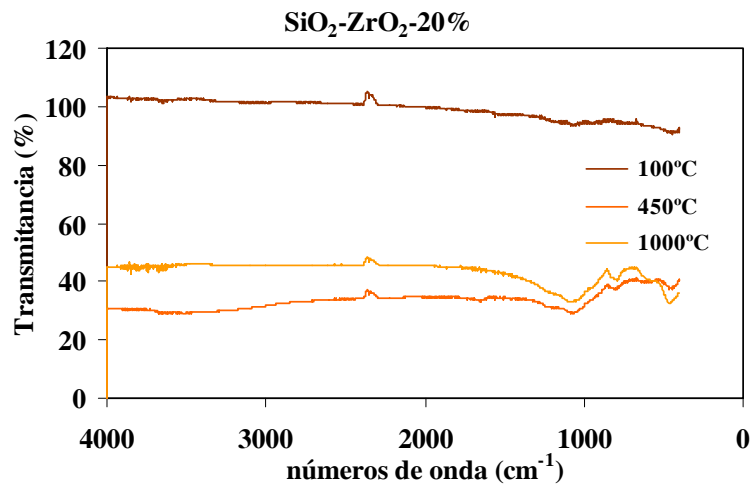
grupos silanol (Si-OH) en superficie. Las bandas de absorción centradas en la posición 1200 cm^{-1} indican los puentes de siloxano (O - Si - O) que conforman la superficie del material (Balzer, 1994).

Tabla 2.5. Asignación de las bandas de absorción in infrarrojos en varios tipos de grupos que tienen lugar en la sílice (Iler, 1979).

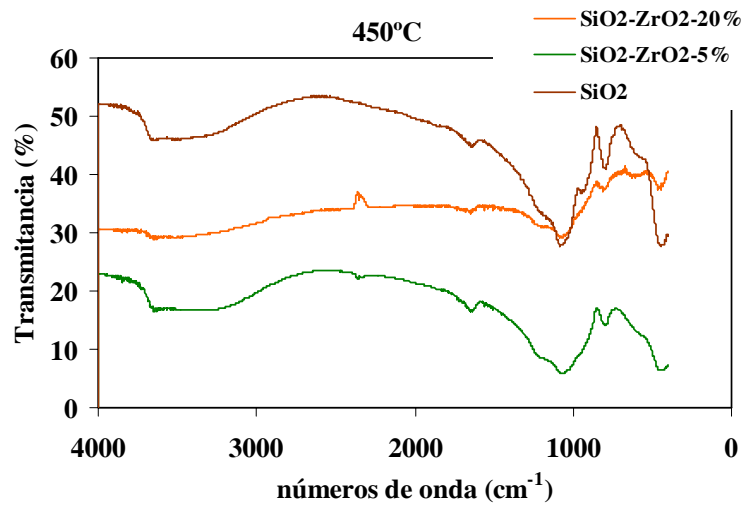
Tipo de grupo	Banda de absorción (cm^{-1})
-OH aislados en superficie	3.750
Par de -OH consecutivos unidos por puente de hidrógeno	3.750
Algunos -OH unidos por puentes de hidrógeno	3650
Enlaces C-H	3.250 - 2.750
H ₂ O	3.400, 1.627
Puente de siloxano	1.220, 800

El espectro de los polvos con mayor proporción de zirconia, es decir, SiO₂-ZrO₂-20%, calcinados a las temperaturas de 100, 450 y 1.000°C, respectivamente, está representado en la Figura 2.21b. En las tres curvas se observa un pequeño pico en el entorno de 2.350 y 2.400 cm^{-1} , que puede corresponder a la región de vibraciones de los enlaces C-H debidos a restos de materia orgánica, aunque desplazado a la derecha, respecto de las bandas reflejadas en la Tabla 2.5. No se aprecia banda de absorción a 3.650 cm^{-1} . En los materiales calcinados a 450 y 1.000°C aparece una banda de absorción en torno a 1.000 cm^{-1} que no está presente a 100°C. Esto puede ser atribuible a la descomposición de los complejos zirconio-acetilacetona que conduce a la formación de residuo carbonoso.

En conclusión, sabiendo que en la preparación de las membranas éstas son calcinadas a 450°C, la presencia de grupos hidroxilo, -OH, en superficie revelados por FTIR da al material de la "fase activa" son los grupos funcionales que otorgan carácter hidrófilo a la superficie de la membrana



(a)



(b)

Figura 2.21. Espectros infrarrojos de los polvos obtenidos por el método sol-gel polimérico: (a) SiO₂-ZrO₂-20%, a diferentes temperaturas de calcinación, y (b) los geles con distinta composición de zirconia, secados a 450°C.

2.2.4.4. Caracterización de la microestructura porosa

El estudio de la estructura porosa del polvo obtenido a partir de tres de los soles preparados se ha realizado en equipos ASAP 2000 y 2001 de Micromeritics automatizados, mediante adsorción con nitrógeno a 77,4 K. El procedimiento experimental consiste en una desgasificación de la muestra colocada en una celda de cristal a 400°C bajo vacío durante 10 horas. Estos aparatos constan de dos puestos de desgasificación de la muestra, un analizador y un ordenador que recupera la isoterma de donde se extraen las distintas características según los programas escogidos (superficie específica, volumen total de poros y volumen de microporos y distribución del tamaño de poros). Para los materiales mesoporosos, el análisis de las isotermas se hace por el método Barret, Joyner y Hallenda (BJH) sobre la curva de desorción. La superficie específica se ha obtenido mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir de las isotermas de adsorción. Para los materiales microporosos, se han utilizado las ecuaciones de Harkins-Jura para el trazado "t-plot" y el método MP (*Modeless pore shape*) para acceder a la distribución de radios hidráulicos, que es una aproximación a la distribución de tamaños de poro.

