



**UNIVERSITAT  
JAUME·I**

## **UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ**

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA I CIÈNCIES EXPERIMENTALS

*Programa de doctorat en Tecnologies Industrials i Materials*

# **MEMBRANAS CERÁMICAS DE BAJO COSTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

Memoria de tesis presentada por  
**MARIA MAGDALENA LORENTE AYZA**

Directores de tesis doctoral  
**Dr. ENRIQUE SÁNCHEZ VILCHES**  
**Dr. SERGIO MESTRE BELTRÁN**

Castellón, 5 abril 2017







D. ENRIQUE SÁNCHEZ VILCHES, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN Y D. SERGIO MESTRE BELTRÁN, PROFESOR TITULAR DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN

CERTIFICAN:

Que D<sup>a</sup>. MARIA MAGDALENA LORENTE AYZA ha realizado bajo su dirección, dentro del programa de doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales por la Universitat Jaume I de Castellón, el trabajo que bajo el título “MEMBRANAS CERÁMICAS DE BAJO COSTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES” presenta en esta Memoria y que constituye su tesis para optar al grado de Doctora en Ingeniería Química.

Y, para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Castellón, a 1 de marzo de 2017.

Fdo. Enrique Sánchez Vilches  
Catedrático de Ingeniería Química

Fdo. Sergio Mestre Beltrán  
Profesor Titular de Ingeniería Química



**A mis padres, Lorena y Diego**





## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) de la Universitat Jaume I de Castelló (UJI), gracias a la financiación de varios proyectos por el Ministerio de Economía y Competitividad: un proyecto del Plan Nacional de I+D (CTQ2012-37450-C02-02), y dos proyectos a través del programa INNPACTO, junto con el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea (proyectos IPT-2011-1069-310000 y IPT-2012-0069-310000).

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, el Dr. Sergio Mestre y el Dr. Enrique Sánchez, por su esfuerzo personal en la dirección de este trabajo, y por el apoyo y confianza que me han mostrado durante la realización del mismo.

Hago extensivo mi agradecimiento a los colaboradores de los diferentes proyectos, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo, especialmente a Miguel Menéndez, Olga Pérez, Joaquín Coronas y Raquel Alcalá de la Universidad de Zaragoza, Jose Guillermo Berlanga, Ernesto Santateresa y Anna Gozalbo de la empresa FACSA (Fomento Agrícola Castellonense, S.A.) y a Valentín Pérez de la Universitat Politècnica de València.

Quiero dar las gracias a todos los compañeros del Instituto de Tecnología Cerámica que han colaborado en la realización de este trabajo, así como a los estudiantes que han realizado sus prácticas en el marco de estos proyectos. Especialmente, a mis compañeros del Laboratorio de Composiciones Cerámicas, que siempre me han prestado toda su ayuda y colaboración. También a mis compañeras del Laboratorio de Caracterización Físico-Estructural y del Laboratorio de Microscopia y Análisis Superficial, que han trabajado en la caracterización de las membranas y siempre han atendido mis demandas con una sonrisa. Al resto de doctorandos, con los que he compartido y aclarado dudas y preguntas. Especialmente, a mis compañeras Lali Zumaquero y Mari Carmen Bordes, que me han escuchado siempre que lo he necesitado (y han sido muchas veces).

Por último, quiero dar las gracias a mi familia: José, Magdalena, Lorena y Diego. Mis padres son los merecedores de este título, ya que ellos me enseñaron a no conformarme, a esforzarme y a seguir avanzando; sin ellos, no hubiera llegado a este momento. Mi hermana, que siempre ha estado a mi lado y ha sido mi apoyo en los momentos de flaqueza. Y, sobre todo, a mi marido, sin cuyo apoyo incondicional no hubiera podido acabar esta tesis; en él han recaído las horas dedicadas al trabajo, ha sufrido mis nervios, estrés y cansancio, no me ha permitido abandonar y ha sido mi sostén cuando mi ahínco ha fallado.

A todos ellos y a las personas que en algún momento se interesaron por el desarrollo de esta tesis, GRACIAS.



# Índice



RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	5
1.1. Procesos de separación basados en membranas.....	7
1.1.1. Clasificación de las membranas.....	8
1.1.2. Tipos de procesos de separación .....	11
1.1.3. Aplicaciones en la industria .....	12
1.2. Membranas cerámicas.....	15
1.2.1. Tipos de membranas cerámicas .....	16
1.2.2. Síntesis de membranas cerámicas porosas.....	17
1.2.3. Características .....	21
1.3. Membranas cerámicas de bajo coste .....	23
1.3.1. Interés industrial de las membranas cerámicas de bajo coste .....	24
1.3.2. Síntesis.....	25
1.3.3. Características .....	39
1.3.4. Aplicaciones.....	46
1.4. Flujo a través de membranas.....	50
1.4.1. Ley de Darcy.....	50
1.4.2. Modelo de Hagen-Poiseuille .....	51
1.4.3. Modelo de Kozeny-Carman .....	52
1.4.4. Tortuosidad.....	52
1.4.5. Otros modelos .....	54
1.4.6. Análisis del límite de percolación mediante el modelo de contacto que aplica la teoría del medio efectivo .....	55
2. OBJETIVOS .....	57
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	61
3.1. Materiales.....	63
3.1.1. Composición química y mineralógica .....	65
3.1.2. Caracterización de los almidones y chamotas .....	66
3.2. Procedimientos de obtención de membranas cerámicas de bajo coste .....	69
3.2.1. Prensado unidireccional en seco.....	70
3.2.2. Extrusión.....	71
3.2.3. Tratamiento térmico .....	72
3.3. Técnicas de caracterización de las membranas .....	73
3.3.1. Pérdida por calcinación .....	74

3.3.2. Observación de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	74
3.3.3. Difracción de rayos X .....	74
3.3.4. Densidad aparente, absorción de agua, porosidad abierta y contracción lineal .....	75
3.3.5. Resistencia mecánica en cocido .....	76
3.3.6. Distribución de tamaño de poros .....	76
3.3.7. Punto de burbuja .....	78
3.3.8. Propiedades fluidodinámicas .....	79
3.3.9. Estimación del factor de tortuosidad .....	81
4. ARTICULO 1.....	85
Artículo 1: Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes .....	87
5. ARTICULO 2.....	119
Artículo 2: Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes .....	121
6. ARTICULO 3.....	145
Artículo 3: Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes.....	147
7. ARTICULO 4.....	167
Artículo 4: On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low cost ceramic membranes .....	169
8. ARTICULO 5.....	195
Artículo 5: Preparation of chamottes as raw material for low-cost ceramic membranes .....	197
9. ARTICULO 6.....	217
Artículo 6: Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes.....	219
10. DISCUSION .....	239
10.1. Almidón como generador de poros.....	241
10.1.1. Características de los almidones utilizados e influencia sobre las propiedades de las membranas .....	241
10.1.2. Proporción de almidón .....	244
10.1.3. Introducción de chamotas porosas como sustitutas del almidón.....	245
10.2. Influencia del método de conformado.....	245
10.3. Influencia de las variables de sinterización .....	246
10.4. Características de las membranas obtenidas y técnicas de medida .....	246
10.5. Evaluación de costes de las membranas obtenidas.....	247

11.	CONCLUSIONES.....	249
12.	TRABAJO FUTURO.....	253
13.	ANEXO.....	257
14.	BIBLIOGRAFÍA .....	271





# RESUMEN



Las membranas cerámicas presentan numerosas ventajas debido a sus excelentes propiedades, tales como la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y la resistencia a condiciones químicas severas (pH extremos, agentes oxidantes, etc.). Sin embargo, debido a que son costosas, su uso se ha limitado tradicionalmente a procesos con elevado valor añadido o cuando las membranas poliméricas no soportan las condiciones de operación. El elevado precio de las membranas cerámicas comerciales se debe principalmente al uso de materias primas de elevada pureza en su obtención (alúmina, circonita, titania, etc.) así como a los sofisticados procesos de manufactura, ya que emplean elevadas presiones y temperaturas.

El uso de materiales más económicos (tales como arcillas, caolines o feldespatos) que pueden procesarse con un menor coste energético empleando utillaje más asequible, permite la obtención de membranas cerámicas de bajo coste, que pueden utilizarse en numerosas aplicaciones en las que actualmente se descartan las membranas cerámicas, debido al elevado precio de las comerciales. Este hecho ha sido detectado por la comunidad científica, lo que puede observarse en el elevado número de estudios relativos a la obtención de membranas cerámicas de bajo coste que se han publicado en los últimos años.

Las membranas cerámicas de bajo coste se basan en el uso de materias primas económicas, habitualmente locales, junto con la introducción de materiales generadores de porosidad (orgánicos e inorgánicos). El conformado se realiza con técnicas como prensado, extrusión o colado, que requieren menor energía que el conformado de óxidos cerámicos puros, debido a la elevada plasticidad que poseen las arcillas y caolines empleados. Tras el secado, se procede a la sinterización; de nuevo, debido a la naturaleza de las materias primas empleadas, las temperaturas necesarias para su consolidación son menores que las necesarias en el caso de los óxidos puros, por lo que el coste energético global del proceso de fabricación es sustancialmente inferior al de las membranas cerámicas comerciales, de alúmina, titania o circonita.

En el presente trabajo se exponen los métodos de obtención de las membranas cerámicas, así como las materias primas empleadas y las propiedades que presentan. A continuación, se detallan los resultados del trabajo de investigación relativo al análisis de las variables que influyen en la obtención de membranas cerámicas de bajo coste y su posterior caracterización.



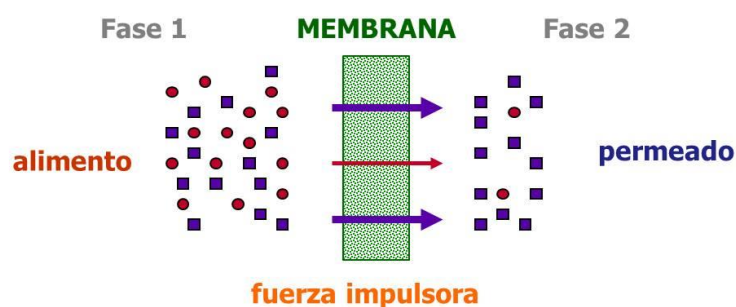
# 1. INTRODUCCIÓN



## 1.1. Procesos de separación basados en membranas

Una membrana es, según la Sociedad Europea de Membranas, una fase intermedia que separa dos fases y/o actúa como una barrera pasiva o activa al transporte de materia entre las fases [1]. El uso de membranas en procesos químicos ha aumentado en los últimos años, siendo ilimitado el número de aplicaciones en las que pueden usarse procesos de separación con membranas. Esto se debe a la capacidad de una membrana de controlar la velocidad de permeación de determinadas especies químicas a través de ella. Por esta razón, sus campos de aplicación abarcan desde la medicina hasta los procesos de separación en diferentes industrias (petroquímica, alimentaria, farmacéutica, etc.). Por otro lado, el estudio de reactores de membranas también se ha incrementado recientemente, equipos en los cuales las membranas no solamente ejercen un papel como separadores, ya que las reacciones pueden tener lugar en ellas.

En la práctica, una membrana es una barrera que modera la permeación de especies en contacto con ella. Esta interfase semipermeable puede ser homogénea o heterogénea, densa o porosa, orgánica o inorgánica, líquida o sólida, etc. El transporte de materia de una fase a otra se produce al aplicar una fuerza impulsora (normalmente una diferencia de presión o concentración). Finalmente, la unidad que contiene la membrana y las fases de trabajo se denomina módulo.



*Figura 1. Esquema del proceso de separación mediante el uso de membranas.*

Actualmente, se están ampliando los procesos en los que la tecnología de membranas puede ser utilizada. Los procesos industriales de separación más desarrollados que hacen uso de la tecnología de membranas son microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis. También se está aplicando en otros procesos industriales, como separación de gases, pervaporación, reactores de membranas, así como aplicaciones médicas (riñones artificiales, pulmones artificiales, administración de medicamentos controlada, etc.).

Existen muchas aplicaciones en las cuales los procesos de membrana compiten directamente con técnicas más convencionales. No obstante, al comparar ambos métodos, los procesos de membrana son habitualmente más eficientes energéticamente, más simples durante la operación y consiguen productos de mayor calidad. Esto también se aplica en procesos de separación, concentración y purificación de productos alimenticios, así como en aplicaciones médicas y farmacéuticas. Finalmente, los procesos de membrana presentan la ventaja de trabajar habitualmente a temperatura ambiente, evitando cualquier alteración o degradación del producto [2–5].

### 1.1.1. Clasificación de las membranas

Debido a la gran variedad de membranas existentes, su clasificación atiende a diferentes parámetros. En primer lugar, se puede distinguir entre membranas biológicas y sintéticas. Las primeras pueden realizar tareas de transporte muy complejas y específicas en los organismos vivos, y no son el objeto de estudio del presente trabajo. Las membranas sintéticas no son tan complicadas en su estructura o función, pero existe asimismo una gran diversidad, diferenciándose por el material con el que se han elaborado, su estructura, su porosidad, su geometría, el proceso en el cual intervienen, etc.

Si se atiende a su estructura, la membrana puede ser simétrica (la estructura es constante en la sección transversal de la membrana) o asimétrica (la estructura varía a lo largo de la sección transversal de la membrana). Las membranas simétricas pueden ser porosas o densas homogéneas; las membranas asimétricas también pueden ser porosas o compuestas (partes densas y porosas). Los materiales utilizados en la preparación de la membrana pueden ser polímeros, cerámicas, vidrios, metales o líquidos. Además, pueden ser neutros o cargados eléctricamente, por ejemplo, con iones anclados. La geometría de la membrana puede ser plana, tubular, espiral, en forma de fibras huecas, etc., [2,5].

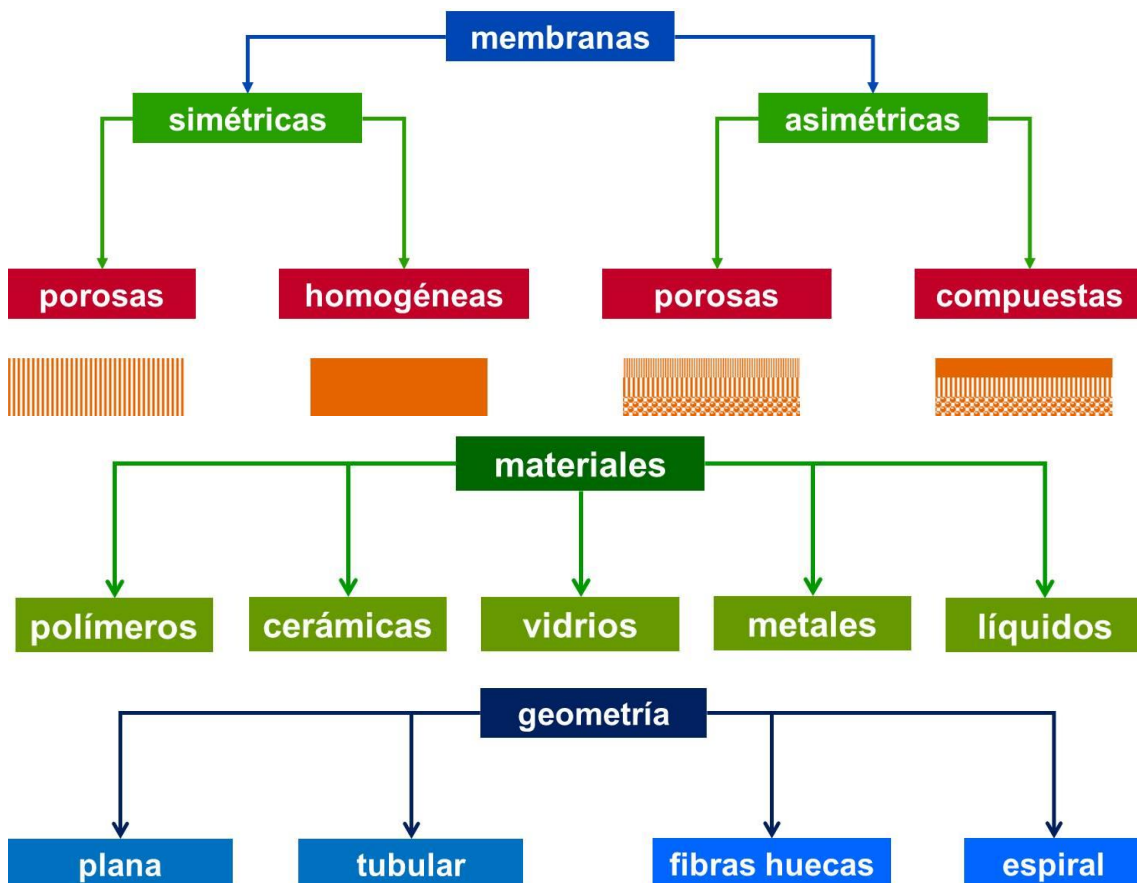


Figura 2. Representación esquemática de las diferentes clasificaciones de membranas sintéticas.



1.1.1.1. *Clasificación en función de su estructura*

**i. Membranas simétricas y asimétricas**

Las membranas simétricas presentan una estructura y propiedades de transporte idénticas a lo largo de su sección y el espesor completo de la membrana determina su flujo.

En las membranas asimétricas, tanto su estructura como sus propiedades de transporte varían a lo largo de la sección de la membrana. Normalmente, una membrana asimétrica consiste en un soporte poroso sobre el que se aplica una capa fina de menor tamaño de poro, que actúa de barrera selectiva. La capacidad de separación de las membranas asimétricas viene determinada por la naturaleza y tamaño de poro de la capa selectiva y su flujo másico depende del espesor de la capa, actuando el soporte poroso solamente de sostén para la capa selectiva, proporcionando resistencia mecánica. Las membranas asimétricas pueden obtenerse mediante la técnica de inversión de fase, obteniendo una membrana de igual composición en todo su espesor en un solo procesado, o mediante la aplicación de capas sobre una estructura porosa en varios pasos, pudiendo presentar la capa selectiva y el soporte diferente composición [2].

**ii. Membranas porosas**

Las membranas porosas consisten en una matriz sólida donde existen un gran número de poros o huecos con diámetros que abarcan desde tamaños inferiores a 1 nm a superiores a 10  $\mu\text{m}$ , y se clasifican en función de su tamaño de poro, ya que éste es determinante para su elección en la separación de una determinada especie.

La clasificación del tamaño de poro recomendado por la IUPAC es la siguiente: macroporos ( $d_p > 50 \text{ nm}$ ), mesoporos ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ) y microporos ( $d_p < 2 \text{ nm}$ ), 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 [6]. De este modo, las membranas porosas con tamaño de poro superior a 50 nm se clasifican como macroporosas, y aquellas cuyo diámetro de poro esté en el intervalo entre 2 y 50 nm se clasifican como mesoporosas. Finalmente, las membranas con un diámetro de poro medio inferior a 2 nm se clasifican como microporosas. Las membranas porosas pueden estar compuestas de diversos materiales, tales como cerámica, carbono, metal, óxidos metálicos y polímeros. Su estructura puede ser simétrica o asimétrica. Las técnicas de fabricación son muy variadas, dependiendo del material que las componen y su estructura. La separación de solutos con membranas porosas es función del tamaño molecular de los solutos y de la distribución de tamaño de poro de la membrana. En general, solamente las moléculas que difieren considerablemente en tamaño pueden separarse efectivamente mediante membranas porosas [2,7].

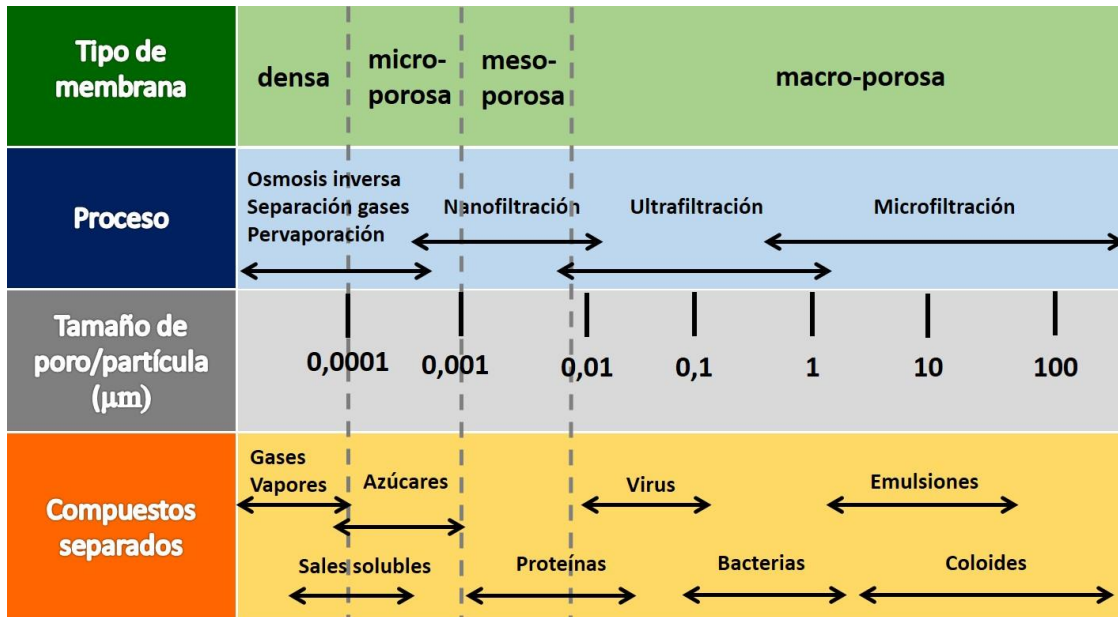


Figura 3. Clasificación esquemática de los tipos de membranas, procesos en los que intervienen, tamaño de poro y componentes que pueden separar.

iii. **Membranas densas homogéneas**

Estas membranas consisten en un film denso a través del cual las moléculas se desplazan debido a un gradiente de presión, concentración o potencial eléctrico. La velocidad de separación de los componentes de una mezcla está relacionada directamente con las velocidades de transporte de cada uno de los componentes en la membrana, determinada por su difusividad y solubilidad. La permeabilidad de este tipo de membranas es reducida, por lo que suelen emplearse para separar especies con similar tamaño, pero diferente naturaleza química. Pueden prepararse a partir de diferentes materiales, tales como polímeros, metales, aleaciones metálicas o cerámicas [2,7].

iv. **Membranas de intercambio iónico**

Las membranas de intercambio iónico contienen grupos cargados, clasificándose en dos grupos: catiónicas (contienen grupos cargados negativamente) y aniónicas (con grupos cargados positivamente). De este modo, permiten el paso de iones de diferente carga, mientras que impiden que iones con igual carga pasen a través de ellas. Tanto la matriz como los grupos pueden tener naturaleza orgánica (polímeros) o inorgánica (cerámica, bentonitas, zeolitas, etc.,) [2,7].

v. **Membranas líquidas**

Las membranas líquidas se usan habitualmente combinadas con *carriers* (materiales transportadores), que transfieren ciertas sustancias a través de la membrana. Las membranas líquidas necesitan un refuerzo que soporte su estructura; habitualmente se emplean dos técnicas diferentes: adición de un surfactante para obtener una mezcla emulsionada o introducción del líquido en una estructura porosa [2].

### 1.1.1.2. Clasificación en función de su composición

#### i. **Membranas poliméricas**

Prácticamente cualquier polímero puede utilizarse para obtener membranas; no obstante, las propiedades químicas y físicas difieren tanto entre ellos que solamente un número limitado se emplean en la práctica para estas aplicaciones. Los materiales habitualmente utilizados son policarbonato, politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), poliamida, ésteres de celulosa, polisulfona, poliesteramida, polieteretercetona y fluoruro de polivinilideno (PVDF). Las membranas poliméricas pueden ser porosas (usadas en procesos de micro, ultra y nanofiltración) o densas (aplicadas en separación de gases y pervaporación). La temperatura en las que las membranas poliméricas pueden emplearse no supera 300°C. Por otro lado, su estabilidad química es reducida [5].