Mediante esta técnica, es posible analizar membranas tubulares soportadas de 15 cm de largo, una vez fragmentadas, además de los polvos o "membranas no soportadas".

Los resultados de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno están recogidos en la Tabla 2.6, para las tres fases activas analizadas. Se trata de muestras de polvo obtenidas a partir de: (1) un sol de sílice preparado sin adición de surfactante; (2) un sol de sílice en cuya preparación se ha añadido el surfactante TX35 en una proporción TX/TEOS = 0,30, (3) un sol de óxidos mixtos SiO₂-ZrO₂ 5% en cuya preparación no se ha utilizado surfactante, y (4) una membrana compuesta formada por el soporte tubular y la capa de PV obtenida a partir de un gel de sílice similar al de la muestra (1). La distribución de tamaño de poros se incluye en la Figura 3.23. Se observa que la superficie específica BET aumenta en gran medida, así como el tamaño medio de poro, entre la muestra (1) y la muestra (2). El

uso de surfactantes permite aumentar la superficie específica de la membrana sin afectar a la distribución del tamaño de poro (Klotz *et al.*, 2001).

Se observa también en la Tabla 2.6 que el volumen de poros y la superficie específica disminuye al aumentar el contenido de zirconia de 0 a 5%. Esto se explica bien con un número aún mayor de microporos, bien con una calcinación del material orgánico incompleta de los polvos tras el tratamiento térmico.

Este fue el motivo por el que no se pudieron obtener las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para los polvos con mayor porcentaje molar de zirconia. Los polvos con un 10% o más de zirconia tienen un color marrón oscuro incluso después del tratamiento térmico a 450°C, delatando la presencia de productos orgánicos residuales (como acetilacetona, acacH) que bloquea el paso de nitrógeno a través de los poros del material.

Tabla 2.6. Características texturales de sílices microporosas obtenidas por el método sol-gel polimérico. Influencia del surfactante y del óxido de zirconio.

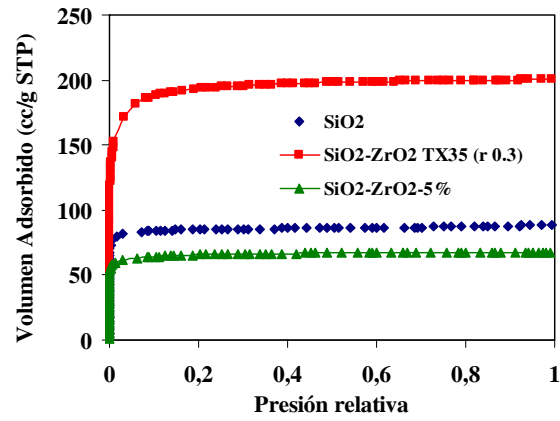
Fase activa	S _{BET} (m ² /g)	Volumen poros (cm ³ /g STP)	Volumen microporos (cm ³ /g STP)	Diámetro medio de poro (nm)
SiO ₂	282	0,14	0,13	0,76
SiO ₂ (TX35/Si: 0.30)	650	0,32	0,30	1,01
SiO ₂ -ZrO ₂ -5%	220	0,11	0,10	0,78
SiO ₂ (membrana)	58	-	-	5,66

En la Figura 2.22 se representan las isotermas de adsorción de las fases activas sílice, sílice con surfactante y sílice dopado con un 5% molar de zirconia. Todos los casos responden a la forma de isotermas tipo I, características de materiales microporosos, donde la adsorción se produce para valores bajos de la presión relativa, P/P₀.

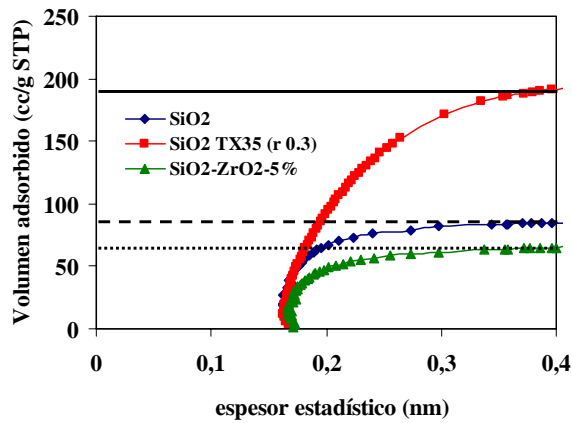
Las curvas "t-plot" de la Figura 2.22b permiten determinar los volúmenes microporosos y mesoporosos de las muestras. La curva "t-plot" representa la cantidad adsorbida frente a *t*, es decir, el espesor de la multicapa que forma el gas adsorbido en la superficie de los poros, calculado a partir de la isoterma de

adsorción. La forma de las curvas “*t*-plot” indica que todas las muestras de polvo analizadas pueden ser consideradas totalmente microporosas, y así el método ha calculado el volumen de microporos, obtenido por intersección de la recta que pasa por la parte plana del “*t*-plot” con el eje del volumen adsorbido. En efecto, los cambios de pendiente tienen lugar exclusivamente hacia abajo, lo que corresponde al llenado de los microporos (la presencia de mesoporos habría estado marcada por un cambio de pendiente hacia arriba) según observó Balzer (1994) para membranas de sílice obtenidas por el mismo tipo de procedimiento sol-gel.

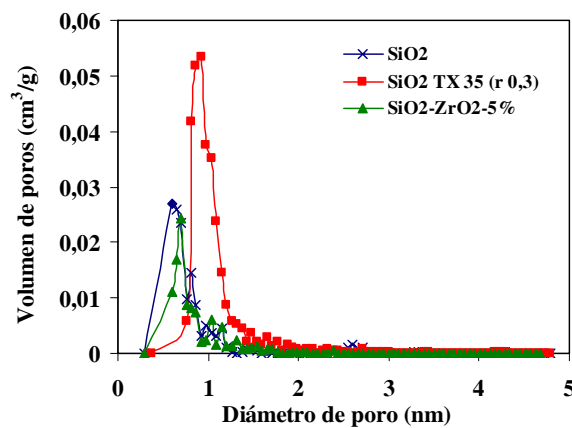
Para estimar las distribuciones de tamaño de poro en materiales microporosos, se ha utilizado el método MP (*Modeless pore shape*) derivado directamente de la curva “*t*-plot” sin tratamiento matemático de los datos. Este método permite obtener las distribuciones del radio hidráulico de los poros cuya forma, longitud y posición varían de una muestra a otra. El radio hidráulico R_H , es el cociente entre el volumen de poros y la superficie (teniendo en cuenta que el área superficial específica BET que emplea este método no tiene significado en el caso de microporos). Este método es de naturaleza empírica y supone una distribución de tamaños de poro Gaussiana como se observa en la Figura 2.22c. Se puede relacionar el radio hidráulico de los poros, que da el modelo MP (Figura 2.22c), con el diámetro real de los mismos según la relación $D=2\eta R_H$ (con $\eta = 1,4$ para poros considerados como un empaquetamiento aleatorio de partículas esféricas). Este método no es muy preciso ya que está basado en ecuaciones termodinámicas aplicables a mesoporos, que no siempre ajustan en el caso de microporos.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.22. Isothermas de adsorción de los polvos obtenidos según el método del gel polimérico, a partir de sol de sílice obtenido con y sin surfactante, y sol de SiO₂-ZrO₂-5%. (a) Isothermas, (b) curvas "t-plot" y (c) distribuciones del tamaño de poros.

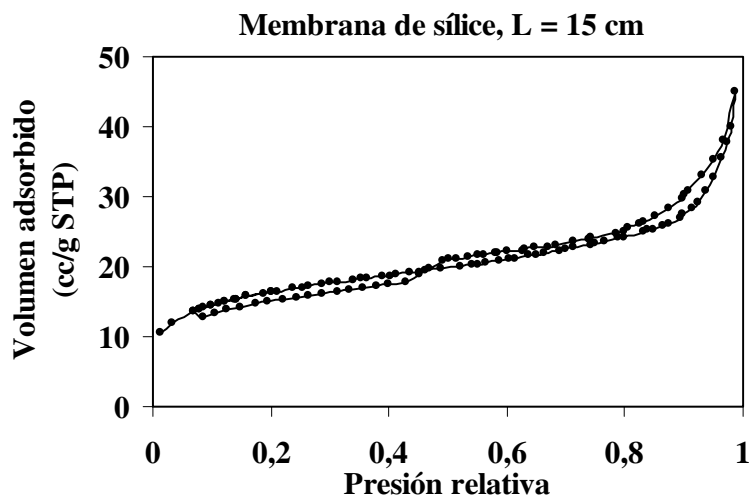


Figura 2.23. Isoterma de adsorción de una membrana de sílice obtenida según el método del gel polimérico y deposición por *slip casting* sobre soporte comercial de γ -alúmina de 15 cm de longitud.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para una membrana de sílice de 15 cm de longitud, preparada a partir de un sol polimérico preparado a reflujo y $80^\circ C$, depositada por *slip casting* sobre el soporte mesoporoso comercial de γ -alúmina (muestra nº 16 en la tabla del Anexo 1) están representada en la Figura 2.23. Para realizar este análisis, la membrana es troceada e introducida en la celda de vidrio del equipo de adsorción de nitrógeno. Atendiendo a la forma, esta isoterma corresponde a la de tipo II según la clasificación de Brunauer (Ruthven, 1984), y corresponde a materiales con un amplio rango de tamaños de poros. En efecto, la primera parte de la isoterma permite estimar en cierta medida la presencia de microporos en las paredes de la capa activa. La segunda parte corresponde al material mesoporoso del soporte, ya que la mayor parte de la adsorción tiene lugar a valores elevados de presión relativa y estos corresponden a la región de los mesoporos. Esto se debe a que en la muestra bajo análisis la masa aportada por el

soporte de α -alúmina y γ -alúmina es mucho mayor que la de la capa de sílice depositada.

La ausencia de histéresis que se observa en la Figura 2.23 es explicada por Klotz *et al.* (2001) como prueba de la existencia de poros menores de 3,8 nm.

Estos resultados dan una idea de la textura porosa de los materiales, pero además demuestran la diferencia entre las características del material ‘no soportado’ y las de una membrana, por lo que debe tenerse en cuenta que la información que aportan es muy limitada.