#### ii. **Membranas inorgánicas**

Los materiales inorgánicos poseen una estabilidad química y térmica superior a los orgánicos; sin embargo, su uso en la obtención de membranas es más limitado por sus mayores costes. Las membranas inorgánicas más habituales son las cerámicas, vítreas, metálicas (incluyendo carbono) y zeolíticas.

Las membranas metálicas se obtienen mediante la sinterización de un polvo metálico y su uso es muy limitado. Las membranas cerámicas empleadas habitualmente se forman por la combinación de un metal (aluminio, titanio, silicio o circonio) con un elemento no metálico, formando óxidos, nitruros o carburos. Las membranas de vidrio (SiO<sub>2</sub>) se preparan habitualmente mediante técnicas de lixiviación. Las membranas de zeolitas tienen un tamaño de poro pequeño y una distribución de tamaño estrecha, por lo que se emplean habitualmente en la separación de gases y pervaporación. De entre todas las membranas inorgánicas, las cerámicas son aquellas que tienen mayor interés, tanto industrial como de investigación [5].

### 1.1.2. Tipos de procesos de separación

Los procesos de separación mediante membranas pueden agruparse dependiendo del tipo de fuerza impulsora que gobierna la separación:

- Presión hidrostática: ósmosis inversa, nano, ultra y microfiltración, separación de gases, etc.,
- Gradientes de concentración o potencial químico: diálisis, etc.,
- Potencial eléctrico: electrodiálisis
- Diferencias térmicas: destilación con membranas

La mezcla a tratar se denomina alimento, el retenido es fracción retenida por la membrana y el permeado es la fracción que pasa a través de la membrana.

La membrana es, junto con la fuerza impulsora, el principal factor que determina el tipo de aplicación en el que ésta puede emplearse. La microfiltración se emplea cuando el tamaño de las partículas a retener es superior a 100 nm, combinando una membrana de gran tamaño de poro (que presenta baja resistencia hidrodinámica y elevada permeabilidad), junto con reducidos gradientes de presión hidrostática, que son suficientes para obtener un flujo elevado. En la ultrafiltración se separan macromoléculas (con peso molecular comprendido entre 10<sup>4</sup> y 10<sup>6</sup> Da) de una solución

acuosa; así, el tamaño de los poros de la membrana debe ser menor, por lo que la resistencia hidrodinámica aumenta, siendo necesario aplicar mayores incrementos de presión. Si se desea separar compuestos con peso molecular reducido y de tamaños similares, es necesario recurrir a la ósmosis inversa. En este proceso, las membranas usadas presentan un tamaño de poro muy reducido, reduciéndose la permeabilidad, donde es necesario aplicar gradientes de presión muy elevados. En la Tabla 1 se detallan valores típicos de gradientes de presión y permeabilidad de estos procesos.

**Tabla 1. Intervalo de gradientes de presión y permeabilidades en varios procesos membranarios donde la presión es la fuerza impulsora.**

Proceso	Intervalo de permeabilidades ( $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ )	Intervalo de presiones (bar)
<b>Microfiltración</b>	>50	0,1-2,0
<b>Ultrafiltración</b>	10-50	1,0-5,0
<b>Nanofiltración</b>	1,4-12	5,0-20
<b>Ósmosis inversa</b>	0,05-1,4	10-100

La electrodiálisis es un proceso en el cual la fuerza impulsora para el transporte iónico es una diferencia de potencial eléctrico, y se emplea solamente con especies cargadas, usando membranas polares o con grupos iónicos en su estructura (sulfónico, carboxilo, etc.,).

La separación de gases puede realizarse mediante dos tipos de membranas muy diferentes: membranas densas, donde el transporte se lleva a cabo mediante difusión, y membranas porosas, donde predomina el flujo Knudsen. Por otro lado, la pervaporación emplea membranas densas, siendo éste el único proceso membranario donde se da un cambio de fase, ya que el alimento es un líquido y el permeado un vapor.

La destilación mediante membranas consiste en separar dos soluciones acuosas mediante una membrana porosa hidrófoba; debido a que ambas soluciones poseen diferentes presiones parciales, el transporte de vapor tiene lugar a través de los poros de la membrana del lado caliente al frío. El líquido se evapora en el lado caliente y el vapor condensa en el frío.

Cuando se aplica una diferencia de concentraciones a través de una membrana homogénea, tiene lugar la diálisis. El transporte tiene lugar por difusión y la separación se obtiene mediante diferencias en las velocidades de difusión debido a los diferentes pesos moleculares [2,5].

### 1.1.3. Aplicaciones en la industria

Aunque el abanico de membranas que pueden utilizarse es muy amplio, los principales objetivos de los fabricantes de membranas es el mismo. Un material ideal debería poseer una resistencia mecánica razonable, mantener un elevado flujo y elevada selectividad para la especie que se desea separar. No obstante, las dos últimas condiciones se contraponen, ya que, en membranas porosas, al disminuir el tamaño de poro para aumentar la selectividad de la membrana, aumenta la resistencia hidráulica,

disminuyendo su permeabilidad. De este modo, se debe encontrar un compromiso entre ambos parámetros.

La industria basada en membranas está en creciente desarrollo, existiendo diferentes modelos de empresas. Existen empresas que únicamente fabrican las membranas, abasteciendo al mercado de una gran gama de productos que pueden emplearse en numerosas aplicaciones. Otras empresas han constituido su negocio en proporcionar soluciones integrales mediante procesos membranarios; de este modo, diseñan el proceso adaptado al problema a resolver, adquiriendo las membranas a las empresas fabricantes. Finalmente, existe un tercer grupo de empresas que aúnan ambas líneas, las cuales fabrican las membranas y diseñan los procesos en los cuales aplicarlas.

Los procesos membranarios se emplean en numerosas aplicaciones industriales, desde desalinización de aguas, producción de agua ultra pura o hemodiálisis hasta aplicaciones en la industria alimentaria, química y farmacéutica, en laboratorios analíticos y especialmente en el tratamiento y reutilización, tanto de efluentes industriales, como de aguas residuales.

Dependiendo de la separación deseada, las membranas pueden emplearse, tanto para eliminar contaminantes indeseados (con el objetivo de reutilizar el retenido o, en el caso de aguas residuales, poder descargarlas al exterior), como para concentrar o recuperar materiales con alto valor añadido en el permeado (permitiendo al resto de especies concentrarse en el retentado). Ambas funciones son de gran importancia, ya que permiten alcanzar dos objetivos de muchos procesos industriales: reutilización de aguas y recuperación de materias primas o subproductos valiosos.

A continuación, se detallan algunas aplicaciones industriales de los procesos en los cuales la fuerza impulsora es la presión. La microfiltración se usa habitualmente para retener sólidos suspendidos y puede emplearse en clarificación (por ejemplo, de zumos, vino y cerveza), en procesos de esterilización (por ejemplo, en la esterilización fría de bebidas y productos farmacéuticos) o para concentrar productos (por ejemplo, en el cultivo de células). La microfiltración se emplea también como tratamiento previo a la nanofiltración u ósmosis inversa (por ejemplo, en la producción de agua potable a partir de aguas superficiales). La ultrafiltración tiene numerosas aplicaciones para concentrar o purificar en la industria láctea (por ejemplo, en el procesado de leche y suero y fabricación de queso) y alimentaria (por ejemplo, en la producción de almidón de patata). También se emplea la ultrafiltración en las industrias del metal y superficies (por ejemplo, en el tratamiento de emulsiones aceite-agua y en el recuperado de pinturas electrostáticas, *electropaint*), textil (i.e., recuperación de añil), automoción (i.e., recuperado de pinturas electrostáticas) y en el tratamiento de aguas y aguas residuales, entre otros muchos procesos. Los procesos de nanofiltración se aplican principalmente para eliminar las sales de calcio del agua (ablandamiento del agua), recuperación de solventes y en los tratamientos de aguas residuales, eliminando moléculas de pequeño tamaño, como proteínas, enzimas, antibióticos, colorantes, herbicidas, pesticidas, insecticidas, etc. Respecto a la ósmosis inversa, su aplicación se centra especialmente en la desalinización de aguas marinas y salobres, la producción de agua ultra pura para la industria electrónica, la concentración de zumos, azúcares y leche y en tratamiento de aguas residuales [1,2,8].

La electrodiálisis se usa para eliminar sustancias cargadas del líquido que las contiene, mediante su selección a través de una membrana permeable selectiva a los iones. La electrodiálisis emplea membranas catiónicas y aniónicas, emplazadas alternativamente; mediante la aplicación de un campo eléctrico, se fuerza a los iones a migrar desde el compartimento en el que se aplica la corriente eléctrica a través de la membrana con carga opuesta a la suya, concentrándose en determinados compartimentos y agotándose en otros (Figura 4). Este proceso se utiliza habitualmente para la desalinización de agua salobre, compitiendo directamente con la ósmosis inversa. También se emplea en la industria alimentaria para eliminar sales, por ejemplo, para eliminar sales del suero del queso, en la fabricación de leches infantiles, de vino, etc. Finalmente, la electrodiálisis se emplea en la regeneración de ácidos residuales empleados en operaciones de decapado de metales y eliminación de metales pesados de aguas de limpieza de electrodeposición [7,9].

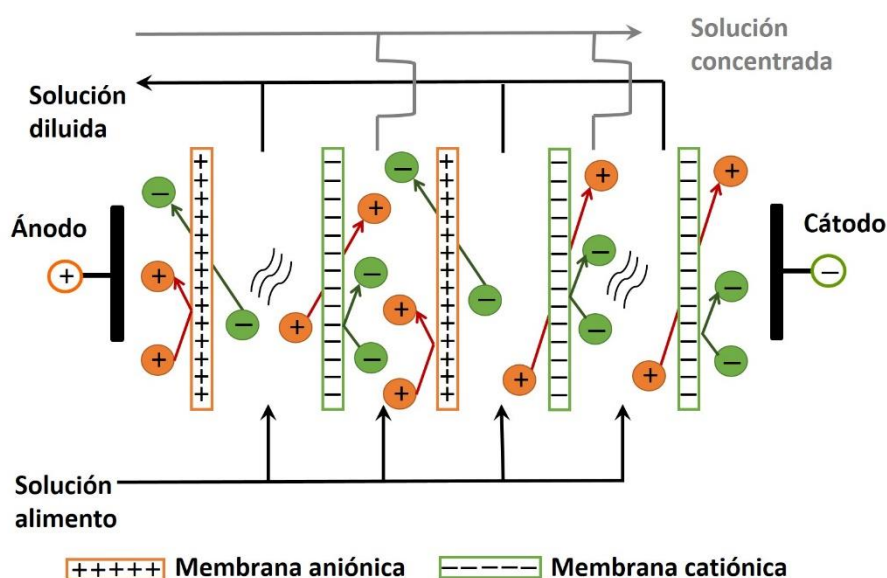


Figura 4. Disposición de membranas en electrodiálisis.

En los últimos años, los reactores biológicos de membranas (MBR) han ido ganando importancia en el tratamiento de aguas residuales, aumentando considerablemente el número de instalaciones en funcionamiento, en las cuales se combinan el tratamiento biológico y la separación mediante membranas, obteniendo un proceso muy efectivo para el tratamiento de aguas residuales, tanto urbanas como industriales. Las membranas pueden incorporarse al proceso biológico mediante 2 vías: sumergidas o externas. En las membranas externas al reactor, el fango se recircula en el interior de las membranas (habitualmente tubulares) y la permeación tiene lugar de dentro a fuera. Las membranas sumergidas se sitúan en un tanque con aireación, en el cual la permeación tiene lugar mediante la aplicación de vacío hacia el interior de la membrana; el agua tratada se separa de las bacterias (fangos activos) mediante una filtración con membranas, ya que solamente el efluente tratado pasa a través de las membranas. Los MBR presentan como ventajas la reducción en la necesidad de espacio, la mayor concentración de los fangos activos (comparado con un tratamiento convencional) y una elevada calidad de las aguas tratadas [2,10].

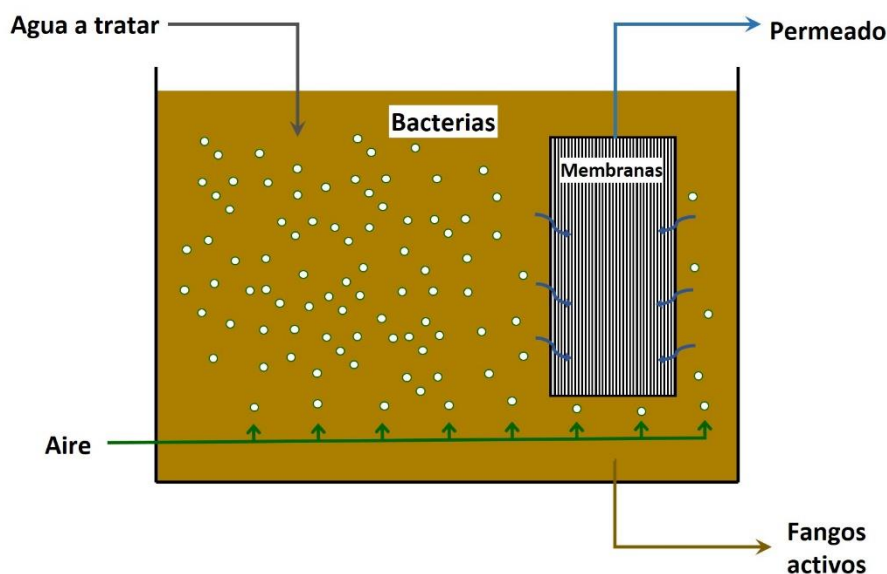


Figura 5. Esquema de un MBR para tratamiento de aguas residuales.

## 1.2. Membranas cerámicas

Las membranas cerámicas más habituales son porosas, aunque también existen algunos estudios referentes a la investigación de membranas cerámicas densas, basadas en estructuras tipo perovskita, destinadas a la producción de oxígeno [11]. Las membranas cerámicas porosas consisten habitualmente en varias capas de uno o más materiales cerámicos. Generalmente constan de un soporte macroporoso, una o varias capas intermedias mesoporosas y una capa superior microporosa. Normalmente, el soporte proporciona resistencia mecánica, mientras que las capas intermedias hacen de puente entre el soporte y la capa superior, con el objetivo de reducir gradualmente el tamaño de poro; la capa superior es la capa selectiva, donde tiene lugar el proceso de separación de la membrana.

Los materiales utilizados habitualmente en la preparación de membranas cerámicas porosas son  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ , etc., o una combinación de éstos, que se disponen en una estructura asimétrica (Figura 6).

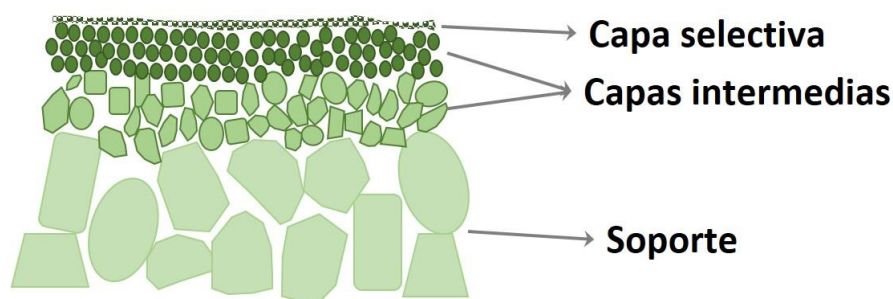


Figura 6. Esquema de una membrana asimétrica.

La mayor parte de las membranas cerámicas comerciales son porosas y poseen una geometría plana o tubular. Por otro lado, también se han desarrollado membranas multicanales monolíticas y fibras cerámicas huecas para aumentar el área de superficie por cada unidad de volumen, lo cual da una mayor área de separación por unidad de

volumen en cada elemento. Las membranas cerámicas se aplican habitualmente en procesos de microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración, así como en la separación de gases y en procesos de pervaporación.

La comercialización y uso de las membranas inorgánicas es más reciente que el de las membranas orgánicas; no obstante, el uso de membranas inorgánicas despierta un gran interés, debido a que éstas pueden ser utilizadas en un gran número de aplicaciones en las cuales las membranas poliméricas no pueden emplearse o su tiempo de vida es muy inferior. En el mercado existe una gran variedad de membranas cerámicas. Debido a las numerosas ventajas que presenta el uso de estas membranas frente a las membranas poliméricas, éste es un mercado en constante aumento. No obstante, hay que tener presente que actualmente el precio de las membranas cerámicas es considerablemente mayor que el de las poliméricas, lo que hace que su uso se vea limitado a aplicaciones en las cuales las membranas poliméricas no cumplen los requisitos adecuados.

De este modo, actualmente el desarrollo de membranas cerámicas va orientado a satisfacer los procesos de filtración de muchas industrias (principalmente la alimentaria), tratamiento de aguas y líquidos procedentes de fermentaciones y tratamiento de efluentes gaseosos. Además, debido a sus elevadas prestaciones, las membranas cerámicas tienen una amplia variedad de aplicaciones en ambientes extremos. Por ejemplo, las membranas de alúmina se emplean en procesos altamente corrosivos y a elevadas temperaturas, tratamiento de aguas residuales radiactivas procedentes de procesos nucleares, separación de isótopo de uranio, etc., mientras que las membranas de circonia se emplean en la separación de emulsiones de aceite en agua, la purificación de gases residuales o la regeneración de aceites lubricantes [5–8].

### 1.2.1. Tipos de membranas cerámicas

Una cerámica se puede definir como un material policristalino consolidado basado en compuestos de elementos de los grupos III a VI [12]. Las membranas cerámicas empleadas habitualmente se forman por la combinación de un metal (aluminio, titanio, silicio o circonio) con un elemento no metálico, formando óxidos, nitruros o carburos.

Los materiales cerámicos empleados habitualmente en la fabricación de membranas porosas son alúmina, circonia y titanía. La alúmina es, con diferencia, el material más utilizado en la obtención de membranas cerámicas (más del 90% del mercado mundial) debido 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 poros que se puede conseguir y a la facilidad de limpieza. Sin embargo, posee una pobre resistencia a elevados pH, lo que ha favorecido la aparición de membranas cerámicas de otro tipo de materiales, como la circonia y la titanía. Las membranas de circonia se obtienen mediante técnicas sol-gel partiendo de alcóxidos de circonio. Las membranas de titanía pueden obtenerse con tamaños de poro inferiores a 1,5 nm, por lo que se emplean para la retención de solutos de bajo peso molecular. En su síntesis se emplean alcóxidos o cloruros de titanio.

Existen otros materiales que se emplean en la fabricación de membranas cerámicas, aunque su uso es muy reducido. El nitruro de silicio 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. Las membranas con más resistencia mecánica de este



tipo se obtienen a partir de deposición por plasma. El carburo de silicio es otro de estos materiales, que se obtienen a partir de granos de CSi. Finalmente, también se han encontrado referencias relativas al uso de hafnia monoclinica en la fabricación de membranas cerámicas [2,6].

Las membranas con estructura de perovskita presentan una buena conductividad de electrones y permeabilidad al oxígeno. Tienen aplicaciones potenciales para la separación de oxígeno del aire, así como en reactores de membranas en los cuales se llevan a cabo reacciones oxidativas parciales. Existen diferentes métodos de preparación de las membranas tipo perovskita, en los cuales se sintetiza el material mediante diferentes rutas, seguido de su conformado (habitualmente mediante prensado) y sinterización a temperaturas superiores a 1275°C, obteniéndose una membrana densa con una estructura tipo perovskita, como, por ejemplo,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (LSCF),  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) y Sr-Co-Fe (SCF). Recientemente, otras estructuras, tipo fluorita, Brownmillerita y pirocloro también se han obtenido mediante técnicas análogas. Las membranas tipo fluorita, aunque presentan menor conductividad electrónica, también pueden utilizarse en la separación de oxígeno; un ejemplo de este tipo de materiales es la circona estabilizada con itria o el óxido de cerio dopado [2,8,11,13].

En los últimos años han aparecido numerosos trabajos relacionados con la obtención de membranas cerámicas porosas basadas en materias primas naturales, tales como arcillas, caolines, feldespatos, etc. Estas membranas, denominadas habitualmente membranas cerámicas de bajo coste, debido a las materias primas y procesos empleados en su obtención, se examinan con detalle en el apartado 1.3.

### 1.2.2. Síntesis de membranas cerámicas porosas

La estructura típica de una membrana porosa cerámica corresponde a una configuración multicapa, tal y como se ha comentado anteriormente. Estas configuraciones son asimétricas y constan de un soporte poroso, una o varias capas intermedias y una capa selectiva, que se obtienen en orden decreciente de tamaño de poro, tal y como se detalla en la Tabla 2.

**Tabla 2. Configuración habitual de membranas cerámicas porosas para diferentes aplicaciones.**

Aplicación	Estructura	$d_p$ habitual	Capa selectiva
<b>Microfiltración</b>	1 capa	5 $\mu\text{m}$	Macroporosa
	2 capas	0,25 $\mu\text{m}$	Macroporosa
	3 capas	0,10 $\mu\text{m}$	Macroporosa
<b>Ultrafiltración</b>	4 capas	5 nm	Mesoporosa
<b>Nanofiltración/ Separación de gases/ Pervaporación</b>	5 capas	10 Å	Microporosa

El soporte poroso suele obtenerse por métodos de procesamiento cerámicos clásicos (extrusión, prensado o colado); 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 sostener y dar resistencia mecánica al conjunto. Sobre este soporte se suele depositar una o varias capas intermedias (con un tamaño de poro menor que el del soporte), cuyas misiones son las de impedir la infiltración de la capa selectiva en el soporte, minimizar la rugosidad superficial y los defectos inherentes al soporte y proporcionar una superficie lisa y sin defectos para una buena deposición de la capa selectiva. Los métodos más comunes de deposición de capas son inmersión (*dip-coating*) y colado. Por último, se deposita la capa selectiva, de la cual hay que controlar exhaustivamente el tamaño de poro, porque determinará lo que pasará a través de la membrana y lo que quedará retenido. La Tabla 3 resume los procesos de preparación utilizados habitualmente para obtener membranas cerámicas porosas.

**Tabla 3. Procesos de obtención habituales de membranas cerámicas porosas.**

Proceso	Material	$d_p$
<b>Sinterización de polvos</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$	$\approx 100$ nm
<b>Sol-gel</b>	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$	1-50 nm
<b>Lixiviación</b>	$\text{SiO}_2$	$\approx 4$ nm
<b>Oxidación anódica</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\approx 1$ nm
<b>Deposición química en fase vapor (CVD)</b>	$\text{SiO}_2$	$< 1$ nm

La calidad del **soporte** es crítica, ya que los defectos e irregularidades del soporte normalmente producen defectos en las capas aplicadas sobre éste; de este modo, los soportes deben ser lisos, presentar unas características superficiales (mojabilidad) constantes y homogéneas, es deseable que tengan una distribución de tamaño de poro estrecha y suficiente resistencia mecánica. El soporte poroso puede obtenerse mediante diferentes técnicas, empleando como precursores polvos o suspensiones. Tras el moldeo del soporte a partir del precursor determinado, se realiza el secado y posteriormente la sinterización. Los métodos habitualmente empleados para el moldeo del soporte son la extrusión, prensado y colado y la elección de uno de ellos se basa principalmente en la configuración final de la membrana (extrusión para membranas tubulares, prensado y colado para membranas planas). Los tamaños de poro obtenidos habitualmente son superiores a 0,1  $\mu\text{m}$ . En este proceso, para obtener soportes libres de defectos, es de gran importancia la adecuación de los polvos, especialmente el tamaño de gránulo (normalmente entre 0,2 y 20  $\mu\text{m}$ ) y la incorporación de aditivos que mejoren su comportamiento durante el procesamiento (desfloculantes, plastificantes, ligantes y lubricantes). El secado deber realizarse a una velocidad que minimice la aparición de grietas y defectos. Finalmente, mediante la cocción, se sinteriza la cerámica; la elección del ciclo de cocción debe asegurar la correcta eliminación de los aditivos orgánicos añadidos para mejorar el procesamiento (primera parte de la cocción), además de alcanzar las propiedades finales deseadas, mediante la sinterización de la cerámica por densificación y crecimiento de grano (segunda parte de la cocción). La

densidad, volumen total de poros, diámetro de poro y resistencia mecánica dependen de la temperatura máxima de sinterización (ligeramente inferior a la temperatura de fusión del material) y tiempo de permanencia a dicha temperatura. Debido a la naturaleza de los materiales empleados en la obtención del soporte, las temperaturas de sinterización son extremadamente altas (>1000°C). La Tabla 4 muestra la temperatura de fusión de los óxidos cerámicos empleados habitualmente en la obtención de soportes.

**Tabla 4. Temperatura de fusión de óxidos cerámicos.**

Material	Temperatura fusión (°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2072
ZrO <sub>2</sub>	2715
TiO <sub>2</sub>	1843

En función del tamaño de poro deseado en la **capa selectiva**, los precursores a emplear son diferentes, tal y como se detalla en la Tabla 5. Para la preparación de capas de microfiltración y de ultrafiltración con tamaño de poro grande se emplean suspensiones de óxidos cerámicos. No obstante, si se desea preparar capas de menor tamaño de poro, es necesario aplicar la tecnología sol-gel: preparación de soles coloidales para la obtención de capas de ultrafiltración de tamaño de poro reducido y preparación de soles poliméricos para la obtención de capas de nanofiltración.

**Tabla 5. Precursores a emplear en función del intervalo de filtración deseado.**

Intervalo filtración	Tamaño de poro (nm)	Material del precursor
<b>Microfiltración</b>	>60	Suspensión de partículas
<b>Ultrafiltración</b>	20-50	Suspensión de partículas
	3-20	Sol coloidal
<b>Nanofiltración</b>	<2	Sol polimérico

La preparación y posterior aplicación de suspensiones de partículas es una técnica empleada para la obtención de capas intermedias y capas selectivas. En la aplicación de capas (que se realiza habitualmente mediante inmersión o colado en banda), la adherencia de éstas mejora, ya que una pequeña parte de la suspensión se infiltra en los poros del material que se desea recubrir; en consecuencia, debe tenerse en cuenta los tamaños de poro del material que se va a recubrir y el tamaño de partícula de la suspensión. Para obtener capas libres de defectos, las suspensiones empleadas deben estar bien disgregadas, evitando la formación de aglomerados, por lo que una buena mezcla y dispersión de los polvos iniciales es fundamental. También se emplean aditivos que mejoren el procesado, como polielectrolitos, polímeros, etc. Por otro lado, el estudio de la reología de las suspensiones es fundamental en los procesos de deposición, ya que una suspensión más o menos viscosa puede variar el espesor de la capa depositada, así como favorecer la aparición de grietas. Tras el secado de las capas, se procede a su cocción, en la cual la elección de la temperatura (en el intervalo de 1000-

1200°C e inferior a la temperatura empleada para el soporte) influye sobre la porosidad y distribución de tamaño de poros.

A partir de procesos sol-gel se pueden obtener membranas de muchos tipos de óxidos metálicos. El proceso consta de varias etapas; inicialmente, se prepara un sol usando precursores; tras la deposición sobre el soporte o la capa anteriormente aplicada (de tamaño de poro superior), se procede a la gelificación, secado lento y sinterización de la capa. La aplicación de la capa puede realizarse mediante diferentes técnicas, en función de la configuración del soporte empleado; por ejemplo, si el soporte es plano, pueden aplicarse por *dip-coating* (inmersión) o *spin-coating* (aplicación mediante rotación del sustrato), no obstante, si el soporte es tubular, debe aplicarse mediante el llenado del tubo con la suspensión y posterior vaciado. Tras la consolidación mediante cocción, se obtienen capas cuyo tamaño de poro pueden alcanzar varios nanómetros. Existen dos rutas sol-gel: coloidal y polimérica. Los soles coloidales se preparan por hidrólisis de alcóxidos metálicos y posterior peptización por un ácido o base, y no son apropiados para la preparación de membranas con un tamaño de poro inferior a 2 nm. Los soles poliméricos se preparan mediante la hidrólisis parcial de un alcóxido metálico en presencia de pequeñas cantidades de agua y subsecuente policondensación. Durante la deposición del sol sobre el sustrato deben tenerse en cuenta el comportamiento reológico del sol y la velocidad de extracción, ya que condicionarán el espesor y la posible aparición de defectos en la capa. El tamaño del poro de la capa aplicada se puede variar mediante la modificación del tamaño de las partículas del sol y de la temperatura de sinterización. La preparación de capas mediante la ruta sol-gel es de gran interés, debido al pequeño tamaño de los poros formados en la capa y a las bajas temperaturas de sinterización empleadas (450-800°C).

Para obtener membranas por CVD, el soporte o el conjunto soporte-capa intermedia se pone en contacto con agentes en fase vapor, que llenan los poros 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 fluido [2,4,6,8,14].

La preparación de membranas cerámicas de fibra hueca (***hollow fibers***), mejor descritas como membranas cerámicas asimétricas tubulares de reducido diámetro, se lleva a cabo habitualmente mediante la técnica de inversión de fases, una de las técnicas más novedosas de las comentadas en este apartado. En primer lugar, se prepara una mezcla de un polímero, un líquido solvente del mismo, el material cerámico y los aditivos necesarios para el posterior hilado (*spinning suspension*). A continuación, esta composición se co-extruye, junto con un líquido no solvente del polímero (denominado *bore fluid*). La boquilla de extrusión está diseñada para que el bore fluid ocupe el eje de la fibra y la mezcla con el material cerámico ocupe la corona cilíndrica a su alrededor, de forma que se obtienen tubos de reducido diámetro (hilado) de la mezcla, cuyo orificio interno está relleno del *bore fluid*. A la salida de la extrusora el tubo se introduce en el interior de un baño del líquido no solvente del polímero. De este modo se produce una transferencia de fluidos entre el baño y la corona con el material cerámico, cuya consecuencia es una separación de fases en el sistema polímero-solvente-no solvente, que provoca la formación de una estructura porosa asimétrica en la corona. Tras la introducción del tubo hilado en un baño de lavado, se procede al secado y sinterización

de los tubos obtenidos. Se han obtenido membranas cerámicas asimétricas mediante esta técnica de alúmina, zircona estabilizada con itria y LSCF, entre otros [2,8,15–17].

### 1.2.3. Características

Muchas de las aplicaciones industriales de los procesos membranarios demandan estabilidad del proceso, alta disponibilidad, bajos requerimientos de tratamientos preliminares y un mantenimiento mínimo. Las membranas cerámicas poseen unas propiedades de resistencia térmica, química y mecánica que las hacen óptimas para su aplicación en numerosos procesos. La Figura 7 muestra un resumen de las propiedades de las membranas cerámicas, que se explican en detalle a continuación.

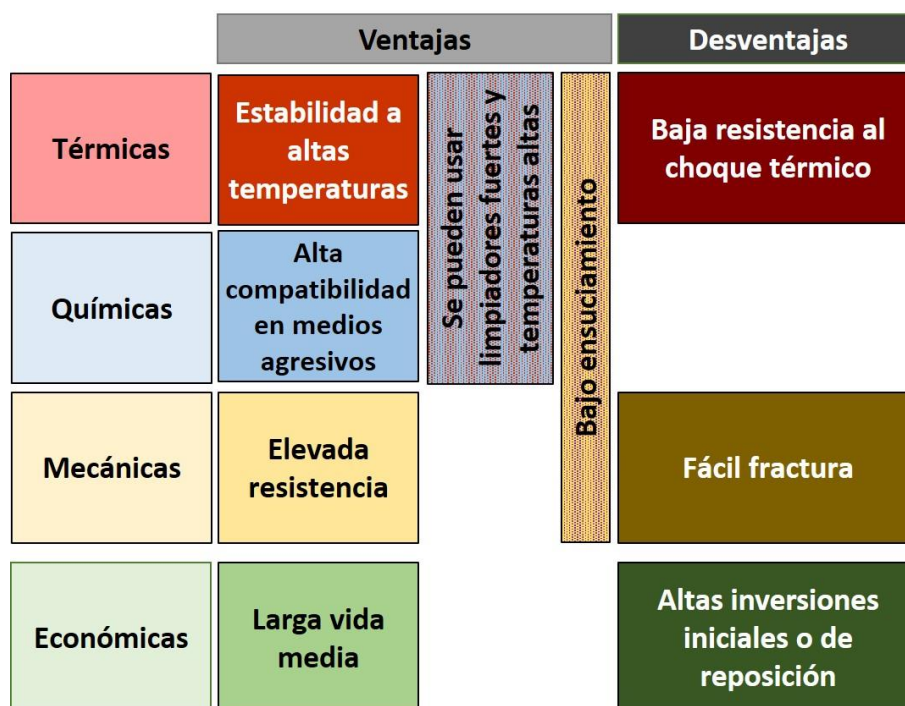


Figura 7. Ventajas y desventajas de las membranas cerámicas.

#### i. Estabilidad química

Los materiales cerámicos son inertes frente a los disolventes y productos químicos más comunes. Aunque existen ciertos materiales que pueden ser atacados por algunos ácidos fuertes, o en condiciones extremas de pH o temperatura, los materiales cerámicos poseen mayor resistencia al contacto con soluciones ácidas y básicas que los materiales poliméricos. En general, los materiales cerámicos muestran una alta resistencia química, que se traduce en:

- Resistencia a procesos de oxidación y corrosión
- Resistencia a los agentes químicos más comunes
- No presentan degradación microbiológica

Los materiales cerámicos se caracterizan por un amplio intervalo de pH de trabajo, ya que habitualmente soportan valores de pH entre 0,5 y 13, intervalo mucho más amplio que otros materiales usados en la fabricación de membranas.

Esta característica incrementa el tiempo de vida útil de las membranas cerámicas. Por otro lado, su elevada resistencia química permite, además de ser empleados en condiciones

adversas, facilitar la limpieza química de las membranas para reducir o eliminar el ensuciamiento (*fouling*) que normalmente aparece durante su uso en numerosas aplicaciones y reduce drásticamente el flujo. El uso de ácidos y bases fuertes como agentes limpiadores puede solucionar o minimizar los problemas de ensuciamiento.

**ii. Resistencia térmica a altas temperaturas**

Los materiales cerámicos muestran un amplio intervalo de temperaturas de trabajo. Mientras que las temperaturas de trabajo de las membranas poliméricas deben ser inferiores a 200°C; las membranas cerámicas pueden operar a temperaturas de trabajo superiores sin presentar una merma en sus propiedades.

Debido a la elevada resistencia térmica de estos materiales, muchas de sus aplicaciones están relacionadas con la separación de gases a alta temperatura, especialmente en combinación con una reacción química, donde la membrana se usa como catalizador y como barrera selectiva para eliminar uno de los compuestos formados. Otras aplicaciones están relacionadas con el empleo de elevadas temperaturas y pH durante los procesos de filtración.

No obstante, las cerámicas tienen una baja resistencia al choque térmico, por lo que, en aplicaciones a altas temperaturas se debe operar con precaución, ya que el calentamiento y enfriamiento descontrolado del material cerámico puede producir tensiones en éste, provocando la aparición de grietas en la membrana.

**iii. Propiedades mecánicas**

La estabilidad mecánica no es una prioridad en los procesos de separación mediante membranas. No obstante, en aquellos procesos en los que se aplican elevadas presiones, este parámetro debe considerarse. Los materiales cerámicos son resistentes y frágiles, con un elevado módulo de elasticidad. También exhiben una elevada resistencia a la abrasión. Esto permite utilizar presiones de trabajo elevadas (mayores de 30 bar), aunque el valor máximo varía en función de la naturaleza de la membrana cerámica. Además, debido a sus propiedades mecánicas, permiten realizar flujo invertido (*backflushing*), que consiste en aplicar una presión desde el lado del permeado de la membrana hacia el lado del alimento y retenido. La aplicación periódica de estos pulsos permite la eliminación de parte de los sólidos acumulados en la superficie de la membrana, mejorando el flujo; no obstante, para ser efectivo, la presión aplicada en dicho pulso debe ser mayor que la presión de trabajo normal.

Por otra parte, los materiales cerámicos poseen baja resistencia al impacto. Si se produce algún golpe o existen vibraciones, la membrana cerámica puede dañarse, por lo que deben evitarse irregularidades en la presión de trabajo.

**iv. Propiedades eléctricas**

Excepto los materiales empleados en las membranas tipo perovskita (y similares) para producción de oxígeno, el resto de los materiales cerámicos utilizados en la fabricación de membranas cerámicas porosas presentan una reducida conductividad eléctrica, lo que les confiere el comportamiento de aislantes eléctricos.

#### v. Otras propiedades

Las membranas cerámicas exhiben una reducida tendencia al ensuciamiento, debido a que los materiales cerámicos son más inertes que los poliméricos y su superficie tiene menor tendencia a retener sustancias de forma permanente.

La producción de membranas cerámicas, en comparación con las poliméricas, es complicada, empleándose elevadas temperaturas de sinterización en su fabricación. Esto, unido a la pureza de las materias primas empleadas en su composición, origina el mayor inconveniente de las membranas cerámicas presentes en el mercado: su elevado precio, en comparación con las membranas poliméricas. Por esta razón, las membranas cerámicas quedan relegadas a aquellas aplicaciones en las cuales las poliméricas no pueden utilizarse.

Finalmente, hay que tener en cuenta que, pese a que las membranas inorgánicas son muy resistentes en condiciones de operación muy extremas, habitualmente son los materiales con los que se construyen los módulos los que limitan su uso (juntas, arandelas, etc.) [5,8,12,18].

### 1.3. Membranas cerámicas de bajo coste

Las membranas cerámicas de bajo coste basan su composición en materias primas de menor precio, habitualmente afines al sector cerámico tradicional (fabricación de baldosas, sanitarios, lozas, porcelanas, etc.). Debido al empleo de este tipo de materias primas en su composición, el procesado de los soportes se basa asimismo en la industria cerámica tradicional, siendo el prensado y la extrusión los procesos de conformado más comúnmente empleados; por otro lado, las temperaturas de sinterización empleadas son inferiores a las utilizadas en las membranas cerámicas comerciales, disminuyendo de este modo el coste del procesado.

Las composiciones empleadas en este tipo de membranas son muy dispares, en función de las materias primas disponibles en las áreas de estudio, de la aplicación a la que va destinada, etc. No obstante, teniendo en cuenta solamente la composición de las materias primas, podría dividirse la aplicación de las membranas cerámicas obtenidas en dos ramas diferentes: aquellas composiciones basadas en las cerámicas avanzadas (por ejemplo, que contienen alúmina en su composición) deberían emplearse en aplicaciones con medios muy agresivos y las composiciones basadas en la cerámica tradicional podrían utilizarse en aquellas aplicaciones en las que no son necesarias prestaciones tan exigentes.

Aunque la actividad investigadora sobre las membranas de bajo coste ha sido intensa durante los últimos años, debido a las numerosas aplicaciones potenciales en la industria de este tipo de materiales, muy pocos estudios han intentado modelizar las características microestructurales de los soportes sinterizados con sus propiedades funcionales, debido a que el uso de minerales naturales (arcillas, caolines, etc.) como materias primas dificulta la modelización de las intrincadas microestructuras de estas membranas [19,20].

### 1.3.1. Interés industrial de las membranas cerámicas de bajo coste

Los procesos basados en membranas se han extendido en la industria debido a sus numerosas aplicaciones en el tratamiento y purificación de aguas residuales. Las membranas más comunes en el mercado son poliméricas y cerámicas; no obstante, debido a la facilidad de fabricación y sus bajos precios, las membranas poliméricas se aplican en un mayor número de procesos industriales. Sin embargo, las membranas cerámicas ofrecen ventajas únicas debido a sus excelentes propiedades, como la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y la resistencia química en condiciones severas (pH extremos, agentes oxidantes, etc.), así como su reducida tendencia al ensuciamiento [5,21]. No obstante, su elevado precio ha limitado su uso en procesos sensibles a consideraciones de coste, como las aplicaciones medioambientales [4,7,8].

La composición de las membranas cerámicas industriales se basa habitualmente en óxidos refractarios de alta pureza, como alúmina, circonita, titanita o una combinación de estos óxidos, siendo la  $\alpha$ -alúmina la más empleada. Sin embargo, para muchas aplicaciones, no son necesarias las prestaciones aportadas por estos óxidos, como, por ejemplo, en los tratamientos de aguas residuales domésticas o industriales, en los cuales la calidad requerida del efluente tratado puede obtenerse con membranas sintetizadas con materiales más convencionales. Esto implicaría una reducción significativa de los costes asociados a las materias primas, así como al coste de producción, reduciendo considerablemente el precio de las membranas cerámicas obtenidas.

De este modo, el interés en las membranas cerámicas de bajo coste (*low-cost ceramic membranes*) se ha visto incrementado en los últimos años, ya que combinan las elevadas prestaciones de la cerámica (estabilidad térmica y mecánica, prolongado tiempo de vida útil y estabilidad química) con la economía (comparadas con las membranas cerámicas habitualmente disponibles en el mercado, de alúmina, circonita o titanita). Si se desarrollaran membranas cerámicas de bajo coste y características aceptables, podrían usarse en un gran número de procesos, como en tratamientos terciarios de aguas, biorreactores de membranas (MBR), operaciones de separación y purificación, etc. Por esta razón, se han realizado grandes esfuerzos en los últimos años en el campo de la tecnología de membranas para desarrollar nuevos materiales cerámicos porosos basados en materias de bajo coste disponible localmente, como arcilla, caolín, bauxita, diatomea, andalucita, etc., [22–31]. Estos materiales están disponibles en abundancia y requieren temperaturas de sinterización significativamente inferiores a las empleadas en materiales basados en óxidos refractarios.

Tomando como referencia que los precios de las membranas cerámicas basadas en alúmina y circonita puede estar entre 500 y 3000 \$/m<sup>2</sup> [32] y los de las membranas poliméricas entre 20 y 200 \$/m<sup>2</sup> [33–35], se observa que existe un amplio margen en el cual pueden comercializarse las membranas cerámicas de bajo coste, especialmente al analizar estos costes en detalle. El precio aproximado de una membrana comercial de  $\alpha$ -alúmina es 500 \$/m<sup>2</sup> [33,34,36], muy superior al precio de una membrana basada en una composición caolín-cuarzo-feldespato, 250 \$/m<sup>2</sup> [37] (teniendo en cuenta el precio de las materias primas, así como la energía consumida y los fungibles). Esta diferencia de precio se debe principalmente a las materias primas empleadas y al proceso de fabricación, especialmente durante la sinterización. El precio de la alúmina es, aproximadamente, 100 veces superior al del caolín; además, la energía necesaria para



la sinterización de la membrana de alúmina es muy superior a la de caolín, debido a la diferencia en la temperatura que es necesario alcanzar (aproximadamente 1600°C para la alúmina, frente a los 1200°C de las composiciones con caolín). Finalmente, debido a que las membranas de caolín tienen menor densidad aparente (2,8 g/cm<sup>3</sup>) que las de alúmina (3,98 g/cm<sup>3</sup>), la cantidad de material necesario por unidad de superficie disminuye, disminuyendo el coste de las materias primas por unidad de superficie [38]. Al realizar un análisis más detallado de los precios de las membranas cerámicas de bajo coste recogidos en la literatura, se observa que existe un amplio intervalo de valores, entre 4-10 \$/m<sup>2</sup> [34,39] y 130 \$/m<sup>2</sup> [32], estando la mayor parte de ellas en valores intermedios, entre 61-78 \$/m<sup>2</sup> [21,33,40,41]. Sin embargo, el análisis de costes de las membranas cerámicas de bajo coste se ha realizado teniendo solamente en consideración el precio de las materias primas empleadas (estudios realizados en India y Argelia), sin considerar los costes del proceso, mano de obra, mantenimiento, etc., siendo las materias primas empleadas una mezcla de materias primas afines al sector de la cerámica tradicional (caolín, cuarzo, carbonatos, feldespatos, etc.).

Por otro lado, el desarrollo de membranas cerámicas basadas en estos minerales podría desencadenar una revolución tecnológica que permitiría dotar de un mayor valor económico a los minerales naturales (ampliamente disponibles por todo el mundo), así como a las empresas cerámicas que procesan dichas materias primas.

En consecuencia, en los últimos años ha habido un interés creciente entre la comunidad científica por la investigación de materias primas cerámicas convencionales que permitieran diseñar composiciones cerámicas más baratas para la fabricación de membranas cerámicas de bajo coste, evaluándose numerosas materias primas, aditivos e incluso residuos, tanto a nivel de laboratorio como piloto, para incorporarlos a este tipo de composiciones membranarias.

### 1.3.2. Síntesis

Las membranas de bajo coste estudiadas en la literatura constan habitualmente de un soporte simétrico, que se emplea directamente como membrana de microfiltración. En algunos casos, el soporte sirve como sostén sobre el que se aplicarán una o varias capas, cuya composición puede basarse en materias primas de bajo coste (arcillas, feldespatos, etc., o incluso residuos) o en materias primas empleadas habitualmente en la obtención de capas selectivas (alúmina, titania, circonita, etc.).

#### 1.3.2.1. Materias primas

Las propiedades de las membranas cerámicas están determinadas por su composición (naturaleza y proporción de materias primas), el contenido y tipo de materiales formadores de poros y el ciclo de cocción (temperatura de sinterización y tiempo de permanencia). Sin embargo, el método de conformado define la geometría del producto final, y la composición cerámica (naturaleza y proporción de materias primas y aditivos) debe adaptarse al método de conformado seleccionado para la fabricación de la membrana cerámica [38,42].

En la literatura, las composiciones empleadas en la obtención de membranas cerámicas son muy diversas, dependiendo de la naturaleza de las materias primas empleadas. Con el objetivo de reducir los costes de fabricación, todas estas materias primas tienen en

común su proximidad al centro de referencia, siendo su origen muy diverso: Argelia, India, Argentina, Camerún, Malasia, Túnez, Irán, ...

Debido a sus óptimas características para la fabricación cerámica, las materias primas más empleadas son arcillas, caolines o una mezcla de ambas. Las siguientes tablas muestran un compendio de trabajos realizados con arcillas (Tabla 6), caolín (Tabla 7) o mezclas de ambos (Tabla 8).

**Tabla 6. Composiciones basadas mayoritariamente en arcillas.**

Tamaño partícula (µm)	Otras materias primas	Generador poros	Origen	Ref.
--	--	CaCO <sub>3</sub> (21%); Almidón (2-10%)	Argelia	[31,43,44]
--	--	--	Túnez	[45]
0,3-30	--	Serrín (25%)	Camerún (Adamawa)	[46]
--	Fosfatos	Almidón (5-35%)	Marruecos	[47]
0,2-50	Bentonita; Alúmina; Cuarzo; Feldespato	CaCO <sub>3</sub> (10-17%)	Argentina (Piedra Grande)	[48]

**Tabla 7. Composiciones basadas mayoritariamente en caolín.**

Tamaño partícula caolín (µm)	Otras materias primas	Generador poros	Origen	Ref.
1-30	Cuarzo; Feldespato; Ácido bórico	CaCO <sub>3</sub> (19-25%) Carbón activo (10%)	India	[21,40,4 1,49,50]
100-315	--	MgCO <sub>3</sub>	China	[51]
1-44	--	Dolomita (0-30%)	China	[26]
1,8	Cordierita	MgCO <sub>3</sub> ; Almidón trigo	China	[52]
0,8-9,6	--	Dolomita (0-15%) CaCO <sub>3</sub> (10-28%)	Argelia (regiones: Guelma, Batna, Jijel, Constantine)	[22,38,5 3-55]
40	Alúmina	--	--	[56]

Tamaño partícula caolín ( $\mu\text{m}$ )	Otras materias primas	Generador poros	Origen	Ref.
--	Alúmina	Lignito (20%)	Túnez (Tabarka)	[57]
4,2	Alúmina	Almidón (0-20%)	España	[58-61]
--	Bentonita; talco	Negro de humo (0-10%)	Corea	[62]

**Tabla 8. Composiciones basadas en mezclas caolín-arcilla.**

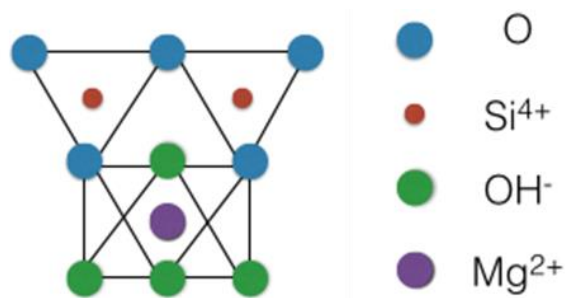
Materias primas mayoritarias	Tamaño partícula ( $\mu\text{m}$ )	Otras materias primas	Generador poros	Origen	Ref.
<b>Caolín (9%) Arcilla (82%)</b>	0,2-70	--	Almidón maíz (9%)	Túnez (Oueslatia)	[63]
<b>Caolinita (56-59%) Arcilla (37%)</b>	--	--	Serrín (2,5%)	Indonesia (Sukabumi)	[64]
<b>Caolín Arcilla</b>	1-40	Feldespatos; Arena	Carbón activo (1%)	Argelia (Ghazaouet)	[65]
<b>Caolín (10-15%) Arcilla (13-18%)</b>	5-10	Feldespatos; Cuarzo; Pirofillita	CaCO <sub>3</sub> (17-23%)	India	[34,66]

Por otro lado, existen numerosas materias primas locales de diversa naturaleza que se han empleado en la elaboración de soportes para membranas cerámicas de bajo coste, tal y como se detalla en la Tabla 9.