La caracterización del tamaño de poro de las membranas microporosas soportadas sigue siendo el mayor obstáculo entre los investigadores del campo de la tecnología de membranas (Meixner y Dyer, 1998; Lin *et al.*, 2002). Aunque hay métodos disponibles para caracterizar materiales microporosos (tales como la porosimetría de adsorción de nitrógeno), y pueden usarse para medir el tamaño de poros y la distribución de membranas microporosas en forma no soportada (Burggraaf y Cot, 1996), esta información no es necesariamente equivalente a la de las membranas cuando están recubriendo soportes inorgánicos porosos. Algunos métodos de flujo tales como la técnica conocida como *permporometry* (Burggraaf y Cot, 1996) han sido utilizados para medir membranas de sílice y zirconia microporosas (Tsuru *et al.*, 2001). Sin embargo, estos métodos no son aplicables a membranas microporosas soportadas porque los modelos físicos empleados en estos métodos no son válidos para estas membranas. Por lo tanto, la mayoría de los investigadores siguen usando resultados obtenidos por técnicas indirectas que indican el rango de tamaños de poro de una membrana microporosa.

2.3. MÉTODO SOL-GEL COLOIDAL (UNIVERSIDAD DE HIROSHIMA)

2.3.1. Preparación de los soles coloidales

En este apartado se va a describir la preparación de las membranas de pervaporación mediante el método sol-gel coloidal. Para ello, se han utilizado soles

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

coloidales preparados con anterioridad por el profesor Asaeda en la Universidad de Hiroshima (Japón), debido a la necesidad de aguardar a la maduración de los soles coloidales de SiO₂-ZrO₂-50% a temperatura ambiente durante un mes antes de la etapa de recubrimiento de los soportes comerciales.

El método de preparación de estos soles ha sido detallado por Yang (2002). Se realiza en un erlenmeyer de 500 mL, y consiste en una etapa de hidrólisis realizada en dos etapas de modo que el precursor menos reactivo (TEOS) está parcialmente hidrolizado cuando se añade el más rápido (en esta ocasión será ZrTB el precursor de zirconia). En primer lugar, se mezclan agua y TEOS en relación molar H₂O:TEOS = 2:1, junto con un ácido fuerte como catalizador, en 150 g de etanol, durante 1 hora a 4°C, bajo una fuerte agitación. En segundo lugar, se incorpora la cantidad correspondiente de ZrTB diluida en etanol a la disolución prehidrolizada, y continúa la condensación del TEOS y del ZrTB durante 30 minutos a la misma temperatura de 4°C, bajo fuerte agitación. Por último, se añade una gran cantidad de agua con la suficiente cantidad de ácido para mantener el valor de pH inferior a 2 y controlar así la concentración de polímero en el sol, manteniendo la cantidad total de sol en torno a 500 gramos hasta la generación del sol coloidal.

Tabla 2.7. Soles coloidales utilizados para fabricar las membranas de SiO₂-ZrO₂-50%.

	SiO ₂ :ZrO ₂	Catalizador	Alcóxidos (% en peso)	Diametro de partícula del sol (nm)	Fecha de preparación
Sol C1	1:1	HNO ₃ , 3g	2,0	24,2 ^a	22-23/01/04
Sol C2	1:1	HNO ₃ , 3g	1,5	14,4 ^a	22-23/01/04
Sol C3	1:1	HNO ₃ , 3g	1,0	-	29-30/01/04
Sol C4	1:1	HNO ₃ , 3g	0,7	-	29-30/01/04
Sol C11	1:1	HCl, 1,96g	2,0	40 ^b	15-16/01/04
Sol C12	1:1	HCl 1,96g	1,5	25 ^b	15-16/01/04
Sol C13	1:1	HCl 1,96g	1,0	15 ^b	18-19/12/03
Sol C14 ^b	1:1	HCl 1,96g	0,8	-	18-19/12/03

^a De Asaeda y Yamasaki (2001)

^b De Yang (2002)

Los distintos porcentajes totales de alcóxidos en los soles coloidales utilizados, recogidos en la Tabla 2.7, se han obtenido aumentando el contenido total de TEOS y ZrTB manteniendo la relación molar SiO₂:ZrO₂ señalada. Los tamaños de partícula coloidal medios han sido tomados de los datos obtenidos por métodos de dispersión de la luz de soles de las mismas composiciones preparados por Asaeda y Yamasaki (2001)

y Yang (2002). Los soles C1 a C4 fueron utilizados un mes después de su fabricación, los soles C13 y C14 tenían casi dos meses de edad cuando fueron utilizados para hacer las membranas utilizadas en este trabajo.

En un principio se utilizaron los soles preparados con ácido nítrico como catalizador ácido. De este modo se preparó la membrana denominada H3. Sin embargo, estos autores observaron que, aunque se obtenían capas homogéneas, estos soles resultaron turbios a bajos porcentajes de zirconia, y no era posible controlar el tamaño de poro de la membrana a partir del tamaño de partícula de los soles coloidales. Por ello, para fabricar membranas de pervaporación y permeación de vapor se utilizó en adelante (membranas H1, H2 y H4 de este trabajo) ácido clorhídrico como catalizador ácido.

2.3.2. Preparación de membranas de membranas: método "*hot coating*"

Los soles coloidales reseñados en la Tabla 2.7 fueron depositados según el método llamado *hot coating*, desarrollado por el profesor Asaeda desde 1992.

La superficie del soporte comercial de alúmina es muy rugosa. Para suavizar y homogeneizarla se procede de la siguiente manera: se deposita una suspensión de partículas de α -alúmina (diámetro medio: 1,9 μm y 0,2 μm) en el sol C1 o C11 (según la nomenclatura de la Tabla 2.7); a continuación se humedece un paño en esta suspensión, el cual se frota sobre la superficie del soporte a temperatura ambiente. Al cabo de unos 20 minutos, se retiran las partículas sobrantes frotando la superficie con un paño limpio y seco, antes de proceder a la calcinación del tubo a 500°C durante unos minutos. Se puede comprobar la presencia de defectos o *pinholes* en este soporte, sumergiéndolo en etanol y conectando el extremo abierto del tubo de vidrio a un depósito de $\text{N}_2(\text{g})$ y esperando la aparición de burbujas en el alcohol.

Si no aparecen burbujas, la capa intermedia ha logrado eliminar todos los defectos de gran tamaño y el tubo soporte está listo para ser recubierto con la capa activa de óxidos mixtos, una vez se haya secado todo el etanol de su superficie. En ese momento, el soporte así preparado se sometió a una etapa de lavado en agua hirviendo durante una hora, para prevenir la formación de fases ricas en sílice y conseguir de esta manera una capa homogénea de óxidos mixtos que mejorase la estabilidad de estas membranas en presencia de agua durante la pervaporación.

A continuación, se calienta el tubo cerámico a 180-190°C en estufa antes de depositar el sol coloidal de siguiente tamaño de partícula poniendo un paño humedecido en el sol en contacto con el tubo soporte, rápidamente y sin pasar dos veces el paño húmedo por la misma área de la superficie del soporte. Mediante este método se puede esperar simultaneidad en las etapas de recubrimiento y secado, eliminando el riesgo de formación de grietas por succión capilar así como la penetración del sol hacia el interior de los poros del soporte (Asaeda *et al.*, 2002a).

Estas etapas de recubrimiento fueron repetidas varias veces con los soles coloidales diluidos en las proporciones indicadas en las columnas marcadas "conc." de la Tabla 2.8, para cada una de estas membranas.

El esquema de fabricación de membranas según el método sol-gel coloidal y técnica de recubrimiento en caliente o "*hot coating*", está resumido en la Figura 2.24, donde también se muestra cómo este procedimiento se puede repetir varias veces con cada sol coloidal, empezando por el sol de mayor tamaño de partícula (equivalente al mayor porcentaje másico de alcóxidos totales). Las membranas H1, H2, H3 y H4 fueron obtenidas siguiendo este procedimiento.

Tabla 2.8. Un ejemplo de los requisitos para la fabricación de membranas de SiO₂-ZrO₂.

Membrana	Sol C11		Sol C12		Sol C13		Sol C14	
	conc.	número de recubrimientos	conc.	número de recubrimientos	conc.	número de recubrimientos	conc.	número de recubrimientos
H3 (**)	1/4	4	1/5	7	1/4	9	1/4	5
H4	1/4	5	1/5	4	1/4	6	1/4	4

(**) En la preparación de esta membrana se utilizaron soles fabricados con HNO₃ como catalizador, es decir, los soles denominados C1 a C4 en la Tabla 2.7.