**Tabla 9. Composiciones basadas en otras materias primas de origen local.**

Material soporte	Generador poros	Origen	Ref.
<b>Tierra de diatomeas</b>	Polímero	Corea	[67]
<b>Cordierita</b>	--	Francia	[68-70]
<b>Perlita</b>	Almidón maíz (10%)	Marruecos (Tidiennit)	[71,72]
<b>Arena de cuarzo Fosfato sódico</b>	--	Argelia (Sigue)	[73]
<b>Fosfatos</b>	Almidón maíz (5-35%)	Khouribga (Marruecos)	[47,74,75]
<b>Apatita</b>	Almidón (9%)	Túnez (Metlaoui)	[76-78]

Las membranas cerámicas basadas en mullita representan una de las mejores alternativas a la alúmina, debido a sus excelentes propiedades, como la baja expansión y conductividad térmica, su excelente resistencia al choque térmico y su considerable estabilidad térmica, química y mecánica [56,79]. Para producir la cantidad necesaria de fase mullita, se debe incluir minerales arcillosos en la composición inicial (arcillas y caolines). Por esta razón, tal y como se ha constatado en el párrafo anterior, el número de estudios que emplean composiciones basadas en estas materias primas se ha incrementado considerablemente. En la siguiente figura se ha representado la estructura de la caolinita, mineral principal presente en los caolines:



**Figura 8. Esquema de la estructura de una capa de caolinita (By Steine18 (Own work) [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0>)], via Wikimedia Commons).**

Sin embargo, las membranas preparadas con materias primas arcillosas presentan inconvenientes, como baja porosidad, pequeño tamaño de poro o elevadas contracciones, como resultado de la facilidad de densificación de las arcillas debido a la existencia de impurezas en su composición. Una estrategia comúnmente empleada para aumentar la porosidad y el tamaño de poro consiste en la introducción de diferentes materiales orgánicos formadores de poro, que se nombran en las tablas anteriores y se definen en detalle en el apartado 1.3.2.2. Por otro lado, la adición a la composición inicial de minerales que contienen metales alcalinotérreos (principalmente Mg y Ca), tales como wollastonita, calcita o dolomita, pueden contribuir a la reducción de la temperatura de sinterización y del tiempo de permanencia a dicha temperatura, así como a aumentar la resistencia de la membrana cerámica; debido a que los carbonatos alcalinotérreos también se emplean como formadores de poros, su influencia en la composición se detalla en el apartado 1.3.2.2. Finalmente, existen diferentes materias primas cerámicas, como feldspatos, cuarzos, bentonitas, talcos, etc., que pueden añadirse a las arcillas y caolines para mejorar su comportamiento durante el procesado y obtener los soportes con las propiedades deseadas.

Finalmente, en los últimos años han aumentado el número de estudios que valorizan residuos en la elaboración de membranas cerámicas de bajo coste, tanto como materia prima mayoritaria como material formador de poros (detallado en el apartado 1.3.2.2), en función de la naturaleza del residuo empleado. En la Tabla 10 se detallan los residuos como materia mayoritaria en la fabricación de soportes para membranas cerámicas.

Tabla 10. Composiciones basadas en residuos.

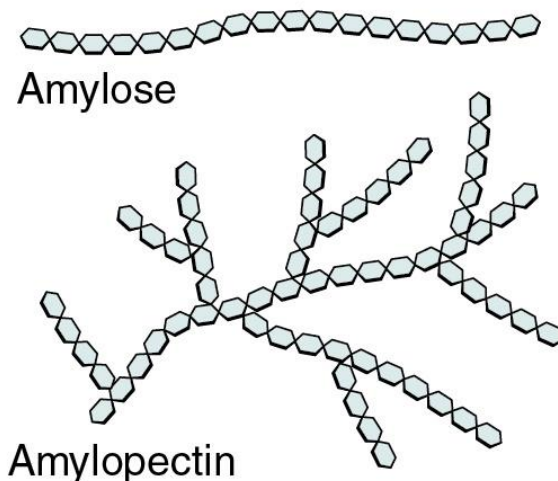
Residuo	Origen	Otras materias primas	Generador poros	Localización	Ref.
<b>Cenizas volantes de carbón</b>	Central térmica	--	--	China (Guangdong)	[80,81]
		--	Almidón (8%)	Túnez	[82]
<b>Gangas carbón</b>	Minería del carbón	Bauxita; Titania	--	China (Anhui)	[79,83,84]
		Bauxita	Almidón maíz (0-35%)	China (Fujian)	[85]
<b>Lodos del lavado de hidrociclones</b>	Industria de fosfatos		--	Túnez (Gafsa)	[86]

#### 1.3.2.2. Materiales generadores de poros

Las membranas cerámicas deben poseer una porosidad y tamaño de poro adecuado, de modo que su permeabilidad y selectividad se adecúe al proceso de separación al que van destinadas. Tanto si el soporte cerámico actúa directamente como membrana o si se debe aplicar sobre él capas selectivas, es necesario diseñar y controlar estos dos parámetros. La adición de un compuesto sensible a la temperatura para crear porosidad se aplica tanto en la fabricación de membranas cerámicas basadas en óxidos puros (alúmina, titania, circonita, etc.), como en las membranas de bajo coste. Este compuesto desaparece total o parcialmente durante el tratamiento térmico de sinterización (por descomposición, evaporación, formación de fase líquida o combustión [87]), generando una red porosa adicional que modifica la distribución de tamaño de poros que podría obtenerse con la composición cerámica por sí misma y aumentando la permeabilidad de la membrana.

Existe un gran número de materiales que pueden emplearse como generadores de poros, que abarcan desde sustancias químicamente puras (urea [88]), sustancias procesadas (almidones [89], harina [90], polimetilmetacrilato [91], poliestireno [92], o carbón y derivados [92], como el carbón activo [41,65]) hasta productos naturales (semillas de amapolas [93], salvado de arroz [94], mijo o maíz [92]) o incluso residuos (serrín [37,46,95]). No obstante, los formadores de poro más ampliamente empleados en la obtención de membranas cerámicas de bajo coste son almidones y carbonatos.

El **almidón** es uno de los agentes formadores de poros más frecuentemente utilizado, debido a su composición (un polisacárido compuesto teóricamente por C, H y O). Este biopolímero natural se oxida fácilmente (a temperaturas próximas a 500°C), es barato y ecológico. El almidón es una mezcla polimérica de dos tipos de  $\alpha$ -glucanos, amilosa y amilopectina [87,96–103]:



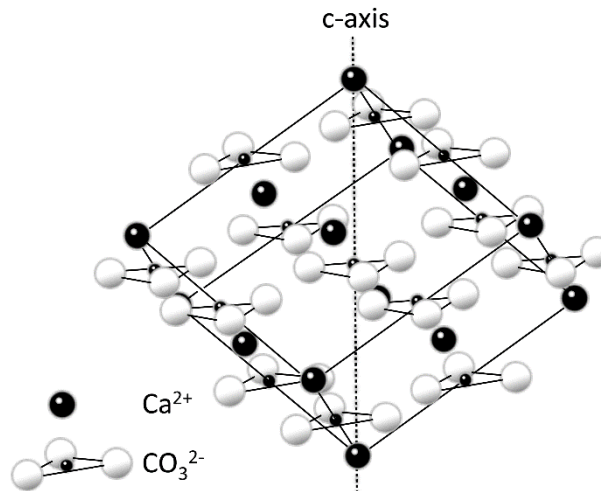
*Figura 9. Esquema de la estructura del almidón (By OpenStax College [CC BY 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>)], via Wikimedia Commons).*

Sin embargo, debido a que esta sustancia procede de fuentes naturales (patata, guisante, maíz, trigo, etc.,) y está sujeta a diferentes procesos de extracción y acondicionamiento, presenta un amplio intervalo de características que pueden afectar a las propiedades finales de la membrana obtenida. No obstante, la naturaleza del almidón, así como sus características y contenido en cenizas, no suele considerarse en los estudios de membranas cerámicas de bajo coste, empleando en muchos de estos estudios solamente un tipo de almidón del que, en numerosas ocasiones, ni siquiera se especifica el origen. Sin embargo, la comparación de 5 diferentes tipos de almidón en el estudio de Gregorová et al. [89] muestra que el tamaño de partícula medio varía considerablemente de unos almidones a otros, en valores comprendidos entre 4 y 50  $\mu\text{m}$ , variando incluso la amplitud y forma de la curva de la distribución de tamaño de partícula (monomodal o bimodal).

No obstante, el parámetro que mayor influencia presenta sobre la permeabilidad y tamaño de poro es la proporción de almidón añadida a la composición. Para alcanzar el nivel óptimo de permeabilidad, la proporción añadida suele variar entre 2 y 20%. De este modo, ajustando la cantidad de almidón añadida, puede obtenerse un amplio intervalo de tamaño de poro y permeabilidades. Por ejemplo, el tamaño de poro medio de membranas de alúmina varía de 1 a 2  $\mu\text{m}$  y la porosidad aumenta de 23 a 44% al aumentar la cantidad de almidón de 0 a 15 % (en peso) [101], mientras que en membranas de arcilla la porosidad aumenta de 9 a 32 % al incrementar la proporción de almidón de 0 a 35 % [104].

Los **carbonatos alcalinotérreos** (calcita, magnesita y dolomita) también se emplean como materiales formadores de poros. Las temperaturas de descomposición de la calcita y magnesita son, respectivamente, 920 y 630°C; la dolomita se descompone en dos etapas, a 730 y 930°C [105]. Sin embargo, la descomposición de los carbonatos cálcicos o cálcico-magnésicos puede producir un doble efecto, ya que a bajas temperaturas (< 1000°C) se forman poros de gran tamaño, que se reducen a mayores temperaturas (> 1300°C) como consecuencia del mecanismo de sinterización en presencia de la fase líquida generada en parte por la existencia de alcalinotérreos [106–108]. Recientemente, los estudios de Harabi et al. demostraron que la adición de

carbonato cálcico a una composición basada en caolín permitía la obtención de materiales cerámicos basados en mullita, sin la aparición de la fase cristobalita, indeseable por su elevado coeficiente de expansión térmica [38,53]. No obstante, el efecto de los carbonatos sobre las propiedades de las membranas depende de su naturaleza, proporción y composición base de la membrana. La siguiente figura muestra la estructura de la calcita:



**Figura 10. Estructura de la calcita (By Tem5psu (Own work) [CC BY-SA 4.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>)], via Wikimedia Commons).**

La adición de carbonato cálcico (entre 0 y 7 % en peso) a una composición de alúmina produce un aumento en la porosidad de 4 puntos porcentuales, en función de la temperatura de sinterización; respecto al tamaño de poro, existe un punto máximo de inflexión de 4-5  $\mu\text{m}$  al contenido de 5% a partir del cual el tamaño de poro disminuye, llegando a obtenerse el mismo tamaño, 3  $\mu\text{m}$  [108]. Por otro lado, en una composición basada en caolín, la adición de carbonato cálcico en proporciones de 5 al 20% (en peso) produce un aumento de porosidad de 51 al 55% y tamaño de poro de 5,2 a 8,6  $\mu\text{m}$ . Para adiciones superiores, se produce un mínimo en porosidad en el 50% al contenido de 25% en peso; sin embargo, el tamaño de poro sigue aumentando, llegando a valores de 17,6  $\mu\text{m}$  para el contenido de 30% en peso [38]. Sin embargo, al añadir dolomita en proporciones superiores a 10% en peso a una composición basada en caolín [26], se observa una inhibición en la sinterización; con un incremento de dolomita del 10 al 30%, la porosidad aumenta de 30 a 50%, el tamaño medio de poro disminuye de 5,7 a 4,2  $\mu\text{m}$  y la permeabilidad al agua aumenta desde valores inferiores a 1.000 hasta 11.000  $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ . Al contenido de 5% de dolomita se produce un punto de inflexión en todas las propiedades evaluadas.

No obstante, el uso de estos materiales formadores de poros que se descomponen durante la sinterización de las membranas cerámicas implica la necesidad de emplear ciclos de cocción muy lentos para prevenir grietas y defectos, lo cual tiene un efecto negativo en el coste de proceso.

1.3.2.3. Obtención del soporte

La composición de la membrana cerámica es el factor principal que condiciona el ciclo de sinterización, así como su microestructura y precio. Sin embargo, el método de fabricación del soporte determina la geometría final del producto, provocando también un gran impacto en la microestructura y, consecuentemente, en las propiedades y prestaciones del producto final [109–111].

Las membranas cerámicas presentan habitualmente diferentes configuraciones, estableciéndose dos grupos diferenciados: discos planos y membranas tubulares [6,112]. Existen otras configuraciones más complicadas, como monolitos multicanal (panal de abeja) y módulos de fibras huecas, que pueden considerarse variaciones de las formas tubulares. En los estudios sobre membranas cerámicas de bajo coste, los métodos de conformado normalmente empleados son prensado de polvos y extrusión (para geometrías tubulares), siendo minoritarios el número de estudios en los que se emplea el colado [41,46,49,65,66], y muy raramente la técnica de inversión de fases [113].

La Figura 11 esquematiza las fases de los procesos de obtención de membranas de bajo coste habitualmente empleados. Tras una homogeneización en seco de las materias primas, se procede al acondicionamiento de la composición para su adecuación al proceso de conformado seleccionado. Tras el conformado, se procede al secado y posterior sinterización del soporte obtenido.

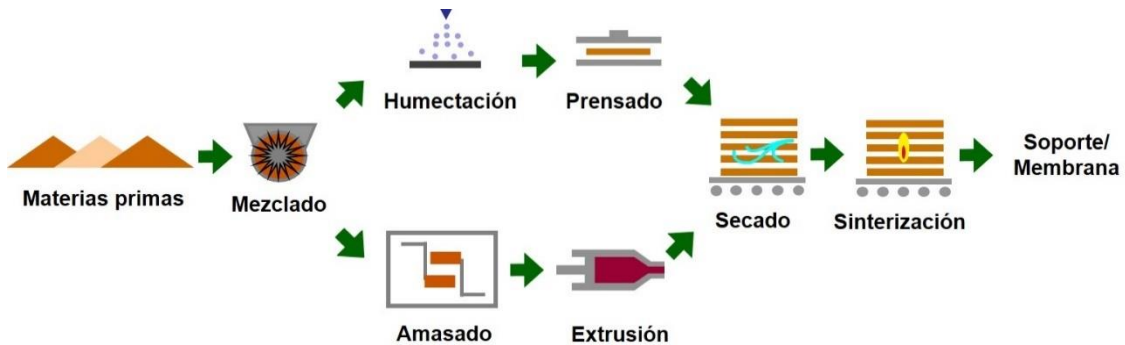


Figura 11. Procesos de obtención de membranas cerámicas de bajo coste.

i. Prensado uniaxial en seco

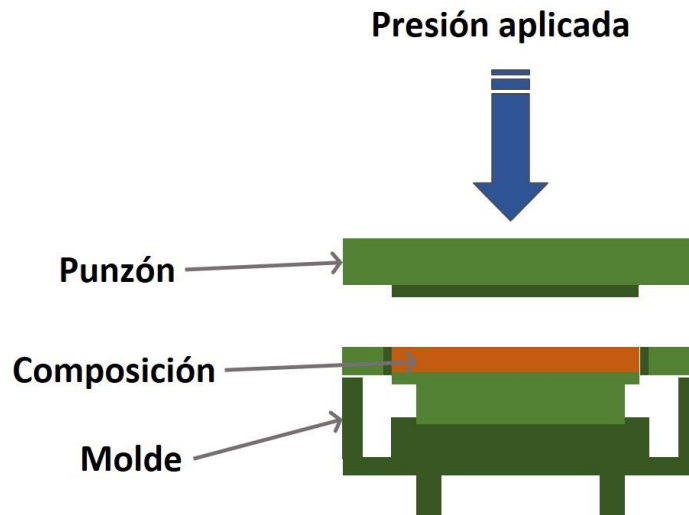
El prensado uniaxial se emplea en la obtención de geometrías sencillas, como membranas planas y soportes circulares. Es una técnica barata y adecuada para grandes volúmenes de producción [112].

Tras el mezclado de las materias primas, la composición debe adecuarse para su posterior conformado. Esto incluye la posible adición de agua y/o ligantes orgánicos (polivinil alcohol, ácido poliacrílico, polietilenglicol o metilcelulosa) en las proporciones adecuadas [21,34,112], que incrementan la resistencia mecánica del soporte crudo. El ligante debe eliminarse completamente durante la sinterización sin dejar residuos o cenizas en el soporte final.

A continuación, tiene lugar la compactación del material mediante la acción de una presión uniaxial aplicada con un embolo o pistón; la presión empleada depende de la composición, el área compactada y las características finales del soporte, y, según la



bibliografía, se encuentra en un intervalo comprendido entre 20 y 200 MPa (Tabla 11). Al aumentar la presión aplicada, se produce un aumento de la resistencia mecánica en crudo de los soportes, así como una reducción del tamaño de poro; no obstante, existe una presión máxima, más allá de la cual un incremento de la presión aplicada no produce cambios significativos [112,114]. En el prensado, las fuerzas de rozamiento internas son elevadas, ya que las partículas rozan unas con otras, por lo que la energía necesaria para conformar la pieza es mayor que en la extrusión [6].



*Figura 12. Esquema del conformado por prensado uniaxial.*

## ii. Extrusión

Las composiciones que contienen arcilla presentan mejores características para su conformado por extrusión, debido a la plasticidad de este material, que permite obtener una pasta que pueden conformarse con presiones de extrusión relativamente bajas. No obstante, para mejorar el procesado de las composiciones y facilitar el moldeo por extrusión, se suelen añadir diferentes aditivos a las composiciones, como ligantes (aumentar la resistencia del material durante y tras la extrusión), plastificantes (confieren a la pasta la plasticidad adecuada para su moldeo) y lubricantes (reducen la fricción de la pasta con el equipo de extrusión), que confieren a las pastas el comportamiento reológico adecuado para su conformado por extrusión minimizando la aparición de defectos y grietas. Normalmente, se usan derivados de la celulosa como ligantes (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.) y polímeros orgánicos como plastificantes o lubricantes (polivinil alcohol, polietilenglicol, etc.) [4,22,112]. Existen también productos derivados del almidón que se emplean en numerosos trabajos como ligantes (por ejemplo, amijel Cplus 12072, Cerestar) [22,31,38,53,115].

Inicialmente, para obtener piezas uniformes, debe alcanzarse una cierta homogeneidad en el material a extruir. Para ello, tras el mezclado de la composición con los aditivos adecuados y agua, se procede a su amasado hasta obtener una pasta de elevada viscosidad. Tras el amasado, la pasta debe mantenerse en un contenedor cerrado, para evitar su secado y asegurar la completa difusión del agua y los aditivos en toda la composición; esta etapa se conoce como homogeneización o envejecimiento [4].

Finalmente, el conformado de los soportes se realiza en una extrusora, habitualmente en condiciones de vacío, para reducir la cantidad de aire contenido en la pasta. En la

extrusión, mediante la aplicación de un esfuerzo, se hace pasar la pasta cerámica por una boquilla, con la ayuda de un tornillo sinfín. La geometría de la boquilla determina la configuración final del soporte (plano, tubular multicanal, en estructura de panal de abeja, etc.,). 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. Las variables a controlar del proceso de extrusión son la presión y velocidad de extrusión. 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 [4,6,112].

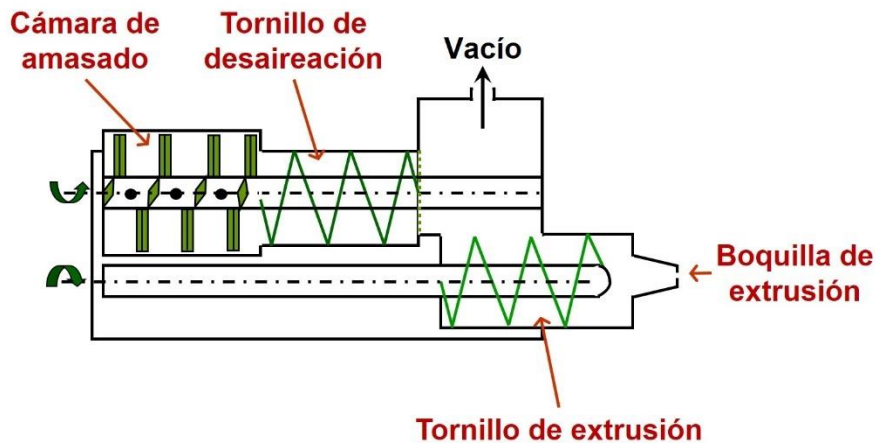


Figura 13. Esquema de una extrusora de tornillo sinfín con vacío.

### iii. Secado y sinterización

Tras el conformado del soporte, se procede a su secado y sinterización, para así conferirle las propiedades finales deseadas.

El **secado** se realiza habitualmente en dos etapas. En la primera etapa, los soportes permanecen a temperatura ambiente durante un tiempo determinado (habitualmente 24 horas); a continuación, se introducen en una estufa a mayor temperatura (entre 100 y 200°C) durante un periodo de tiempo comprendido entre 24 y 48 horas. La primera etapa corresponde a la eliminación del agua intersticial que rellena el espacio entre las partículas, y se produce la mayor contracción durante el secado. En la segunda etapa se elimina el agua adsorbida, y la contracción de secado atribuida a ella es reducida. Este procedimiento se realiza con los soportes conformados tanto por prensado como por extrusión, para garantizar la obtención de soportes libres de grietas y defectos. En el caso de los soportes tubulares, en numerosos estudios el secado se realiza en el interior de rodillos giratorios, para evitar curvaturas y alabeos [4,105].

El último paso de la fabricación de membranas cerámicas de bajo coste es la **cocción**, mediante la cual se modifican completamente las propiedades del soporte, dando lugar a un material con las propiedades finales deseadas. El ciclo térmico se define por la temperatura máxima de cocción y el tiempo de permanencia a dicha temperatura, así como por la velocidad de sinterización; además, pueden introducirse tramos de permanencia a temperatura constante a temperaturas inferiores durante un tiempo determinado. El ciclo de cocción se debe definir de modo que permita la eliminación de los aditivos introducidos en la composición, así como de los formadores de poros, además de favorecer las reacciones que tienen lugar entre las materias primas.

Normalmente, los ciclos empleados se dividen en dos fases: la primera corresponde a la combustión de los materiales orgánicos (con una velocidad de calentamiento reducida, entre 1 y 5 °C·min<sup>-1</sup>, para minimizar la aparición de grietas o defectos debido a una combustión rápida) y la segunda permite la sinterización de la cerámica por densificación y crecimiento de grano. La temperatura máxima y el tiempo de permanencia empleados condicionan las propiedades de los soportes cocidos: densidad aparente, porosidad, distribución de tamaño de poro, resistencia mecánica, permeabilidad, etc., [4,105].