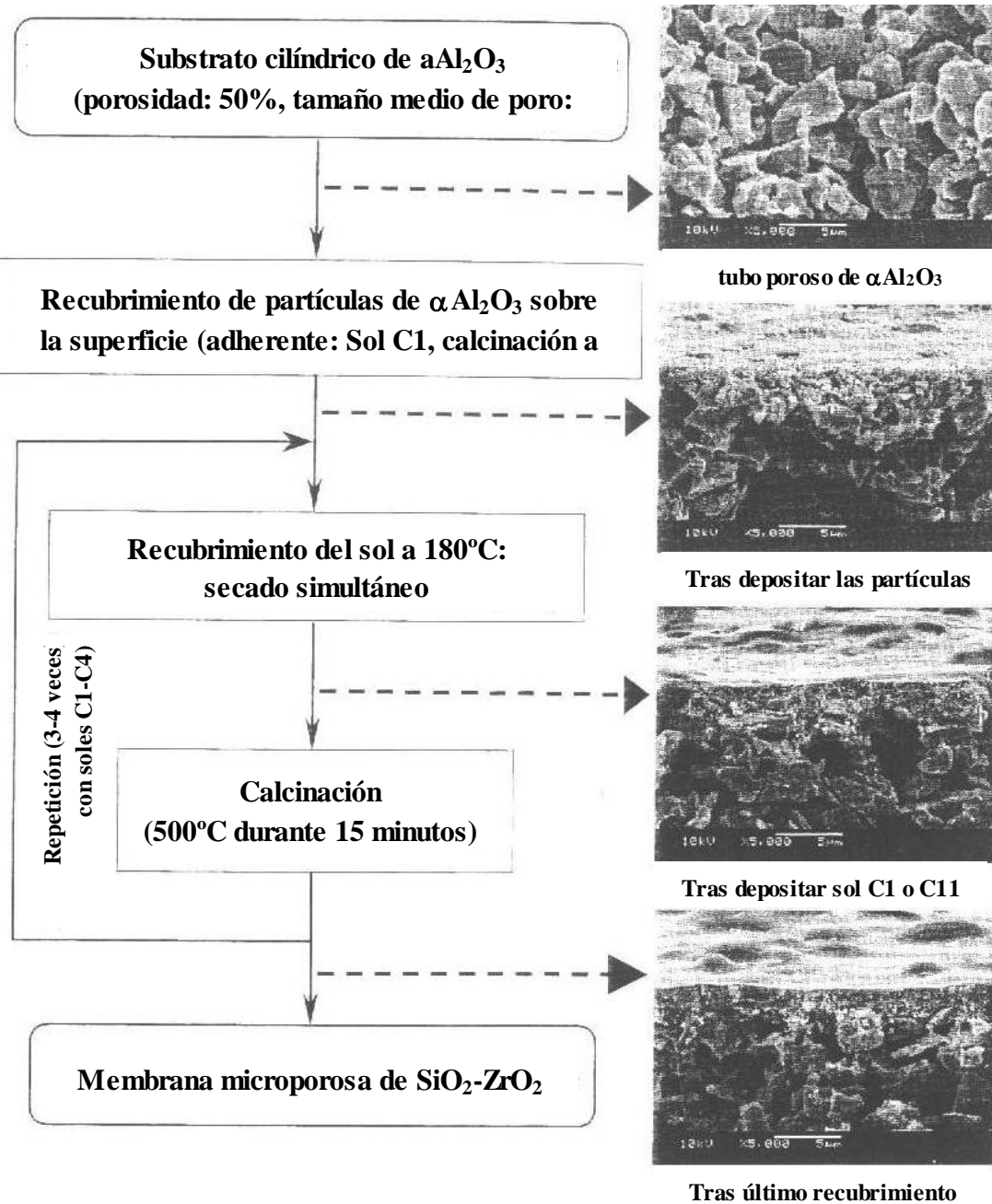


Figura 2.25. Procedimientos de fabricación de membranas utilizando la técnica *hot coating* y vistas SEM de la sección transversal después de cada etapa. Redibujada de Yang (2002).



Figura 2.25. Horno tubular utilizado para la calcinación de las membranas preparadas por el método del sol coloidal y *hot coating*.

Una vez depositado cada sol coloidal, se introduce la membrana en el horno (Figura 2.25) a 450°C para su calcinación durante 15 minutos, con cuidado de no rozar las paredes del horno.

2.3.3. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Dos de las membranas sintetizadas por el método del sol coloidal y *hot coating*, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*). Para la observación de su corte transversal y superficie se rompieron tras su caracterización en pervaporación. El equipo utilizado permite obtener aumentos de 100.000 y una resolución de hasta 5 nm.

Las membranas son asimétricas y están formadas por varias capas, a saber: la capa del sustrato poroso, una capa intermedia formada por las partículas de α -alúmina depositadas y la capa activa exterior de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-50\%}$, que otorga funcionalidad en pervaporación a la membrana. Estas estructuras físicas multicapas hacen posible la formación de una capa de separación de un espesor muy pequeño que, sin embargo, posee suficiente resistencia mecánica, pero sin defectos. La capa de sílice-zirconia tiene unos 0,5 μm de espesor como se ve en la Figura 2.26. Aunque la superficie no es lisa, es suave y carece de defectos o agujeros apreciables al microscopio electrónico.

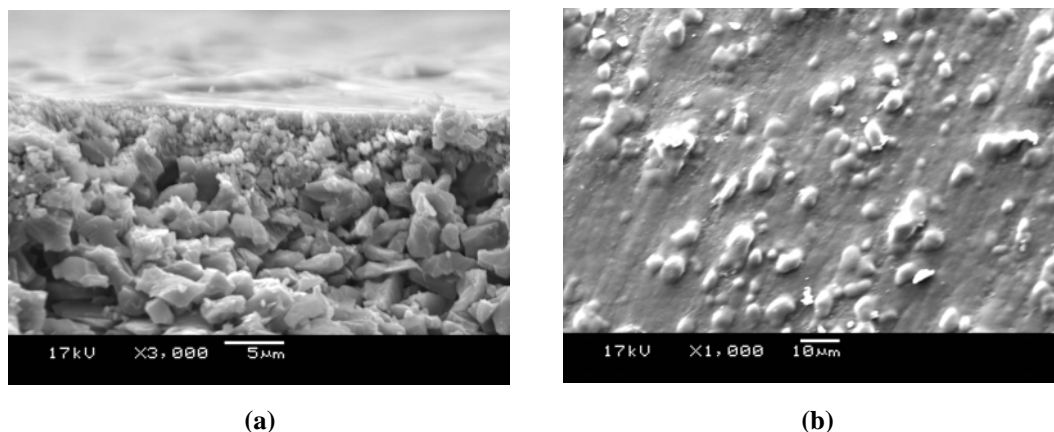


Figura 2.26. Imagen SEM de la sección transversal (a) y la superficie selectiva (b) de una membrana final de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-50\%}$ obtenida por el método sol-gel coloidal.