Al modificar la temperatura máxima del ciclo térmico, varían las propiedades de las membranas cerámicas: habitualmente, al aumentar la temperatura, la porosidad se reduce y la distribución de tamaño de poro se desplaza hacia mayores tamaños. No obstante, la amplitud en la variación de las propiedades al modificar la temperatura de cocción depende en gran medida de la composición de la membrana. Membranas con composiciones basadas en arcillas muestran una reducción de porosidad del 19 al 16% al aumentar la temperatura de sinterización de 1000 a 1300°C [116]. Otras membranas con composiciones basadas en mezclas de caolín, cuarzo y carbonatos muestran una tendencia similar: la porosidad disminuye del 40 al 22% al aumentar la temperatura de sinterización de 900 a 1000°C, mientras que el tamaño de poro aumenta de 2,6 a 5,5 µm [33]. Se han encontrado similares tendencias en membranas cuya composición es más compleja, basadas en mezclas de caolín, pirofilita, feldespato, arcilla, cuarzo y calcita, en las cuales la porosidad muestra un máximo entre 41 y 46% al aumentar la temperatura de cocción de 850 a 1000°C, mientras que el diámetro medio de poro aumenta de 0,87 a 1,1 µm [34].

Como muestra de los estudios realizados por otros autores, las siguientes tablas muestran un compendio de las condiciones de sinterización empleadas en la bibliografía relativa a membranas cerámicas de bajo coste analizada, dividida según el método de conformado empleado: prensado (Tabla 11) o extrusión (Tabla 12). Se observa que la temperatura de cocción varía en función de las materias primas empleadas, estando comprendida habitualmente entre 900 y 1300°C; los tiempos de permanencia a dicha temperatura son superiores a una hora y las velocidades de calentamiento lentas, inferiores a 5 °C·min<sup>-1</sup>, tal y como se ha comentado en el párrafo anterior.

**Tabla 11. Membranas conformadas por prensado.**

Material soporte	Presión (MPa)	Temp. máxima (°C)	Tiempo perm. (h)	Velocidad de cocción (°C·min <sup>-1</sup> )	Ref.
<b>Caolín; Cuarzo</b>	--	900-1000	6	2	[40]
<b>Caolín</b>	75	1000-1300	1	4	[22,38]
<b>Caolín; Alúmina</b>	23	1100-1200	2	5	[57]
<b>Caolín; Cuarzo; Ácido bórico</b>	29-49	900	--	--	[21]
<b>Arcilla</b>	--	950	--	1-5	[47]

Material soporte	Presión (MPa)	Temp. máxima (°C)	Tiempo perm. (h)	Velocidad de cocción (°C·min <sup>-1</sup> )	Ref.
<b>Arcilla; Fosfatos</b>	--	950	--	1-5	[47]
<b>Caolín; Arcilla; Feldespato; Cuarzo; Pirofilita</b>	50	850-1000	6	2	[34]
<b>Tierra de diatomeas</b>	--	900 -1200	1	--	[67]
<b>Cordierita</b>	--	1280	2	4	[68]
<b>Arena de cuarzo; Fosfato sódico</b>	140	900-1400	1	--	[73]
<b>Fosfatos</b>	--	1250	--	1-5	[47]
<b>Cenizas volantes; Bauxita</b>	160-200	1300-1600	0,5-2	1-3	[79,83]

Tabla 12. Membranas obtenidas por extrusión.

Material soporte	Temp. máxima (°C)	Tiempo perm. (h)	Velocidad de cocción (°C·min <sup>-1</sup> )	Ref.
<b>Caolinita</b>	1380	4	3	[51]
<b>Caolín</b>	800-1300	1-3	2-5	[22,26,38,53-55]
<b>Arcilla</b>	950-1300	1-2	--	[31,43-45]
<b>Caolín; Cordierita</b>	1300-1400	2	3	[52]
<b>Caolín; Alúmina</b>	1100-1300	2-5	5	[56,57]
<b>Arcilla; Bentonita; Alúmina; Cuarzo; Feldespato</b>	1200-1400	0,5	5-10	[48]
<b>Caolín; Arcilla</b>	900-1100	1	2-10	[63]
<b>Cordierita</b>	1200-1275	2	5	[69,70]
<b>Perlita</b>	1000	--	15	[71]
<b>Cenizas volantes</b>	1100-1130	2	3	[80,82]

#### 1.3.2.4. Obtención de capas selectivas de bajo coste

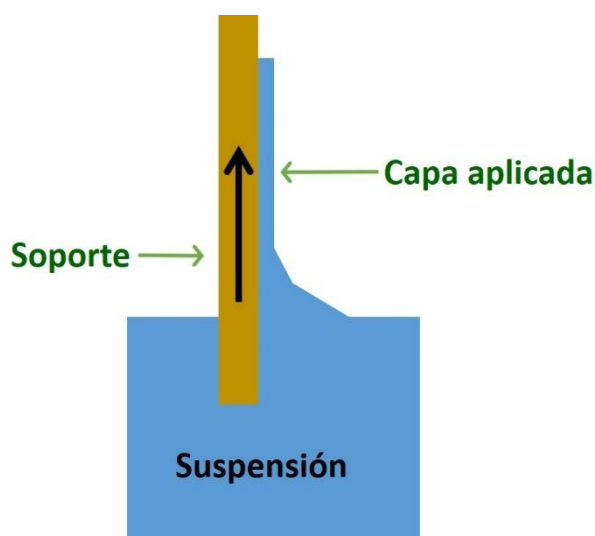
Como se ha comentado anteriormente, los soportes cerámicos de bajo coste pueden emplearse directamente como membranas de microfiltración. No obstante, también pueden aplicarse sobre ellos capas selectivas, que disminuyen el tamaño de poro efectivo de las membranas y permiten su utilización en otros procesos de separación. La composición de estas capas puede estar basada en óxidos cerámicos (alúmina, circonita, titanita), cuya síntesis se detalla en el apartado 1.2.2 [44,65,68–70], en zeolitas [66,117], o también en materiales cerámicos de bajo coste.

La composición de las capas selectivas de bajo coste es habitualmente similar a la del soporte sobre el que se aplican; de este modo, se reduce la probabilidad de formación de grietas y fisuras durante la sinterización de la membrana asimétrica. Así, se han obtenido capas a partir de arcilla procedente de Túnez [45,118], caolín procedente de Argelia [115], margas limosas [119], apatita [78], anortita [55], tierra de diatomea [67], fosfatos [75] e incluso composiciones con diferentes materias primas (arcilla, bentonita, alúmina y cuarzo)[48] o residuos de la industria de fosfatos [86].

Uno de los factores principales para controlar la porosidad y tamaño de poro de las capas selectivas es el tamaño de partícula. La molturación de las materias primas se realiza habitualmente en medio acuoso, con molinos planetarios de bolas, y tiempos comprendidos entre 2 y 48 horas, obteniendo tamaños de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$  [48]. Para mejorar las propiedades reológicas de las suspensiones y obtener capas con propiedades homogéneas, es necesario la incorporación de aditivos, como defloculantes (silicato sódico, carbonato sódico, etc.) y dispersantes (ácidos carboxílicos); por otro lado, la adición de ligantes (habitualmente polivinil alcohol, PVA, que también actúa como plastificante) mejora la adhesión al soporte de las capas obtenidas y su acabado final. En la mayor parte de los trabajos analizados, las suspensiones preparadas constan habitualmente entre el 5 y 15 % en peso de materias primas, el 28 y 40% de una solución acuosa de PVA al 12% y agua, a la que se han añadido los aditivos necesarios [45,55,75,78,115,119]. No obstante, Khemakhem et al. [45] realizaron la preparación de una capa de ultrafiltración mediante la siguiente formulación: 1,5% illita, 62,5% suspensión de hidroxietilcelulosa al 2%, 4% polietilenglicol y 32% de una solución acuosa de un agente dispersante al 0,1%.

Las capas se aplican mediante inmersión (*dip-coating*); los soportes planos se introducen en la suspensión precursora, retirándolos tras un tiempo de contacto determinado, tal y como se observa en la Figura 14 [120]. En los soportes tubulares, la capa puede aplicarse por el interior del tubo (disposición habitual) o por el exterior. Si se aplica por el exterior, el procedimiento a seguir es similar al de los soportes planos, tras sellar ambas aperturas del soporte tubular. Para la aplicación de la capa por la superficie interna de los soportes tubulares, éstos se disponen verticalmente y se sella la apertura inferior del tubo; a continuación, el soporte se llena con la suspensión, que se mantiene en contacto durante un tiempo determinado tras el cual, la suspensión se drena por la parte inferior del tubo [75]. El tiempo de contacto entre la suspensión y el soporte varía entre 5 y 15 minutos en los estudios analizados. No obstante, debido a que el espesor de la capa obtenida depende del contenido en sólidos de la suspensión y del tiempo de deposición, estos parámetros deben ir relacionados; Almandoz et al. [48] disminuyeron el tiempo de contacto hasta 13 segundos al aumentar el contenido en sólidos al 50%. Otros factores que influyen en el espesor y la morfología de la capa resultante son la

viscosidad y la densidad de la suspensión, así como la velocidad de extracción del soporte.



**Figura 14. Proceso de inmersión de soportes planos.**

Tras la deposición de la capa, se procede a su secado a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo prolongado (entre 12 y 24 horas). A continuación, tiene lugar la sinterización de la capa. Para evitar cambios en las propiedades del soporte, la temperatura máxima de sinterización de la capa debe ser inferior a la del soporte, siendo los tiempos de permanencia a dicha temperatura habitualmente prolongados (1-2 horas); la velocidad de calentamiento empleada debe ser relativamente lenta, para evitar la formación de grietas en la capa ( $1-4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Para eliminar los aditivos añadidos (polivinilalcohol), el ciclo de cocción debe contemplar un tiempo de permanencia prolongado (1-2 horas) a  $250^{\circ}\text{C}$ . La temperatura máxima de sinterización de la capa determina las propiedades de la membrana, además de mejorar la adhesión entre el soporte y la capa. La Tabla 13 muestra las condiciones de cocción de las capas selectivas con composición basada en materias primas de bajo coste de algunos estudios realizados.

**Tabla 13. Membranas selectivas basadas en materias primas de bajo coste.**

Material	Temp. máxima ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo perm. (h)	Ref
Arcilla Túnez	900	2	[45,118]
Caolín Argelia	1050-1150	1	[115]
Arcilla; Bentonita; Alúmina; Cuarzo	1200	0,5	[48]
Margas limosas	1000	2	[119]
Apatita	600	3	[78]
Illita	800	2	[45]
Anortita	850	2	[55]

Material	Temp. máxima (°C)	Tiempo perm. (h)	Ref
Tierra de diatomea	1200	1	[67]
Fosfato	800	2	[75]

Las capas pueden aplicarse directamente sobre el soporte o sobre otras capas selectivas; en este caso, la capa sobre la que se aplica actúa de capa intermedia. Cuando se aplican varias capas por este método hay que sinterizar cada una de las capas tras su aplicación; en este caso, la temperatura de sinterización de una capa dada debe ser superior a la temperatura de sinterización de las capas posteriores.

### 1.3.3. Características

Las membranas cerámicas de bajo coste poseen en general las características de los materiales cerámicos, detalladas en el apartado 1.2.3: estabilidad química, elevada resistencia mecánica, frágiles, no conductoras, etc.

No obstante, debido a la diferencia en materias primas y procesos de obtención, las propiedades de las membranas cerámicas de bajo coste difieren de las correspondientes a las membranas cerámicas comerciales, basadas en materiales de mayor pureza. Como ya se ha indicado, las membranas comerciales constan habitualmente de soporte y capas selectivas, siendo su tamaño de poro al menos inferior a 10  $\mu\text{m}$ , y la mayor parte de ellas inferior a 1  $\mu\text{m}$ , tal y como se observa en la Tabla 14. Si se toma como referencia las características de las membranas de bajo coste que poseen capa selectiva (Tabla 15), se observa que los valores comprenden el mismo intervalo que las membranas comerciales. Por otro lado, las porosidades de las membranas comerciales, 30-40%, son ligeramente inferiores a las membranas de bajo coste (40-50%). Finalmente, los valores de permeabilidad al agua se encuentran en intervalos similares, todos ellos inferiores a  $1.000 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

Tabla 14. Propiedades de membranas cerámicas comerciales basadas en óxidos puros.

Membrana industrial	Tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ )	Porosidad (%)	Permeabilidad agua ( $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ )	Ref.
Jiawu High-Tech Co.	0,2-0,5	--	523-891	
Carbosep	0,45	--	177	[48]
CeRAM Tami Industries	0,1	--	342	
$\alpha$ -alúmina (diferentes proveedores)	0,1-0,5	40	--	
	1-10	30-40	--	
$\alpha$ -alúmina (Netzsch y Membralox)	0,01-0,05	--	--	[112]
$\gamma$ -alúmina (US Filters)	0,005	--	--	
Titania (TAMI industries)	1,7	32	--	

Tabla 15. Propiedades de las membranas selectivas basadas en materias primas de bajo coste.

Material	Temp. máxima ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo perm. (h)	Tamaño poro ( $\mu\text{m}$ )	Permeabilidad agua ( $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ )	Ref.
Margas limosas	1000	2	0,4	870	[119]
Apatita	600	3	0,5	--	[78]
Arcilla Túnez	900	2	0,18	--	[45,118]
Illita	800	2	0,015	88	[45]
Anortita	850	2	0,5	--	[55]
Tierra de diatomea	1200	1	--	--	[67]
Caolín Argelia	1050-1150	1	0,2	550	[115]
Fosfato	800	2	0,35	700	[75]
Arcilla; Bentonita; Alúmina; Cuarzo	1200	0,5	0,09-0,55	500-1000	[48]



No obstante, es de especial interés evaluar también las propiedades de los soportes cerámicos de bajo coste, ya que condicionan algunas de las propiedades finales de la membrana, como la permeabilidad y la resistencia mecánica. En las siguientes tablas se han resumido las principales propiedades de los soportes cerámicos de bajo coste desarrollados en la literatura: tamaño de poro, porosidad, permeabilidad al agua y resistencia mecánica. A pesar de la elevada influencia que la composición de partida (materias primas y presencia o no de materiales formadores de poros) y las condiciones de conformado y sinterización ejercen sobre las propiedades finales de los soportes, se han mantenido dichas variables, para facilitar el análisis de los datos.

El tamaño de poro y la porosidad varían en un amplio intervalo de valores, debido a su dependencia del tamaño de partícula de la materia prima de partida, del porcentaje de materiales formadores de poros añadido, del proceso de conformado y del ciclo de sinterización, especialmente la temperatura máxima. Asimismo, la permeabilidad al agua fluctúa entre valores muy dispares, debido a su estrecha relación con la porosidad y el tamaño de poro. Finalmente, la resistencia mecánica de las membranas cerámicas de bajo coste se encuentra en el mismo intervalo que las membranas cerámicas de microfiltración basadas en alúmina, que presentan habitualmente valores superiores a 50 MPa [67].

Tabla 16. Membranas basadas en caolín y/o arcilla y conformadas por prensado.

Material soporte	Generador poros	Temp. máxima (°C)	Tamaño poro (µm)	Porosidad (%)	Resistencia mecánica (MPa)	Permeabilidad agua ( $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ )	Ref.
Caolín	Dolomita (0-15%)	1000-1300	0,7-24	37-42	6-19	--	[22]
	CaCO <sub>3</sub> (10-28%)	1100-1300	5-18	50-55	--	--	[38]
Caolín; Cuarzo	CaCO <sub>3</sub> (25%)	900-1000	1-3	20-30	35-46	14.400-50.400	[40]
Caolín; Alúmina	Lignito (20%)	1100-1200	0,4-1,8	18-41	13-38	900-3.800	[57]
Caolín; Cuarzo Ácido bórico	CaCO <sub>3</sub>	900	0,7-1,7	35-40	7-11	1.600	[21]
Arcilla	Almidón (5-35%)	950	0,3-1,7	--	--	18.000-50.400	[47]
Arcilla; Fosfatos	Almidón (5-35%)	950	--	--	--	18-000-57.600	[47]
Caolín; Arcilla; Feldespato; Curazo, Pirofilita	CaCO <sub>3</sub> (17%)	850-1000	~1	41-46	25-32	700-1.800	[34]

Tabla 17. Membranas basadas en caolín y/o arcilla y conformadas por extrusión.

Material soporte	Generador poros	Temp. máxima (°C)	Tamaño poro (µm)	Porosidad (%)	Resistencia mecánica (MPa)	Permeabilidad agua (l·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	Ref.
<b>Caolinita</b>	MgCO <sub>3</sub>	1380	18	41	29	--	[51]
	CaCO <sub>3</sub>	800-1100	0,5-8	40-50	--	--	[55]
<b>Caolín</b>	(10-28%)	1100-1300	1-7	45-53	28-87	--	[38,53,54]
	Dolomita (0-30%)	1000-1300	2-49	8-55	20-80	1.000-18.000	[22,26]
<b>Caolín; Cordierita</b>	MgCO <sub>3</sub> ; Almidón trigo	1300-1400	8,6-9,5	17-46	13-50	--	[52]
<b>Caolín; Alúmina</b>	--	1100-1300	--	22-40	--	--	[56]
<b>Caolín; Alúmina</b>	Lignito (20%)	1100-1200	0,7	36	39	410	[57]
	--	1090-1100	6,3	48	--	--	[45]
	CaCO <sub>3</sub>	1150-1250	1-4	49-52	25	1.700-19.000	[31]
<b>Arcilla</b>	Almidón (10%)	950	1,2	48	--	--	[44]
	CaCO <sub>3</sub> (21%) Derivado de almidón(2,5%)	1150-1300	1-5	51-56	--	--	[43]

Material soporte	Generador poros	Temp. máxima (°C)	Tamaño poro (µm)	Porosidad (%)	Resistencia mecánica (MPa)	Permeabilidad agua ( $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ )	Ref.
Arcilla; Bentonita; Alúmina; Cuarzo; Feldespato	CaCO <sub>3</sub> (10-17%)	1200-1400	15-27	40-52	16-34	20-500	[48]
Caolín; Arcilla	Almidón maíz (9%)	900-1100	0,6-1,4	26-45	19	360-430	[63]

**Tabla 18. Membranas basadas en otras materias primas de origen local.**

Material soporte	Generador poros	Método conformado	Temp. máxima (°C)	Tamaño poro (µm)	Porosidad (%)	Resistencia mecánica (MPa)	Permeabilidad agua ( $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ )	Ref.
Cordierita	--	Prensado	1280	6,5	44	--	--	[68]
		Extrusión	1200-1275	7-10	40-45	--	--	[69] [70]
Perlita	Almidón maíz (10%)	Extrusión	1000	6,6	42	1,2	1.800	[71]
Tierra de diatomeas	Polímero	Prensado	900 -1200	0,4-1,2	--	56	53.000	[67]
Arena de cuarzo; Fosfato sódico	--	Prensado	900-1400	11-27	25-33	4-24	--	[73]

Material soporte	Generador poros	Método conformado	Temp. máxima (°C)	Tamaño poro (µm)	Porosidad (%)	Resistencia mecánica (MPa)	Permeabilidad agua (l·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	Ref.
Fosfatos	Almidón (5-35%)	Prensado	1250	--	--	--	3.600-18.000	[47]

**Tabla 19. Membranas basadas en residuos.**

Material bajo coste	Generador poros	Método conformado	Temp. máxima (°C)	Tamaño poro (µm)	Porosidad (%)	Resistencia mecánica (MPa)	Permeabilidad agua (l·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	Ref.
Cenizas volantes de carbón	--	Extrusión	950-1190	0,3-2,1	36-43	--	460-22.600	[80,81]
	Almidón (8%)		1100-1130	4-5	48-56	9-23	--	[82]
Cenizas volantes de carbón; Bauxita	--	Prensado	1300-1500	6-8	42-46	28-36	--	[83]
			1400-1600	--	6-40	70-186	--	[79]
Fosfatos de los lodos del lavado de hidrociclones	--	Extrusión	900	1,1	39	14	--	[86]

### 1.3.4. Aplicaciones

Las aplicaciones potenciales de las membranas cerámicas de bajo coste cubren prácticamente la totalidad de las aplicaciones de las membranas cerámicas comerciales, obtenidas con óxidos puros. De este modo, el abanico de aplicaciones de las membranas cerámicas de bajo coste incluye eliminación de aceite de agua, eliminación de metales pesados tóxicos, tratamientos de aguas residuales de diversas industrias, etc. También se han empleado en diversos procesos productivos, especialmente en la industria alimentaria.

#### 1.3.4.1. *Industria alimentaria. Procesos de fabricación*

En el procesado de zumos de frutas, las membranas cerámicas permiten obtener zumos libres de aditivos, de elevada calidad con un sabor fresco y natural, que perdure durante el tiempo de almacenamiento. Considerando que muchas variedades de zumos de frutas son ácidos, con pH comprendido entre 3 y 5, las membranas cerámicas de bajo coste son una buena alternativa, debido a su elevada estabilidad química y térmica (en algunas variedades de zumo se emplean temperaturas elevadas para aumentar el flujo de permeado) y su reducido precio. Emani et al. [21] prepararon membranas cerámicas para filtración de zumo de mosambi (lima dulce) con mezclas de caolín, cuarzo y carbonato cálcico mediante prensado uniaxial. Qin et al. [81] prepararon membranas cerámicas usando partículas de cenizas volantes, que se emplearon en la microfiltración de zumo de kiwi centrifugado.

En la industria láctea se pueden emplear membranas cerámicas, tanto en la pasteurización de la leche, como en la valorización del suero lácteo. La microfiltración de la leche tiene la ventaja de reducir la cantidad de bacterias y esporas sin afectar el sabor de la leche y alargando el tiempo de vida de la leche, en comparación con otros procesos de pasteurización como el proceso UHT. Almandoz et al. [48] emplearon membranas cerámicas cuya composición se basaba en una mezcla de materias primas de bajo coste (arcilla, bentonita, feldespato, cuarzo y alúmina) en la microfiltración de leche de cabra procedente de granjas lácteas locales. Los ensayos se llevaron a cabo a una presión transmembrana de 72 kPa y temperatura de 30°C, obteniendo un alto grado de pasteurización de la leche, con elevados porcentajes en la reducción de bacterias, manteniendo prácticamente constantes las otras propiedades fisicoquímicas de la leche original. Por otro lado, la industria láctea produce una gran cantidad de suero lácteo que puede recuperarse para su uso en varias industrias. Normalmente se procesa para su uso alimenticio en forma de suero en polvo y otros productos ricos en proteínas de elevada calidad. Además, su valor aumenta si se desmineraliza, operación que puede llevarse a cabo mediante membranas. Sin embargo, cuando el suero no se valoriza, especialmente en los países emergentes, se vierte al cauce de los ríos situados en las proximidades del lugar de producción. Con el tiempo, el suero se acidifica y se generan bacterias que contaminan el agua de consumo que se bombea desde dicho río. En este caso, el suero se convierte en un contaminante del río, e imposibilita el uso del agua para consumo humano. Así, el empleo de membranas cerámicas de bajo coste para la valorización del suero lácteo presenta una doble ventaja: aumentar las ganancias del ganadero y disminuir la contaminación de las aguas fluviales. Con dicho objetivo, Khider et al. sintetizaron membranas cerámicas basadas en una arcilla argelina para su uso en

el tratamiento del suero lácteo de una planta lechera de la región de Boudouaou (Argelia) [44].

Otro caso descrito es el refinado del aceite crudo de salvado de arroz, el cual se obtiene a partir de la cascarilla del arroz, y se emplea tanto en alimentación como en la fabricación de cosméticos. Este aceite está compuesto mayoritariamente por triglicéridos; no obstante, también contiene compuestos minoritarios, como fosfolípidos,  $\beta$ -caroteno, clorofila, ácidos grasos libres, material particulado, esteroides, pigmentos, proteínas, etc., que reducen la calidad del aceite y la eficacia de su procesado. La presencia y cantidad de estos compuestos minoritarios dependen de la naturaleza y origen de la cascarilla de arroz. Roy et al. [121] evaluaron la eficacia a escala piloto de una membrana de bajo coste basada en alúmina y arcilla, para eliminar los polímeros, ceras y ácidos de la micela de aceite de salvado de arroz.

#### 1.3.4.2. *Industria alimentaria. Tratamiento de las aguas residuales*

La industria conservera de productos marinos produce una gran cantidad de aguas residuales que, generalmente, se descarga en el litoral y es responsable de una gran contaminación, acrecentando el fenómeno de la eutrofización (incremento de sustancias nutritivas en aguas dulces, que provoca un exceso de fitoplancton [122]) y la proliferación de algas indeseadas. Como ejemplo, previamente a la congelación, las sepias deben limpiarse para eliminar el color negro causado por su tinta, generando aguas residuales con elevada coloración. Khemakhem et al. [45] desarrollaron membranas cerámicas de microfiltración basadas en arcilla tunecina para el tratamiento y decoloración de las aguas generadas en el proceso de acondicionamiento de las sepias.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales de mataderos deben diseñarse para reducir los niveles de ciertos parámetros, tales como la demanda química de oxígeno (DQO), aceites y grasas, sólidos suspendidos y patógenos, entre otros. Normalmente, se realiza un pretratamiento mediante rejillas y colectores para retener sólidos y grasas. A continuación, se realiza un tratamiento primario para eliminar una cantidad significativa de los sólidos suspendidos mediante procesos fisicoquímicos (adición de floculantes). Finalmente, el efluente se somete a un tratamiento biológico secundario. Almandoz et al. [48] emplearon membranas cerámicas basadas en composiciones tradicionales (arcilla, bentonita, feldespato, cuarzo y alúmina) en la microfiltración del efluente pretratado de las aguas residuales de este proceso, operando a una presión de 100 kPa y temperatura de 25°C; obteniendo resultados prometedores, con una elevada retención de bacterias y reducción del DQO.

#### 1.3.4.3. *Industria textil. Tratamiento de las aguas residuales*

Los procesos de fabricación textil engloban las operaciones de procesado químico en húmedo necesarias para preparar, purificar, teñir o acabar el producto, que generan aguas residuales cuya carga de contaminantes incluye, tanto las impurezas de las materias primas empleadas, como los restos de los reactivos químicos utilizados durante las operaciones citadas. Esta industria genera elevados volúmenes de efluentes, con una composición y concentración de contaminantes muy variable, que engloba DQO, demanda biológica de oxígeno (DBO), aceites y grasas, pigmentos, fenoles, metales pesados, etc. El tratamiento convencional para las aguas residuales de la industria textil engloba principalmente un tratamiento biológico, precipitación, coagulación/floculación, flotación, oxidación y adsorción. Sin embargo, el principal

problema procede de los pigmentos residuales, ya que muchos no son biodegradables, lo que dificulta su tratamiento mediante estos sistemas [1]. Palacio et al. [47] desarrollaron membranas a partir de arcillas y fosfatos marroquíes para realizar una primera clarificación de aguas residuales procedentes de la industria textil marroquí, reduciendo la concentración de pigmentos como murexida (purpurato amónico), naranja de metilo y cromato potásico. Khemakhem et al. [86] prepararon membranas cerámicas basadas en residuos de la industria de fosfatos para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, obteniendo efluentes con reducida turbidez (reducción del 99%), color (reducción superior al 96%) y DQO (reducción del 90%).

Un caso particular son las operaciones que engloban la transformación de pieles en cuero y que generan contaminantes, tanto líquidos, como sólidos. Los procesos de la industria del curtido pueden dividirse en 3 etapas principales: preparación (*beamhouse*: sección del curtido donde las pieles se preparan para encurtir las [123]), curtido y acabado, siendo la etapa de preparación la que mayor volumen de aguas residuales genera (alrededor del 40%). Los efluentes de la industria de curtidos se caracterizan por las altas concentraciones de contaminantes y la gran variedad de composiciones, tales como sólidos suspendidos, sales de azufre y cromo, etc. En consecuencia, pueden aplicarse tratamientos físicos, fisicoquímicos y biológicos. Majouli et al. [124] desarrollaron una membrana de microfiltración, con soporte de cordierita y capa selectiva de circona, para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la etapa de preparación de la industria de curtidos.

#### 1.3.4.4. Industria metalúrgica. Recuperación de baños de cromado

Los recubrimientos electrolíticos con cromo se emplean en la industria para proteger metales de la corrosión, mejorar su aspecto y sus prestaciones. Los recubrimientos de cromo se aplican con finalidades, tanto técnicas, como decorativas en numerosas industrias, en la fabricación de automóviles, electrodomésticos, mobiliario, grifería, electrónica, etc.

Los baños de cromado, que consisten fundamentalmente en disoluciones concentradas de Cr(VI) en medio sulfúrico, se utilizan para recubrir objetos con cromo metálico mediante procedimientos electroquímicos. Con este método, la capa de cromado se obtiene mediante la reducción del Cr(VI) a Cr metal sobre el objeto a recubrir. No obstante, durante el proceso se produce también la reducción parcial del Cr(VI) a Cr(III), el cual ya no puede ser reducido a metal en las condiciones de operación normales en las celdas de cromado; cuando la concentración de Cr(III) alcanza cierto límite, el cromado no puede realizarse adecuadamente, y se considera que el baño está agotado. Sin embargo, estos baños todavía contienen una elevada concentración de Cr(VI), por lo que son un residuo altamente contaminante, dado su carácter muy ácido y oxidante.

Sánchez et al. [59–61] desarrollaron una membrana cerámica basada en una mezcla caolín-alúmina para la regeneración de los baños agotados en un reactor electroquímico. Esta membrana separa las dos celdas del reactor, permitiendo el paso de la corriente eléctrica mediante la migración de iones, pero impidiendo la difusión del  $\text{Cr}^{3+}$  y del  $\text{CrO}_4^-$ . De este modo, el Cr(III) se oxida a Cr(VI) mediante un procedimiento electrolítico, y la membrana impide que el  $\text{CrO}_4^-$  formado vuelva a la celda del baño agotado.



#### 1.3.4.5. Separación de emulsiones aceite-agua

Las emulsiones aceite-agua son uno de los mayores contaminantes de los medios acuáticos. Industrias como la metalúrgica, petroquímica, transporte, textil, alimentaria, etc., generan aguas residuales que contienen aceites en concentraciones comprendidas entre 50-1000 mg·l<sup>-1</sup>, que deben tratarse antes de su descarga, ya que la concentración máxima permitida se sitúa alrededor de 10-15 mg·l<sup>-1</sup>. Entre todas las tecnologías de separación disponibles, uno de los métodos más prometedores para la separación de emulsiones agua-aceite es la filtración mediante membranas, debido a las ventajas que presenta: no se necesitan aditivos químicos para romper las emulsiones, posee altas eficiencias en la eliminación de DQO y las instalaciones son compactas y automatizadas.

Para aplicar la filtración mediante membranas en la separación de emulsiones aceite-agua a nivel industrial, las membranas cerámicas presentan ventajas sobre las poliméricas, debido a su mayor estabilidad frente a solventes polares y clorados, pH extremos, elevadas concentraciones de aceites presentes en las aguas residuales industriales, así como su característica mayor estabilidad térmica y mecánica. Esto ha favorecido la publicación de abundante bibliografía relacionada con la separación de estas emulsiones mediante membranas cerámicas de bajo coste. Existen numerosos estudios de diferentes grupos que analizan la eficacia de membranas basadas en caolín para la separación de emulsiones aceite-agua, analizando los parámetros del proceso, así como los mecanismos de ensuciamiento (Vasanth et al. [40,50], Nandi et al. [125], Eom et al. [62]). Por otro lado, en el estudio de Abbasi et al. [126] se analizó la idoneidad de membranas cerámicas de mullita para el tratamiento de emulsiones aceite-agua, obteniendo resultados prometedores.

#### 1.3.4.6. Tratamiento de aguas subterráneas y superficiales para el consumo humano

Hasan et al. [94] aplicaron una membrana cerámica basada en arcilla local en un reactor biológico de membranas (MBR) para la eliminación de arsénico de aguas subterráneas de Bangladesh. Los flóculos de óxido de hierro adsorben el arsénico del agua, y posteriormente se separan mediante la membrana de bajo coste insertada en el MBR.

Finalmente, han aparecido varios estudios que emplean filtros cerámicos basados en materias primas locales de bajo coste para la depuración de agua en áreas con escasez de recursos económicos e hídricos. El agua tratada está destinada al consumo humano, y se pretende la eliminación de virus, bacterias y otros microorganismos mediante un proceso simple de filtración gravitacional [127–129].

## 1.4. Flujo a través de membranas

La modelización del flujo a través de los diferentes tipos de membranas es un problema que todavía no se ha resuelto completamente, a pesar de los esfuerzos de muchos grupos de investigación. La existencia de diferentes geometrías de poros ha obligado a desarrollar un abanico de modelos para describir adecuadamente el transporte a través de una membrana porosa. Estos modelos de transporte son útiles para determinar qué parámetros estructurales son importantes y cómo puede mejorarse el rendimiento de una membrana variando algunos parámetros específicos. Sin embargo, la modelización del transporte a través de una membrana porosa es complicada, ya que la mayoría de las membranas presentan una estructura porosa irregular. Esto dificulta el desarrollo de modelos sencillos y realistas, por lo que los más extendidos se basan en una simplificación de la geometría de la red porosa.

Una de las propiedades más interesantes de las membranas es el coeficiente de permeabilidad, que está relacionado con la geometría de la red porosa de la membrana. En consecuencia, se han propuesto muchos modelos, basados en diferentes aproximaciones, para relacionar la permeabilidad de un sólido poroso con las características de su estructura porosa. Algunos modelos son sencillos, como el de Hagen-Poiseuille o de Kozeny-Carman [5,130]. Sin embargo, la complejidad de los modelos crece a medida que la descripción de la geometría de la red porosa es más rigurosa (por ejemplo, la aplicación de los modelos de gránulos [131] o los modelos de estructuras digitalizadas [132]). En consecuencia, los enfoques fenomenológicos son útiles para la cuantificación de las propiedades finales de las membranas, pero no pueden describir el mecanismo íntimo de la circulación del fluido [133].

### 1.4.1. Ley de Darcy

La ley de Darcy es la ecuación que relaciona el flujo viscoso de un fluido newtoniano a través de un medio poroso con la fuerza impulsora del proceso (un gradiente de presión):

$$J = L_p \frac{dP}{dx} \quad \text{Ec. 1}$$

Representada de forma no diferencial:

$$J = L_p \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde J es el flujo volumétrico ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $L_p$  el coeficiente relacionado con la permeabilidad de la membrana ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ),  $\Delta P$  la diferencia de presión (Pa) y  $\Delta x$ : espesor de la membrana (m). La ecuación de Darcy es válida cuando el flujo a través de los poros de la membrana es laminar.

Por otro lado, el flujo a través de un medio poroso es proporcional a la presión hidrostática aplicada, e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido y el espesor, de forma que la ley de Darcy queda reflejada de la siguiente forma:

$$J = K_p \frac{\Delta P}{\mu \cdot L} \quad \text{Ec. 3}$$

Siendo  $K_p$  la constante de permeabilidad de la membrana ( $m^2$ ),  $\Delta P$  la presión aplicada (Pa),  $\mu$  la viscosidad del líquido (Pa·s) y  $L$  el espesor de la membrana (m) [5,130,134].

### 1.4.2. Modelo de Hagen-Poiseuille

La representación más simple es aquella en la cual la membrana se considera un grupo de poros cilíndricos y paralelos, dispuestos de forma perpendicular u oblicua respecto a la superficie de la membrana. La longitud de cada uno de los poros cilíndricos sería igual o prácticamente igual al espesor de la membrana. En este modelo, el flujo volumétrico que pasa a través de los poros a una presión determinada podría describirse mediante la ecuación de Hagen-Poiseuille. Asumiendo que todos los poros tienen el mismo radio, dicha ecuación se puede describir según la siguiente expresión:

$$J = \frac{\epsilon_{sf} \cdot r_p^2}{8 \cdot \mu} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde  $\epsilon_{sf}$  es la porosidad superficial de la membrana ( $\epsilon_{sf} = n_p \cdot \pi \cdot r_p^2 / A_m$ , siendo  $n_p$  el número de poros y  $A_m$  el área superficial). La ecuación de Hagen-Poiseuille indica que el flujo de solvente es proporcional a la fuerza impulsora, la diferencia de presión.

Aunque esta ecuación proporciona una buena descripción del transporte a través de membranas consistentes en un número determinado de poros paralelos, muy pocas membranas poseen dicha estructura en la práctica. Esta ecuación es aplicable en una situación ideal, es decir, para predecir el flujo a través de una membrana con una distribución de poros uniforme y de tamaño similar, que no se ha ensuciado, sin polarización por la concentración, etc., [5,18,130]. Debido a que los poros no son cilíndricos ni perpendiculares a la superficie de la membrana, aparece el concepto de tortuosidad, siendo  $\tau$  el factor de tortuosidad (diferencia entre la longitud real del poro y la longitud de un poro cilíndrico y paralelo a la superficie de la membrana), quedando la ecuación de Hagen-Poiseuille como sigue:

$$J = \frac{\epsilon_{sf} \cdot r_p^2}{8 \cdot \mu \cdot \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad \text{Ec. 5}$$

Relacionando las ecuaciones 2, 3 y 5, se obtiene una relación entre la permeabilidad calculada  $K_p$  ( $m^2$ ) y el radio de poro:

$$K_p = \frac{\epsilon_{sf} \cdot r_p^2}{8 \cdot \tau} \quad \text{Ec. 6}$$

Finalmente, las suposiciones bajo las cuales estas ecuaciones son aplicables son las siguientes:

- El flujo a través de los poros es laminar
- La densidad del líquido es constante, es decir, éste es incompresible
- El flujo es independiente del tiempo (estado estacionario)
- El fluido es newtoniano

### 1.4.3. Modelo de Kozeny-Carman

Si se considera que la membrana cerámica es un sistema de partículas esféricas bien empaquetadas, se puede asumir que la permeación de líquido tiene lugar entre los intersticios de las partículas empaquetadas. Si estos huecos se simplifican como conductos con un recorrido tortuoso, el flujo de un fluido a través de la membrana puede describirse mediante la ecuación de Kozeny-Carman:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K_0 \cdot \mu \cdot S_0^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde  $\varepsilon$  es la fracción volumétrica de poros,  $S$  el área superficial interna y  $K$  la constante de Kozeny-Carman, que depende de la forma de los poros y de la tortuosidad.

Relacionando las ecuaciones 2, 3 y 6, se obtiene la siguiente relación entre la permeabilidad  $K_p$  ( $m^2$ ) y los parámetros del lecho poroso:

$$K_p = \frac{1}{K_0 \cdot S_0^2} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad \text{Ec. 8}$$

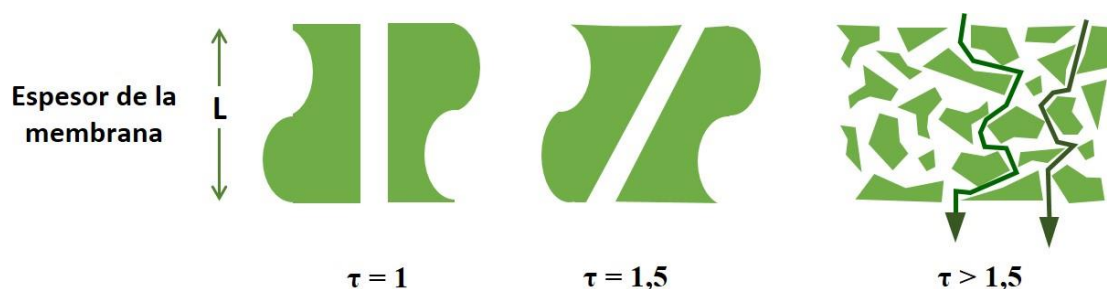
De este modo, asumiendo que el producto  $[K_0 \cdot S_0^2]$  varía poco entre diferentes membranas de microfiltración obtenidas mediante un proceso similar, el modelo predice una relación aproximadamente lineal entre  $K_p$  y el término relacionado con la porosidad  $[\varepsilon^3/(1-\varepsilon)^2]$  [5,130].

### 1.4.4. Tortuosidad

La tortuosidad de la membrana ( $\tau$ ) refleja la longitud realmente recorrida por el fluido a través de la membrana comparada con el espesor de la membrana.

$$\tau = \frac{L_{eff}}{L} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $L$  es la longitud aparente del material poroso (coincidente con el espesor de la membrana  $\Delta x$ ) y  $L_{eff}$  es la longitud media del camino recorrido por el fluido a través de la matriz porosa [135]. Así, la tortuosidad es un parámetro que indica una propiedad macroscópica de la sinuosidad del recorrido del flujo y la variación del tamaño de poro a lo largo del recorrido del flujo, así como de su forma y conectividad. Los poros cilíndricos que forman un ángulo recto con la superficie de la membrana tienen una tortuosidad de uno, ya que la longitud media del poro es el espesor de la membrana. Habitualmente los poros tienen formas más tortuosas, estando los valores típicos de tortuosidad comprendidos entre 1,5 y 2,5 (Figura 15) [7,114,134]. No obstante, la tortuosidad puede alcanzar valores de hasta 6, tal y como Falamaki et al. muestran en sus estudios [108,114].



**Figura 15. Ejemplos de estructuras porosas con diferentes tortuosidades.**

El método más directo de medir la tortuosidad sería mediante el análisis de imagen de micrografías del material, o derivando los caminos tortuosos a partir de representaciones tridimensionales del material obtenidas de técnicas tales como tomografía computerizada de rayos X. Sin embargo, estos enfoques estarían limitados por la resolución y precisión de los métodos; además, la tortuosidad calculada dependería en gran medida de las suposiciones realizadas sobre la conectividad observada en la red porosa [135]. De este modo, la medida directa de la tortuosidad implica una gran dificultad, por lo que para su medida indirecta se han empleado diversas metodologías.

Las aproximaciones experimentales más empleadas para estimar indirectamente la tortuosidad se basan en la medida del coeficiente de difusión de un reactivo a través del sólido poroso o en la medida de la resistividad eléctrica de dicho medio, lo cual requiere de equipamiento especializado. Las aproximaciones teóricas se basan en ciertos modelos de la estructura del medio poroso; aunque presentan la ventaja de que no requieren ajustar ningún parámetro, estos modelos son muy idealizados, tal y como se ha comentado en los apartados anteriores. Finalmente, los modelos empíricos se asemejan a los teóricos, pero contienen parámetros de ajuste que dependen de la geometría porosa. Tanto los modelos teóricos, como los empíricos, reflejan la influencia que la porosidad tiene sobre el valor de tortuosidad [136].

La tortuosidad combina dos factores principales: la forma de los poros y la distribución espacial de sus interconexiones, por lo que se ve influenciada por todas aquellas variables del proceso que afectan a alguno de los dos factores. Falamaki et al. [114] analizaron el efecto de la sinterización sobre el valor de la tortuosidad de membranas de alúmina o circona. Observaron que, al inicio del proceso de sinterización, la materia de las partículas de menor tamaño se transfería a la superficie de las partículas mayores, creando nuevos poros con una forma diferente; al alcanzar mayores temperaturas, la transferencia de materia se producía por un mayor número de mecanismos, aumentando la densidad de la membrana y reduciendo drásticamente la conectividad entre los poros, lo que resulta en un aumento de la tortuosidad. Finalmente, si la sinterización continuara, se podrían producir de nuevo cambios en la forma de los poros. Como resultado, la variación del valor del parámetro de tortuosidad con la temperatura seguía una tendencia decreciente al inicio de la sinterización, que cambiaba al alcanzar mayores temperaturas.

### 1.4.5. Otros modelos

La caracterización estructural y la predicción de las propiedades de transporte en los materiales porosos son de gran importancia en numerosas aplicaciones. Por ello, además de los modelos descritos en los apartados anteriores, se ha producido una evolución en la modelización de las estructuras porosas hacia modelos más complejos, como resultado de los avances en los desarrollos teóricos y experimentales, así como en los recursos informáticos para realizar los cálculos complejos, tales como los modelos de gránulos [132] o los modelos de estructuras digitalizadas [131], que se describen brevemente a continuación.

El modelo de gránulos se basa en la representación de la membrana porosa mediante granos empaquetados, con enfoques bastante realistas, especialmente cuando se emplean polvos micro o nanométricos como precursores. Inicialmente, se obtienen imágenes digitales de los polvos mediante microscopía electrónica de transmisión, que se procesan y analizan para obtener algoritmos de recuento de gránulos por unidad de área o valores de diámetros esféricos equivalentes para los gránulos. A continuación, mediante diferentes técnicas, se determina la porosidad accesible, la superficie específica y la distribución de tamaños de gránulos. Finalmente, mediante el uso de modelos y simulación de empaquetamiento, puede reconstruirse la estructura tridimensional de los polvos. Estos modelos introducen los parámetros de compactación, sinterización, etc., de las partículas para el cálculo de las propiedades de las membranas obtenidas. Sin embargo, debido a que en estos modelos no se obtienen poros ordenados y rectos, deben emplearse técnicas numéricas para solucionar las ecuaciones diferenciales que describen la difusión, flujo, etc., sujetas a la condición de gránulos impermeables. Si los gránulos son porosos, deberá realizarse un tratamiento separado de las propiedades de transporte [132,133].

Los modelos de estructura digitalizada se emplean cuando la geometría de la estructura de la membrana no se ajusta a ninguna forma clásica (cilindros, esferas, elipses, etc.) o si no se conoce la ruta de síntesis de la membrana; en estos casos, se emplean diferentes técnicas para representar estructuras, obteniendo representaciones tridimensionales de la fracción sólida y los huecos. Si la membrana porosa se puede representar en conjuntos discretos de 1 (para los huecos) y 0 (para el sólido), puede obtenerse una representación de la estructura interna que puede usarse directamente para solucionar numéricamente las ecuaciones de transporte o para aplicar diferentes métodos de simulación de transporte. Otra ventaja de este método es que no es necesario realizar suposiciones relacionadas con la forma o conectividad de la estructura porosa. Además, en el caso de membranas asimétricas, esta técnica permite analizar cada capa separadamente [131,133].

### 1.4.6. Análisis del límite de percolación mediante el modelo de contacto que aplica la teoría del medio efectivo

La teoría del medio efectivo (conocida habitualmente como *Effective medium theory EMT* o *Effective medium approximation EMA*) es un método que permite analizar las propiedades de un material macroscópicamente heterogéneo, es decir, cuyas propiedades como la conductividad, constante dieléctrica o el módulo de elasticidad varían en el espacio. A un nivel elemental, los valores de estas propiedades varían y son heterogéneos, por lo que la realización de cálculos precisos es prácticamente imposible. Sin embargo, mediante la aplicación de este tipo de teorías, pueden obtenerse aproximaciones aceptables que describen el comportamiento y propiedades de los materiales globalmente [137].

El modelo de contacto mediante la teoría del medio efectivo (*EMA contact model*) se ha empleado en el análisis de la permeabilidad, basándose en la resistencia al flujo del fluido durante la filtración [138]. Generalmente, la permeabilidad aumenta con la porosidad, debido a la menor resistencia al flujo de fluidos; sin embargo, para valores muy reducidos de la porosidad (inferiores a un valor crítico), el aumento de la permeabilidad es muy pequeño y, a partir de dicho valor crítico de porosidad, la permeabilidad aumenta abruptamente. En este punto crítico, se forma un número suficiente de poros que se interconectan a lo largo del espesor de la membrana. Este comportamiento se asemeja al fenómeno de conductividad eléctrica conocido como percolación, en el cual la conductividad aumenta abruptamente en un punto determinado, denominado límite de percolación [139].