2.3.4. Medida de la distribución del tamaño de poro de las membranas

El método BET, o BJH, a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno es muy útil para estimar el tamaño de poro y la distribución de tamaños de poro (PSD) de un polvo sólido poroso en el que los poros pueden ser abiertos activos o cerrados, sin salida. Pero no es efectivo a la hora de evaluar el tamaño de poro y la distribución de tamaño de poros de membranas de pervaporación, ya que el factor determinante para la separación no es el tamaño medio de poro sino el estrechamiento más pequeño. Además, puede haber poros cerrados que no contribuyen al transporte/separación de las sustancias. De hecho, el desarrollo de la técnica para determinar el tamaño de poros es una parte importante en la ciencia y tecnología de membranas. Se han desarrollado varias técnicas dinámicas para estimar el tamaño de poros desde algunas micras hasta el rango de nanómetros (Mulder, 1996), que pueden dividirse en técnicas de desplazamiento de líquido, basadas en la ecuación de Laplace, o medidas de flujo de fluidos que implican la medida de la permeabilidad de la membrana hacia un fluido (líquido o gas) y que llevan a la definición del radio hidráulico efectivo de poro, R_H , o la técnica conocida como "*permporometry*" en inglés, basada en el bloqueo de poros controlado por la condensación capilar de un vapor y basada en la ecuación de Kelvin. (Fain, 1989, Asaeda *et al.*, 1992, Tsuru *et al.*, 2001).

La ecuación de condensación capilar de Kelvin es:

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{2V_m(l)\sigma \cos\theta}{r_p} \quad (2.1)$$

donde $V_m(l)$, σ , θ , P , P_s son el volumen molar del agua líquida, la tensión superficial y el ángulo de contacto, la presión de vapor del gas condensable y la presión saturada, respectivamente. Según esta ecuación, la condensación capilar tiene lugar en los poros más pequeños a las presiones relativas más bajas, P/P_s , donde se puede suponer que el vapor condensado bloquea la permeación del gas no condensable, por lo que es posible estimar la distribución de tamaños de poro midiendo la velocidad de permeación en función de la presión de vapor del gas condensable en la corriente de alimentación. En otras palabras, para bloquear la permeación de un gas no condensable en los poros grandes, se necesita una presión de vapor más alta.

De forma estricta, este método no es muy fiable para tamaños de poro menores de 1 nm, ya que la ecuación de Kelvin es sólo válida de manera estricta para membranas con tamaños de poro mayores que 2 nm (Burggraaf y Cot, 1996). Sin embargo, este método al menos proporciona una información directa de los agujeros o defectos que queden en la membrana así como datos del tamaño de poro para comparar membranas fabricadas en materiales similares.

En este trabajo, se ha empleado esta técnica, basada en la teoría de condensación capilar de Kelvin siguiendo el método utilizado por Yang (2002) para determinar la distribución del tamaño de poros de las membranas de SiO₂-ZrO₂-50%, utilizando vapor de agua como gas condensable presente en una corriente de aire.

La Figura 2.27 muestra un esquema de la instalación donde se midió la permeabilidad en los poros de las membranas fabricadas en la Universidad de Hiroshima. El aire entra al sistema a través de un desecador de gel de sílice, hasta el depósito, desde donde las bombas lo hacen circular a través del sistema donde se colocará la membrana, cortocircuitando los otros desecadores y humidificadores, para reducir lo más posible la humedad del aire antes de introducir la membrana en el sistema. Entretanto, la membrana se calienta a 180°C en la estufa durante unos minutos; a continuación se introduce en el sistema, bien centrada de modo que no roce las paredes de vidrio y rápido para que no entre humedad ambiente al equipo. Para hacer esto, se cierra la válvula V6 a las bombas de aire, luego se vuelve a abrir. Se abren las válvulas V7 y V8 que conectan con la bomba de vacío y la trampa donde se recoge el

permeado o vapor condensado. La presión viene dada por las ramas del manómetro de aceite previamente calibrado. Se cierra la válvula V4 que cortocircuita a los desecadores auxiliares, y se abre V5. Se deja secar el aire durante unos minutos más para eliminar el vapor de agua que pueda haberse introducido en el sistema al colocar la membrana. Se anota la presión y la humedad relativa, medida a partir del valor de la temperatura marcada por los termómetros seco y húmedo. Se comienza a cerrar despacio las válvulas V5, anotando los nuevos valores de presión y humedad relativa en el sistema y, a continuación, se incrementa la humedad del aire abriendo la válvula V1, cerrando al mismo tiempo V2, muy despacio y anotando los valores de presión y humedad cada vez que se estabiliza el sistema.

En la Figura 2.28 se representa la permeabilidad del aire (adimensional) frente al tamaño de poro de la membrana estimado a partir de la ecuación de Kelvin (2.1), para la primera membrana de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-50\%}$ preparada por el método del sol coloidal y *hot coating*. Las curvas de la distribución de tamaños de poro se van haciendo más estrechas a medida que se han depositado los soles coloidales de menor tamaño de partícula (véase la Tabla 2.8), demostrando cómo este método de síntesis permite controlar el tamaño de poro de las membranas inorgánicas utilizadas en pervaporación y otras separaciones moleculares.

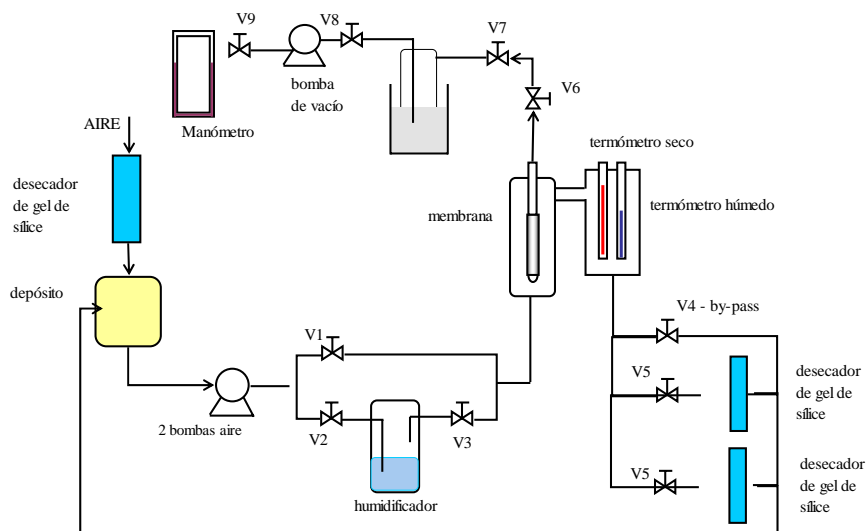


Figura 2.27. Esquema del aparato de medida de la permeabilidad en los poros de la membrana.