Masturi et al. [138] desarrollaron un modelo basado en la similitud entre la ley de Darcy y la ecuación para calcular el flujo de corriente eléctrica, aplicando la teoría del medio efectivo. A una cierta porosidad (porosidad crítica,  $\varepsilon_c$ ), aparece una red de poros conectados, resultando en un aumento repentino de la permeabilidad. A porosidades cercanas a la porosidad crítica (que corresponde al límite de percolación de la porosidad) la permeabilidad satisface la siguiente relación escalar:  $K = K_p(\varepsilon - \varepsilon_c)^t$ , donde  $K_p$  es la permeabilidad de la superficie de los poros (permeabilidad teórica definida para el contacto poro-poro; siendo los contactos definidos en un sólido poroso los siguientes: poro-poro, material sólido-material sólido y poro-material sólido) y  $t$  es el exponente crítico (con valor de 1,25 y 1,30 para porosidades críticas de 39,66% y 32,20% respectivamente, para los ejemplos analizados en el estudio) [138–141].





## 2. OBJETIVOS



El principal objetivo de este trabajo es determinar el efecto que ejercen sobre las propiedades de las membranas de bajo coste las características del material generador de poros (en el presente trabajo, almidón o chamota porosa sintetizada ex profeso) y las variables del proceso de síntesis (conformado por prensado o extrusión, temperatura de sinterización, tiempo de permanencia a máxima temperatura, etc.). De este modo, las composiciones de las membranas se basarán en materias primas económicas, empleadas habitualmente en el sector de fabricación de baldosas cerámicas, tales como arcillas, feldspatos, caolines, etc., evaluándose las propiedades de las membranas obtenidas con dichas materias primas.

Con esta finalidad, se planificaron una serie de actuaciones que permitieran analizar los aspectos que se indican a continuación:

- **Método de conformado.** Se obtendrían membranas mediante prensado uniaxial y extrusión, ambos métodos empleados habitualmente en la fabricación de membranas de bajo coste, y se analizaría la influencia del método de conformado sobre las propiedades y microestructura de las membranas obtenidas.
- **Ciclo de sinterización.** Se evaluaría la influencia de la temperatura máxima de sinterización y el tiempo de permanencia a dicha temperatura sobre las propiedades de las membranas de bajo coste. Para ello, se emplearían diferentes ciclos de sinterización, analizándose las propiedades de las membranas obtenidas con cada uno de ellos.
- **Porcentaje y características del almidón.** En primer lugar, se emplearía almidón como material orgánico generador de poros. Se evaluaría la influencia del porcentaje de almidón introducido en la composición sobre las propiedades de las membranas cerámicas. A continuación, manteniendo constante la proporción de almidón introducido, se analizaría la influencia de las propiedades del almidón (especialmente tamaño de partícula, cantidad de cenizas generadas y composición de dichas cenizas) sobre las características de las membranas cerámicas de bajo coste sintetizadas.
- **Introducción de chamotas porosas.** Como alternativa a la introducción de almidón, con el objetivo de acortar el ciclo de cocción (excesivamente lento debido a la necesidad de oxidar la materia orgánica, evitando la creación de grietas y defectos), se estudiaría la síntesis de chamotas porosas para su posterior introducción en la composición de la membrana cerámica.

Finalmente, también se evaluaría la idoneidad de diferentes métodos de caracterización de las propiedades de las membranas cerámicas de bajo coste, especialmente la determinación del tamaño de poro y la permeabilidad.



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS



En este apartado se describe la metodología experimental empleada para realizar los diferentes estudios comprendidos en la presente memoria. Esta metodología incluye una breve descripción de las materias primas y los procedimientos de obtención de las membranas, así como los instrumentos y las técnicas de caracterización empleadas.

### 3.1. Materiales

Las membranas cerámicas de bajo coste se obtuvieron a partir de una mezcla de materias primas cerámicas y diferentes almidones. Las características de cada uno de los materiales se detallan en los correspondientes artículos (apartados posteriores de la presente memoria). A continuación, se incluye el listado de las materias primas cerámicas (Tabla 20) y almidones (Tabla 21) utilizados.

**Tabla 20. Materias primas cerámicas utilizadas.**

Referencia	Materia prima	Referencia comercial	Proveedor
A-1	Mezcla de arcillas españolas	-	-
A-2	Arcilla	UA50	Mineraria
K	Caolín	ER/N	Caobar
Ca	Carbonato cálcico	OMYACARB 5-BE	Omya AG
FNa	Feldespató sódico	Micronizado	Pamesa
AF	Arena feldespática	AFS-125	Imerys
Al	Alúmina	AR12B5	Pechiney
Ch	Chamota	-	-

**Tabla 21. Almidones utilizados.**

Referencia	Naturaleza	Referencia comercial	Proveedor
S-1	Patata	Fecule de pomme de terre	Roquette Freres S.A.
S-2	Patata	Starch, BioChemika, from potato	Sigma-Aldrich Co
S-3	Patata	Pregeflo P100	Roquette Freres S.A.
S-4	Trigo	Almidón de trigo SP	Roquette Freres S.A.
S-5	Trigo	Starch, wheat, extra pure SLR	Fischer Chemical
S-6	Guisante	Almidón guisante N-735	Roquette Freres S.A.
S-7	Guisante	Pea Fiber L50M	Roquette Freres S.A.
S-8	Maíz	Maize starch extra pure SLR	Fisher Chemical
S-9	Maíz	Almidón de maíz nativo	Roquette Freres S.A.

Además, a partir de las materias enumeradas previamente, en algunas de las composiciones de membranas cerámicas también se introdujeron chamotas porosas, preparadas a partir de las materias primas de las tablas anteriores (arcilla y varias proporciones de diferentes almidones). Las chamotas se prepararon mediante diferentes técnicas de aglomeración:

- Aglomeración en seco: mezclado en un molino de cuchillas (Multitrio, Moulinex International, France), añadiendo el almidón gradualmente a la arcilla, seguido de humectación y granulación en seco. La granulación en seco se realizó con un dispositivo construido en el Instituto de Tecnología Cerámica que consta de un cilindro de plástico con una serie de deflectores radiales en el cual se introduce la mezcla [142]; este cilindro se hace girar en un bastidor durante un periodo de tiempo determinado, de tal modo que se favorece la formación de gránulos homogéneos en composición (Figura 16).



**Figura 16. Dispositivo de fabricación propia empleado para granulación en seco.**

- Diferentes métodos de aglomeración en húmedo, que se basan en la preparación de suspensiones acuosas mediante la dispersión energética de la arcilla. El método de secado se modificó en función de la viscosidad de las suspensiones obtenidas:
  - Las suspensiones que presentaron una viscosidad baja (<1000 cP) se secaron mediante atomización en un atomizador de laboratorio (método W1).
  - Las suspensiones con elevada viscosidad (>1000 cP), se secaron en una estufa eléctrica con recirculación de aire (método W2) o mediante radiación infrarroja (método W3). A continuación, se desaglomeró la mezcla en un molino de cuchillas y se tamizó con un tamiz de luz de malla de 300  $\mu\text{m}$ .

A continuación, se procedió a la cocción de las chamotas en un horno eléctrico de laboratorio a una temperatura máxima de cocción comprendida entre 1050 y 1200°C. De este modo, se prepararon diferentes chamotas, que se enumeran en la Tabla 22.



Tabla 22. Chamotas preparadas.

Referencia	Tipo de almidón	Contenido de almidón (%)	Método de obtención	Intervalo de temperaturas de síntesis (°C)
X-1	-	0	D	1050 - 1200
X-2	S-1	10	D	1050 - 1200
X-3	S-7	10	D	1050 - 1200
X-4	S-3	10	D	1050 - 1200
X-5	S-7	10	W1	1050 - 1200
X-6	S-1	10	W2	1050 - 1200
X-7	S-7	10	W2	1050 - 1200
X-8	S-3	10	W2	1050 - 1200
X-9	S-1	30	D	1200
X-10	S-1	30	W2	1200

### 3.1.1. Composición química y mineralógica

La composición química y mineralógica de las materias primas cerámicas utilizadas se resumen en las Tablas 23 y 24 (proporcionadas por los respectivos suministradores). Asimismo, en la Tabla 25 se detalla el diámetro de partícula medio de dichas materias primas.

Tabla 23. Análisis químico de las materias primas utilizadas (% peso).

	A-1	A-2	K	Ca	FNa	AF	Al	Ch
<b>SiO<sub>2</sub></b>	67,2	64,6	48,4	0,2	69,8	90,8	-	70,1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20,3	22,8	37,1	0,2	18,8	5,2	99,4	20,4
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,1	1,1	0,5	-	0,1	0,1	-	1,7
<b>CaO</b>	0,4	0,3	0,1	55,7	0,5	0,1	-	0,5
<b>MgO</b>	0,5	0,5	-	0,2	0,1	-	-	0,4
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,2	0,6	-	-	9,9	0,1	0,4	4,3
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,0	2,3	0,5	-	0,3	2,5	-	2,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,0	1,3	0,1	-	0,2	0,1	-	0,7
<b>PPC<sup>†</sup></b>	6,3	6,5	13,3	43,7	0,3	1,1	0,2	-

<sup>†</sup> Pérdida por calcinación a 1000°C.

Tabla 24. Composición mineralógica de las materias primas utilizadas.

Materias primas	Caolinita	Cuarzo	Albita	Microclina	Illita/Moscovita	Hematites	Otros
	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	$(\text{K}\cdot\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
<b>A-1</b>	X	X	X	X	X	X	
<b>A-2</b>	X	X			X		
<b>K</b>	X	X			X		
<b>Ca</b>							Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )
<b>FNa</b>	X	X	X	X			
<b>AF</b>	X	X		X	X		
<b>Al</b>							Corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
<b>Ch</b>		X	X	X		X	

Tabla 25. Tamaño de partícula medio de las materias primas utilizadas ( $D_{50}$ ).

	A-1	A-2	K	Ca	FNa	AF	Al	Ch
<b><math>D_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	11,0	10,6	4,2	4,9	8,8	39,1	5,2	166,5

### 3.1.2. Caracterización de los almidones y chamotas

La caracterización de los almidones se llevó a cabo atendiendo a las propiedades relevantes para evaluar su idoneidad en la formulación de membranas cerámicas de bajo coste, es decir, distribución de tamaño de partícula, densidad real, humedad, contenido en cenizas y composición de éstas.

Las chamotas preparadas se caracterizaron mediante su pérdida por calcinación, superficie específica y distribución de tamaño de poro (apartado 3.3.6), además de la observación de su microestructura mediante microscopía electrónica de barrido.

#### 3.1.2.1 Distribución de tamaño de partícula vía seca

La medida de la distribución de tamaño de partícula se realizó mediante difracción láser vía seca empleando un analizador de tamaño de partícula modelo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK). En este equipo, las partículas atraviesan un haz de luz láser y la luz que dispersan se recoge en 52 detectores a diferentes ángulos. Esta técnica de medida se basa en que las partículas dispersan la luz en todas direcciones con un patrón de intensidad que depende de su tamaño, por lo que, utilizando la teoría de Mie para interpretar la señal de dispersión de luz recogida por los detectores, se puede calcular la proporción del volumen total de partículas de cada uno de los intervalos de tamaños, obteniendo una distribución de tamaño de partícula volumétrico [143]. Los

cálculos se efectúan considerando que las partículas poseen una forma esférica, el índice de refracción del almidón es 1,53 y el coeficiente de absorción es 0,1.

Además de la distribución de tamaño de partícula, a partir de los datos obtenidos se pueden calcular los diámetros característicos de la distribución, concretamente  $D_{90}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{10}$ ,  $D_V$  y  $D_S$ . Los parámetros  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  y  $D_{10}$  son aquellos diámetros por debajo de los cuales queda, respectivamente, un 90%, un 50% y un 10% en volumen de las partículas totales. Los parámetros  $D_V$  y  $D_S$  son, respectivamente, el diámetro medio volumétrico (definido como el diámetro de una esfera con el mismo volumen que la partícula) y el diámetro medio superficial (definido como el diámetro de una esfera con la misma área superficial que la partícula).

#### 3.1.2.2. *Densidad real*

La densidad real de los almidones secos se obtuvo mediante un picnómetro de helio modelo Ultracycrometer 1000 (Quantachrome Inc., USA). La densidad real es una característica intrínseca de los materiales, que depende de su naturaleza química y su estructura cristalina, y que corresponde al volumen ocupado por unidad de masa del material, sin contabilizar la porosidad. El picnómetro de helio es el equipo que presenta mayor exactitud en la medida de la densidad real, ya que el helio es un gas inerte de pequeño tamaño que puede penetrar en los poros y fisuras más pequeños, permitiendo la medida del volumen real [144–146].

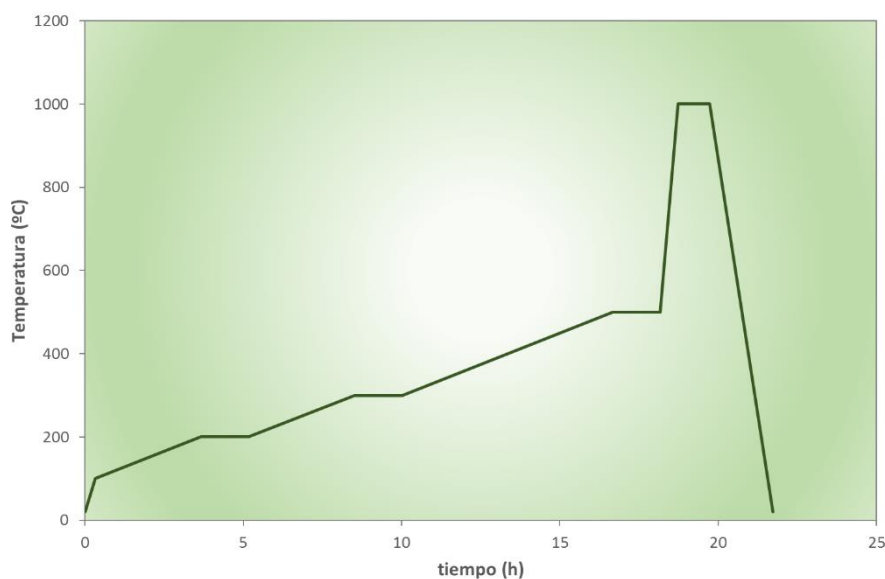
#### 3.1.2.3. *Contenido en humedad*

La humedad de los almidones se obtuvo mediante la diferencia de masa de las muestras tras el secado a 110°C en una estufa eléctrica de laboratorio modelo OVE-100-210X (Gallenkamp, UK), durante un tiempo mínimo de 6 horas. Los valores de humedad se expresan como kg de agua por 100 kg de sólido seco.

#### 3.1.2.4. *Contenido en cenizas y pérdida por calcinación*

El contenido en cenizas de los almidones se determinó mediante la diferencia de masa de las muestras tras someterlas a un determinado ciclo de calcinación, tomando como referencia la masa seca de dichas muestras.

Para el cálculo del contenido en cenizas de los almidones, cantidades conocidas de cada uno de los materiales se introdujeron en diferentes crisoles y se sometieron al ciclo térmico que se indica en la Figura 17, utilizando un horno eléctrico de laboratorio modelo K60L (Nannetti S.r.l., Italia).



**Figura 17.** Ciclo térmico utilizado en la calcinación de los almidones.

#### 3.1.2.5. Contenido de impurezas de las cenizas

Tras la calcinación de los almidones, la caracterización de las cenizas se realizó mediante la determinación de la composición química, llevada a cabo en un equipo de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), modelo Genesis 7000 SUTW (super ultra thin window) (EDAX, USA) con un detector de Si(Li), que está conectado a un microscopio electrónico de barrido FEG-SEM (apartado 3.1.2.6). Para su correcto análisis, las cenizas se depositaron en un portamuestras de latón empleando adhesivo conductor de carbono.

Mediante esta técnica, se mide la intensidad de los rayos X característicos emitidos por los elementos presentes en la muestra bajo el flujo de electrones, que se usa para derivar concentraciones no corregidas, obteniéndose la composición elemental de las cenizas [147]. Solamente los picos estadísticamente significativos se tienen en cuenta para la identificación, es decir, la relación señal/fondo debe superar un umbral mínimo. Finalmente, es necesario tener en cuenta que este sistema de análisis detecta solamente los elementos de número atómico igual o mayor que 6 (desde el carbono) [148].

#### 3.1.2.6. Observación de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microestructura de las chamotas se observó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEG-ESEM, modelo QUANTA 200F (FEI Company, USA).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos heterogéneos en una escala de nano a micrométrica, siendo capaz de obtener imágenes que permiten apreciar el relieve de las superficies observadas, mediante un haz de electrones enfocados con precisión. La señal de electrones retrodispersados proporciona información sobre la topografía y composición y es más intensa cuanto mayor es el número atómico medio de la muestra, de manera que las zonas más claras contienen elementos más pesados (contraste de composición) [147,148].

La preparación de las chamotas para su observación en MEB consistió en depositarlas en un portamuestras de latón empleando adhesivo conductor de carbono. A continuación, se realizaron observaciones a distintos aumentos con el fin de analizar la microestructura, tanto de las chamotas, como de su interior, observando también aglomerados rotos para comprobar la configuración y el tamaño de las partículas que los constituyen.

#### 3.1.2.7. Superficie específica

La superficie específica de las partículas comprende toda la superficie accesible de éstas (incluyendo porosidad abierta, fisuras, grietas, etc.,) por unidad de masa y depende del tamaño y forma de las partículas y de su porosidad [145]. Su determinación se realizó mediante el método BET, con un equipo Tristar 3000 (Micromeritics Instruments Co, USA).

La teoría BET (Brunauer, Emmet y Teller) se basa en la isoterma de adsorción física de Langmuir y asume que las moléculas de gas adsorbidas sobre un sólido están en equilibrio dinámico con el vapor, llenando completamente la superficie disponible formando capas, siendo constante el número de moléculas adsorbidas en cada capa sobre el sólido. De este modo, mediante la medida de la cantidad de gas adsorbido a diferentes presiones para una temperatura dada, es posible calcular la superficie de una monocapa y, consecuentemente, el área superficial del sólido [145,146].

El gas empleado es nitrógeno, en fase líquida a su temperatura criogénica (77,35 K, a la presión de una atmósfera), ya que éste interacciona débilmente con la mayoría de sólidos y su empleo permite abarcar el intervalo de porosidades analizado habitualmente [146].

### 3.2. Procedimientos de obtención de membranas cerámicas de bajo coste

La mayor parte de las membranas cerámicas consisten en un soporte cerámico muy permeable sobre el que se depositan una serie de capas de pequeño espesor que actúan como capas de selección (capas intermedias y capas selectivas). Estas membranas se conocen como membranas asimétricas. No obstante, se ha descrito en la bibliografía algunos ejemplos de membranas cerámicas simétricas, que constan únicamente de soporte cerámico [2]. En el presente trabajo se han conformado y caracterizado soportes que pueden ser utilizados directamente como membranas simétricas o para la posterior aplicación de capas selectivas.

Las membranas cerámicas de bajo coste se obtuvieron a partir de mezclas de materias primas empleadas en la fabricación de baldosas cerámicas (arcillas, feldespatos, chamotas, etc.), a las que se les añadió un material formador de poros (almidón). Tras el acondicionamiento de las materias primas cerámicas (secado y molturación), los diferentes ingredientes se dosificaron por pesada en las proporciones previamente definidas y posteriormente se mezclaron hasta alcanzar un grado de homogeneización adecuado, prosiguiéndose a continuación a su conformado (mediante prensado o extrusión). Los intervalos de composición empleados se detallan en la Tabla 26; dichos intervalos fueron muy amplios, debido a que se sintetizaron membranas con diferentes características.

Tabla 26. Intervalos de composición empleados.

Materia prima	Intervalo de composición (% peso)
Arcilla	0-85
Caolín	0-50
Carbonato cálcico	7-20
Feldespato sódico	0-40
Arena feldespática	0-20
Alúmina	0-50
Chamota	0-60
Almidón	0-30

### 3.2.1. Prensado unidireccional en seco

El prensado unidireccional en seco se realizó mayoritariamente en una prensa automática de laboratorio (modelo Mignon, Nannetti, S.r.l., Italia), si bien en algún caso se recurrió a una máquina de ensayos universales para obtener un mayor control del ciclo de prensado (modelo 6027, Instron, USA). Previamente al prensado, la composición se acondicionó a una humedad comprendida entre 3 y 5,5% (kg H<sub>2</sub>O/100 kg sólido seco). A continuación, se conformaron discos de 50 mm de diámetro y espesor entre 3 y 7 mm, con una presión de prensado variable en función de la composición conformada, entre 250 y 400 kg/cm<sup>2</sup>.



**Figura 18. Prensa unidireccional de laboratorio modelo Mignon.**

Tras el prensado, las muestras se introdujeron en una estufa de laboratorio a 110°C con recirculación de aire hasta pesada constante. Una vez secas y caracterizadas sus propiedades en seco, se procedió a la cocción (apartado 3.2.3).

### 3.2.2. Extrusión

La extrusión consiste en la aplicación de un esfuerzo para hacer pasar la pasta cerámica por una boquilla. Inicialmente, las composiciones deben mezclarse con agua, ya que es necesario obtener masas plásticas para su posterior conformado por extrusión. El amasado se llevó a cabo en una amasadora de laboratorio hasta obtener una consistencia de 5 kg calculada mediante penetrometría, usando un cilindro de 1,5 cm de diámetro, con un penetrómetro analógico modelo Geotester 0-6 kg (Novatest S.r.l, Italia) (Figura 19), que corresponde aproximadamente a un contenido en agua comprendido entre 20 y 32% (kg H<sub>2</sub>O/100 kg sólido seco), dependiendo de las materias primas empleadas.



**Figura 19. Penetrómetro analógico modelo Geotester 0-6 kg y detalle del cilindro de 1,5 cm de diámetro.**

Tras 24 horas de homogenización de la humedad en un recipiente cerrado, se procedió al conformado, utilizando una extrusora de laboratorio modelo 050C (Talleres Verdés, España), que posee una cámara de vacío y un tornillo sinfín que compacta el material previamente a su moldeo. A partir del material extruido se obtuvieron piezas de diámetro 5 cm y espesor 1 cm aproximadamente.



**Figura 20.** Extrusora de laboratorio modelo 050C.

El secado de las muestras extruidas se llevó a cabo en dos etapas, con el objetivo de obtener membranas libres de defectos: inicialmente, se secaron al ambiente durante 24 horas (etapa de secado lento) y posteriormente se introdujeron en una estufa de laboratorio a 110°C con recirculación de aire hasta pesada constante. A continuación, se realizó la caracterización de las membranas secas y seguidamente se procedió a su sinterización, tal y como se indica en el siguiente apartado.

#### 3.2.3. Tratamiento térmico

La cocción de las membranas se realizó en diferentes hornos eléctricos de laboratorio (modelo Rápido, Pirometrol S.L., España; modelo K60L, Nanneti Spa., Italia; modelo RHF 1600, Carbolite Ltd, UK), siguiendo diferentes ciclos de cocción, en función de la composición bajo estudio. En las composiciones que contienen almidón, el tramo del ciclo de cocción comprendido entre la temperatura ambiente y 500°C debe ajustarse para oxidar adecuadamente el formador de poros y así evitar los defectos asociados a una combustión demasiado rápida (grietas, desconchados, etc.); esto se traduce en la necesidad de emplear velocidades de calentamiento muy bajas (entre 0,5 y 2 °C/min), e introduciendo tramos de permanencia a temperatura constante a diferentes temperaturas (200, 300 y 500°C) durante un tiempo determinado (entre 1 y 2 horas). En el tramo comprendido entre 500°C y la temperatura máxima de cocción (de 1050 a 1400°C) se emplearon velocidades de calentamiento superiores (15-25 °C/min), estando el tiempo de permanencia a la máxima temperatura comprendido entre 6 minutos y 4 horas.





**Figura 21.** Hornos modelo Rápido, usados para la síntesis de las membranas cerámicas.

Tras la cocción, se obtuvieron membranas libres de defectos que se caracterizaron según las técnicas enumeradas en el siguiente apartado.