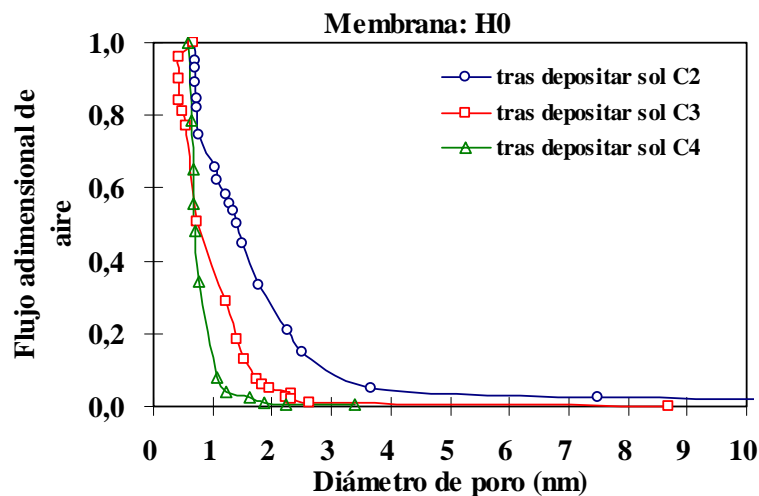


Figura 2.28. Flujo adimensional del aire en función del diámetro de poro (primera membrana $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-50\%}$ preparada, utilizando los soles coloidales C2, C3, C4, de la Tabla 2.7).

2.4. RESUMEN

En este capítulo se ha presentado la síntesis de membranas cerámicas hidrófilas basadas en sílice, dopada con óxido de zirconio para tratar de mejorar sus características en los procesos de pervaporación.

Esta síntesis ha sido llevada a cabo mediante las dos rutas del proceso sol-gel: la ruta del gel polimérico y la ruta del sol coloidal.

En cuanto a la ruta del gel polimérico, se ha realizado un estudio de distintos parámetros que influyen en la preparación, observando la morfología de las muestras de membranas en microscopio electrónico, para definir las condiciones más adecuadas en la preparación de membranas de óxidos mixtos de sílice y zirconia en proporción variable. Del estudio se pueden destacar las siguientes conclusiones:

- El sol de sílice se prepara a la temperatura 80°C con reflujo para las membranas de sílice, y a 25°C sin reflujo para las membranas de óxidos mixtos de sílice y zirconia.
- Sólo es necesario realizar un depósito por *slip casting* para obtener una capa activa sin defectos y más o menos delgada.

- Se realizarán los depósitos sobre el soporte comercial con soles recién preparados.
- El empleo de papel Parafilm no es válido para prevenir la infiltración en el soporte: ni para las membranas de sílice ni para las de óxidos mixtos.
- El porcentaje molar de zirconia máximo en la capa activa es 20%, ya que valores mayores dan lugar a grietas durante el tratamiento térmico.
- El uso de surfactantes no se juzga adecuado para la preparación de membranas cerámicas hidrófilas para pervaporación por la ruta del gel polimérico y *slip casting*.
- Las membranas de longitud mayor que 7,5 cm se obtienen inundando el soporte cerámico con el sol desde el extremo inferior y girando el soporte 180° para vaciar, sólo una vez para evitar que se acumule toda la capa activa en el extremo inferior del soporte.
- Las membranas de óxidos mixtos preparadas por la técnica *slip casting* serán secadas en condiciones de humedad controlada (98%). Las membranas de sílice sola se dejan secar en la atmósfera ambiente del laboratorio.

La caracterización de membranas es más difícil que la de la mayoría de materiales porosos, porque la capa de separación de las membranas es fina y está situada sobre un soporte. Esto exige una técnica lo suficientemente sensible para analizar una muestra de esta naturaleza. Se ha presentado la manera de caracterizar la estructura de la fase activa, o “membrana no soportada”, obtenida tras el secado y calcinación de los materiales de sílice o de óxidos mixtos, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, pulverulentos preparados por el método del gel polimérico. Para ello, se utilizan las técnicas de análisis: TGA/TDA, FTIR, y XRD. Se puede concluir que el material inorgánico se mantiene en fase amorfa en las condiciones de secado y tratamiento térmico de las membranas.

En cuanto a la ruta del sol coloidal, y recubrimiento del soporte tubular en caliente (*hot coating*), se prepararon membranas con capa activa de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-50\%}$. Se observó por microscopía electrónica que tienen un espesor de 0,5 μm . Asimismo, se midió la distribución del tamaño de poro (PSD) por permeación de aire húmedo, basada en la ecuación de condensación capilar de Kelvin, obteniendo una distribución del tamaño de poros muy estrecha e inferior a 1 nm, aunque la ecuación de Kelvin no es recomendable para tamaños de poro tan estrechos.