### 3.3. Técnicas de caracterización de las membranas

Una caracterización apropiada es una de las etapas más importantes en los estudios sobre membranas, ya que sus propiedades son parámetros básicos en el diseño de los procesos industriales donde éstas se aplican. Dicha caracterización debe dar como resultado datos fiables que puedan ser utilizados en el diseño de un proceso determinado, ya que es de vital importancia conocer las propiedades de las membranas candidatas para poder elegir la más adecuada para dicho proceso. Esto se debe a que existe un gran número de membranas en el mercado, así como de procesos donde éstas pueden ser utilizadas. El comportamiento de las membranas cerámicas durante un proceso de separación está directamente relacionado con la morfología global de la membrana. En las membranas porosas, las propiedades de separación están directamente determinadas por las características de la estructura porosa, cuyos parámetros más importantes son: forma y distribución de tamaño de los poros, conectividad y porosidad total. Atendiendo a estos parámetros, se caracterizaron las membranas cerámicas de bajo coste sintetizadas mediante la determinación de las características físicas (densidad real y aparente, absorción de agua, porosidad abierta y resistencia mecánica), análisis químico y mineralógico, microestructura (microscopía electrónica de barrido), tamaño de poro (porosimetría de intrusión de mercurio y punto de burbuja) y características fluidodinámicas (permeabilidad al agua y al aire); finalmente, también se estimó la tortuosidad de las membranas mediante un modelo simple.

### 3.3.1. Pérdida por calcinación

La pérdida por calcinación de las membranas se determinó mediante la diferencia de masa de las muestras tras someterlas a un determinado ciclo térmico, tomando como referencia la masa seca de dichas muestras.

### 3.3.2. Observación de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microestructura de las membranas se observó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEG-ESEM, modelo QUANTA 200F (FEI Company, USA).

Las membranas cerámicas se observaron a diferentes aumentos, con el fin de analizar su microestructura, especialmente la morfología y tamaño de los poros, así como la conectividad entre ellos y con la superficie. La naturaleza de las membranas cerámicas permite una correcta observación con diferentes métodos de preparación de la muestra (fractura fresca o embutido y pulido), aunque no pueden compararse directamente muestras obtenidas con diferentes técnicas de preparación. La preparación de la fractura fresca consiste en obtener una porción de la muestra en sección transversal mediante un golpe seco (sin contaminar la muestra), de forma que el tamaño sea el óptimo para la introducción de la muestra en el portamuestras del MEB y que el plano a observar no presente inclinaciones. La otra técnica de preparación consiste en embutir una porción de la muestra en sección transversal en una resina tipo epoxi y posteriormente pulirla con abrasivo de tamaño de grano progresivamente más fino hasta finalizar con diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.3. Difracción de rayos X

La identificación de estructuras cristalinas de las membranas sintetizadas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo, usando un difractómetro modelo D8 Advance Theta-Theta (Bruker, Alemania).

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas suministradas por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) para fases cristalinas puras. Los difractogramas muestran una serie de picos que indican, simultáneamente, el ángulo de difracción (posición de los picos) y la intensidad de la difracción (área de los picos) [149]. La identificación de la muestra se realiza de acuerdo al método Hanawalt que se basa en seleccionar las tres líneas más intensas, así como la intensidad relativa de éstas y compararlas con las reflexiones relativas de sustancias puras. La búsqueda finaliza cuando quedan asignadas a fases cristalinas todos los picos del difractograma con una intensidad relativa mayor al 10% [150].

### 3.3.4. Densidad aparente, absorción de agua, porosidad abierta y contracción lineal

La compacidad es una de las propiedades más importantes de la pieza moldeada en relación al procesado cerámico, ya que determina su comportamiento en las diferentes etapas del proceso y ejerce una marcada influencia, tanto sobre las propiedades de la pieza cruda, como del producto cocido (absorción de agua, resistencia mecánica, etc.). La compacidad es la relación entre el volumen ocupado por el sólido y el volumen del producto moldeado; debido a la complejidad que supone la determinación de la compacidad, se emplea como parámetro de control la densidad aparente, más fácilmente medible. La densidad aparente se define como el cociente entre la masa de la pieza y su volumen, y puede relacionarse con la compacidad mediante la densidad real del sólido [105].

#### 3.3.4.1. Densidad aparente

La densidad aparente, tanto en seco como en cocido, se determinó mediante el método de inmersión en mercurio. Este método consiste en pesar la pieza y calcular su volumen basándose en el principio de Arquímedes, es decir, determinar el peso del volumen de líquido desalojado por la probeta. El uso de mercurio se debe a que no moja los materiales cerámicos (impermeables al líquido) y tampoco interacciona con estos materiales. La densidad aparente,  $\rho_{ap}$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\rho_{ap} = \frac{M_S}{M_L} \cdot \rho_{Hg} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde  $M_S$  es la masa de la pieza,  $M_L$  es la masa del mercurio desalojado por la pieza y  $\rho_{Hg}$  es la densidad del mercurio ( $13,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ). La mayor ventaja de este método reside en su sencillez, rapidez y elevada precisión, junto al hecho de ser un método no destructivo, lo que permite realizar otro tipo de ensayos sobre las mismas piezas. Su mayor inconveniente es la elevada toxicidad del mercurio, que requiere unas condiciones de trabajo adecuadas [105].

#### 3.3.4.2. Absorción de agua

La absorción de agua de un material cerámico, AA (%), es un parámetro utilizado para medir su porosidad abierta y se define como la ganancia de peso, expresada en tanto por cien, que experimentan las piezas al introducirlas en agua en ebullición durante un periodo de tiempo determinado (2 horas):

$$AA = \frac{M_a}{M_S} \cdot 100 \quad \text{Ec. 11}$$

Donde  $M_a$  es el agua absorbida y  $M_S$  es la masa de sólido [105,151].

#### 3.3.4.3. Porosidad abierta

La absorción de agua y la porosidad abierta,  $\varepsilon_a$  (%), se pueden relacionar mediante la Ec. 12:

$$\varepsilon_a = \frac{M_a \cdot \rho_{ap}}{M_S \cdot \rho_{H_2O}} \cdot 100 = AA \cdot \rho_{ap} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $\rho_{H_2O}$  es la densidad del agua ( $0,997 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ) [105].

#### 3.3.4.4. Contracción lineal

El comportamiento del material durante la cocción se evalúa mediante la contracción lineal, CL (%), que se define como:

$$CL = \frac{L_I - L_F}{L_I} \cdot 100 \quad \text{Ec. 13}$$

Donde  $L_I$  es la longitud inicial de la pieza cruda y  $L_F$  la longitud final [105].

#### 3.3.5. Resistencia mecánica en cocido

La resistencia mecánica de las membranas cocidas se determinó mediante el ensayo de flexión por tres puntos de apoyo con una máquina de ensayos mecánicos modelo 4507 (Instron, USA). Para ello, se moldearon probetas prismáticas de 80-100 mm de longitud, 20 mm de anchura y 7-10 mm de espesor por el método de conformado seleccionado y se sinterizaron en el ciclo previamente seleccionado como adecuado para la composición investigada (sección 3.2.3.).

El dispositivo de flexión mediante tres puntos de apoyo consta de dos bordes de apoyo inferiores (soportes) por lo general cilíndricos, sobre los que se sitúa la probeta, y un apoyo superior, también cilíndrico, mediante el cual se aplica la carga. La resistencia mecánica a la tracción de una pieza sometida a un ensayo de flexión por tres puntos de apoyo viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot e^2} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde  $\sigma$  es la resistencia mecánica en cocido ( $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $F_{max}$  es la fuerza máxima antes de la rotura o carga de rotura ( $\text{kgf}$ ),  $L$  es la distancia entre apoyos (cm),  $b$  es la anchura de la probeta (cm) y  $e$  es el espesor de la probeta (cm) [152].

Los ensayos se realizaron a una velocidad de deformación constante de  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , empleándose 10 piezas de cada una de las composiciones analizadas, promediando los resultados obtenidos.

#### 3.3.6. Distribución de tamaño de poros

El diámetro de poro ( $d_p$ ) es una de las propiedades más importantes para caracterizar una membrana porosa. No obstante, aunque las membranas porosas se caracterizan por un valor de diámetro de poro, la mayoría de las membranas contienen un intervalo de tamaños de poro, por lo que se debe hablar de una distribución de tamaño de poro en lugar de un valor único de tamaño de poro.

La distribución de tamaño de poro se determinó con un porosímetro de intrusión de mercurio, modelo AutoPore IV 9500 (Micromeritics Instruments Co, USA).



**Figura 22. Porosímetro de mercurio, modelo AutoPore IV 9500.**

Esta técnica se basa en la medida del volumen de intrusión de un líquido que no moja la muestra al aplicar valores de presión crecientes; a continuación, mediante la ecuación de Washburn (Ec. 15), se obtiene un gráfico representativo del volumen de poros acumulado frente al tamaño de poro.

$$d_p = \frac{-4\gamma \cdot \cos\theta}{\Delta P} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde  $\Delta P$  es la diferencia de presiones,  $d_p$  es el diámetro del poro,  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido [145,153]. El uso de la ecuación de Washburn asume que los poros son cilindros de diferentes diámetros [146].

El líquido empleado en la determinación de la distribución de tamaño de poro es mercurio, ya que no moja la mayoría de las sustancias, lo que impide que penetre en los poros del sólido por capilaridad. Para que esto ocurra, se debe aplicar una presión inversamente proporcional al tamaño de los poros. El mercurio líquido tiene una elevada tensión superficial ( $0,485 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) y un ángulo de contacto con la mayoría de los sólidos dentro de un intervalo comprendido entre  $112^\circ$  y  $142^\circ$  [146].

Las distribuciones obtenidas se han ajustado y se han calculado los diámetros característicos  $d_{16}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{84}$  (que corresponden a los diámetros sobre los que se encuentran respectivamente el 16, 50 y 84% del volumen total de poros). Además, también se ha calculado el volumen total de poros y la porosidad abierta de las muestras analizadas (que está relacionada pero no es coincidente con la mensurada por absorción de agua).

### 3.3.7. Punto de burbuja

El método de punto de burbuja permite la caracterización de los poros que intervienen en la permeación y se usa para medir poros de tamaño superior a 50 nm. La metodología consiste en llenar la estructura porosa con un líquido que moje el material y medir la presión de aire necesaria para desplazar el líquido por el interior de los poros. La presión mínima necesaria para obtener la primera burbuja de aire corresponde al poro de mayor tamaño de la membrana, y se conoce como el punto de burbuja. La relación entre la presión y el tamaño de poro viene determinada por la ecuación de Washburn (Ec. 15) [154–156]. El cálculo del diámetro del poro se realiza suponiendo que los poros son cilíndricos y que el ángulo de contacto es  $0^\circ$  (y  $\cos \theta=1$ ). Para determinar el diámetro medio de poro de la membrana, debe haberse determinado previamente la curva de flujo de aire a diferentes presiones; el diámetro medio ( $d_{50}$ ) se calcula a partir de la presión en la que intersectan la línea que representa el 50% del flujo de aire a través de la membrana seca frente a la presión con la curva obtenida para la membrana llena de líquido (Figura 23). Los tamaños de poro correspondientes al 16% y 84% del flujo de aire a través de la membrana seca (denominados  $d_{16}$  and  $d_{84}$ ) se calculan de igual forma, y dan una idea de la desviación estándar de la distribución de tamaño de poros [2,5].

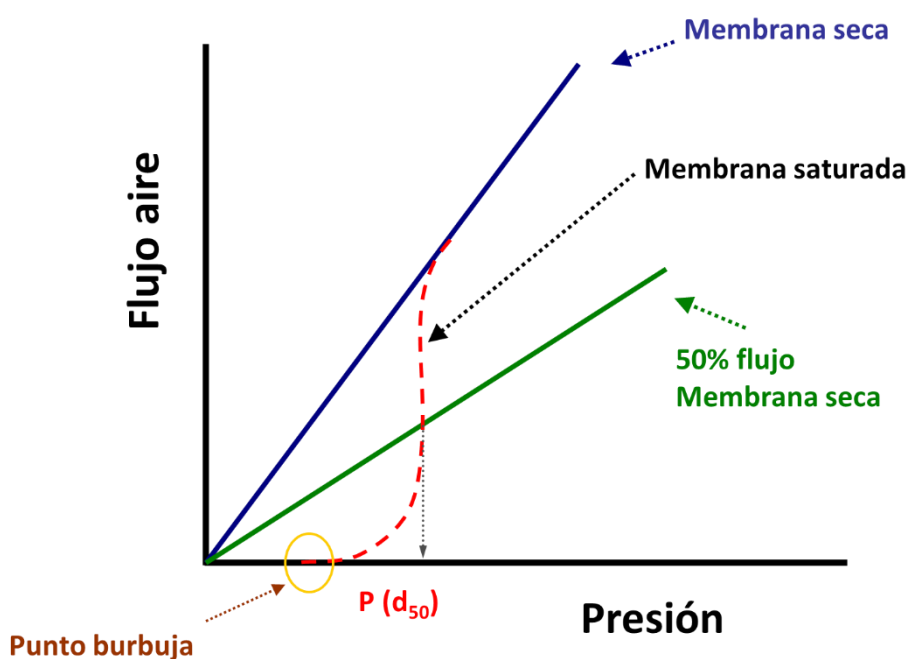


Figura 23. Representación de la variación de flujo de aire frente a la presión para el cálculo del punto de burbuja.

Para realizar la medida del tamaño de poro de las membranas mediante el método del punto de burbuja deben realizarse dos ensayos de medidas de flujo de aire. El primero se realiza con la membrana seca, midiendo el flujo de aire que atraviesa la membrana en función de la presión. El segundo ensayo se realiza de igual forma, pero la red porosa de la membrana se ha rellenado previamente de un líquido (en el presente trabajo se ha empleado agua,  $\gamma=72,3 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ). La Figura 24 muestra un esquema del equipo empleado para la realización de este ensayo.

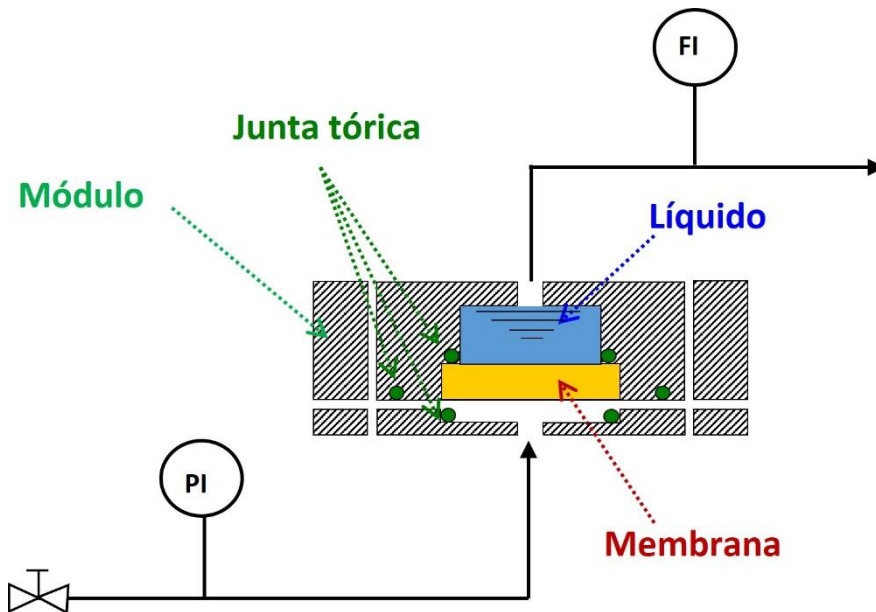


Figura 24. Esquema del equipo para la medida experimental del punto de burbuja.

### 3.3.8. Propiedades fluidodinámicas

#### 3.3.8.1. Permeabilidad al agua

La funcionalidad de las membranas cerámicas se evalúa mediante su permeabilidad al agua, y es el parámetro más empleado en la caracterización de membranas cerámicas. El flujo viscoso de un fluido newtoniano a través de un medio poroso se describe mediante la ley de Darcy, que relaciona el coeficiente de permeabilidad al agua,  $K_p$  ( $m^2$ ), con la pendiente de la línea recta obtenida al representar el flujo volumétrico frente al gradiente de presiones:

$$K_p = \frac{b \cdot \mu \cdot e}{S_0} \quad \text{Ec. 16}$$

donde  $\mu$  es la viscosidad del agua ( $0,001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $20^\circ\text{C}$  y  $1\text{atm}$ ),  $e$  el espesor de la membrana,  $b$  el valor de la pendiente y  $S_0$  la superficie específica [5]. La permeabilidad al agua se puede expresar mediante el coeficiente de permeabilidad ( $K_p$ ,  $m^2$ ) o mediante la pendiente de la recta obtenida al representar el flujo de agua frente a la presión aplicada, por unidad de área de la membrana ( $P_e$ ,  $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ), que es la magnitud más empleada comercialmente.

La permeabilidad al agua se determinó a temperatura ambiente mediante diferentes permeámetros, equipos en los cuales se varía la presión aplicada sobre la membrana, determinándose el caudal volumétrico que fluye a su través en un tiempo determinado. En función de la permeabilidad de las membranas analizadas y la disponibilidad de los equipos, se emplearon diferentes permeámetros de líquidos:

- Permeámetro automático modelo LEP101-A (PMI, USA): permeámetro automático de baja presión, en el cual la presión se varía automáticamente entre 0 y 0,34 bares, determinando el caudal volumétrico a cada presión de forma automática (Figura 25). Este permeámetro se utilizó con los soportes que presentaron elevada permeabilidad.



Figura 25. Permeámetro automático modelo LEP101-A.

- Permeámetro manual, específicamente diseñado para muestras en forma de discos. La presión aplicada a la membrana varía entre 0 y 6 bares. La Figura 26 muestra una imagen del permeámetro de agua con sus principales componentes: portamuestras (1), manómetro (2), válvula (3), conducto de entrada de alimentación (4), conducto de desaireación (5), conducto de salida del permeado (6). Este permeámetro se utilizó con las membranas que presentaron menor valor de permeabilidad al agua, y que, por tanto, requerían mayores presiones para obtener un flujo de agua mensurable.

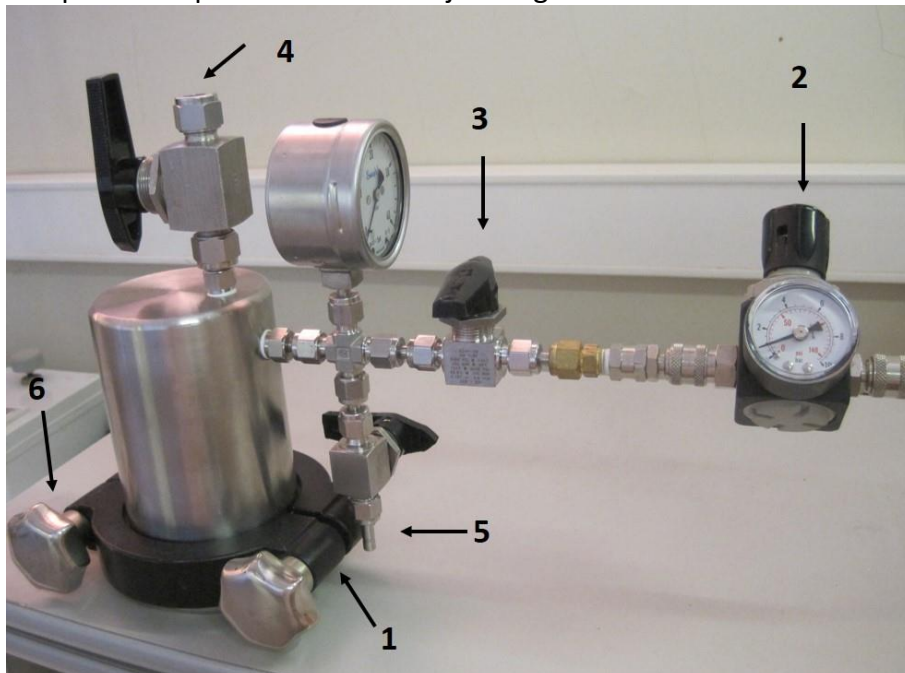


Figura 26. Permeámetro manual.



### 3.3.8.2. Permeabilidad al aire

La permeabilidad al aire se midió con el equipo utilizado para medir el punto de burbuja (apartado 3.3.7) y se calculó mediante la medida del flujo de fluido (ml·min) que tiene lugar a través de la membrana (a temperatura ambiente) al aumentar gradualmente la presión aplicada. Con el objeto de comparar los resultados obtenidos en la determinación de la permeabilidad al aire y la permeabilidad al agua, el cálculo de ambas permeabilidades se realizó de forma análoga. La permeación se determinó a partir de la pendiente de la línea recta obtenida de la representación gráfica del flujo de aire frente a la presión aplicada, por unidad de área de membrana ( $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ ).

Para tratar los datos obtenidos se consideró un régimen laminar, cuyo flujo a través de los poros cilíndricos de la membrana viene definido por la ecuación de Hagen-Poiseuille:

$$J = \frac{n \cdot \pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot L} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde J es el flujo a través de la membrana ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ),  $\Delta P$  es la presión transmembra (Pa), n es el número de poros, r el radio de poro (m),  $\mu$  la viscosidad del líquido ( $Pa \cdot s$ ) y L la longitud del poro, que se considera igual al espesor de la membrana (m). Si se pretendiera usar la Ec. 17 para un gas, el caudal volumétrico debería expresarse a la presión media, es decir,  $Q_v$  debería calcularse como si el flujo volumétrico se mediera a  $P_m$ , siendo  $P_m$  la presión media de ambos lados de la membrana, lo que es ligeramente diferente a la forma habitual de calcular la permeación de un gas a través de una membrana porosa. En condiciones de flujo laminar, el caudal volumétrico es proporcional a  $(P_1^2 - P_2^2)$ , donde  $P_1$  es la presión en el retenido y  $P_2$  la presión en el permeado. Sin embargo, al usar el flujo volumétrico medido a la presión media  $(P_1 + P_2)/2$ , se puede emplear la Ec. 17 para el cálculo de la permeabilidad a un gas, siendo  $\Delta P = P_1 - P_2$ . De este modo, puede emplearse la misma ecuación para gases y líquidos.

### 3.3.9. Estimación del factor de tortuosidad

La ecuación de Hagen-Poiseuille asume que el líquido circula a través de un haz de poros cilíndricos y paralelos, los cuales cruzan la membrana de un lado al otro (Ec. 17).

Para calcular n, la variable más difícil de determinar, se ha considerado que las membranas pueden modelarse como un haz de poros cilíndricos paralelos de diferentes diámetros. Asumiendo que existe un volumen de poro  $V_{Pd}$  para cada valor de un determinado radio de poro r,  $n(r)$  será la división entre el volumen de poros con radio r y el volumen de un solo poro:

$$n(r) = \frac{V_P(r)}{\pi \cdot r^2 \cdot L} \quad \text{Ec. 18}$$

La técnica de medida del tamaño de poro mediante intrusión de mercurio permite calcular la distribución de tamaño de poro asumiendo que todos los poros son cilindros de radio r. El resultado obtenido es la curva de volumen de poro acumulado  $V_{Pa}(r)$  por unidad de masa frente al radio de poro. Derivando esta curva, se obtiene al volumen de poro diferencial para cada radio  $V_{Pd}(r)$ :

$$V_{P_a}(r) = \int_{r_d}^r V_{P_d}(r) dr \quad \text{Ec. 19} \quad \rightarrow \quad V_{P_d}(r) = \frac{dV_{P_a}(r)}{dr} \quad \text{Ec. 20}$$

Por otro lado, la determinación del tamaño de poro mediante el método de intrusión de mercurio proporciona pares de valores  $[r, V_{Pa}]$ , que no pueden ajustarse fácilmente a una determinada función; sin embargo, si se toman bloques de 3 puntos, pueden ajustarse a una parábola (misma técnica que el método de integración de Simpson) y pueden definirse las curvas acumulada y diferencial, cuyas constantes dependen de los valores experimentales usados para calcularlas.

$$V_{P_a}(r) = ar^2 + br + c \quad \text{Ec. 21} \quad \rightarrow \quad V_{P_d}(r) = 2ar + b \quad \text{Ec. 22}$$

Introduciendo la Ec. 22 en la Ec. 18, se obtiene:

$$n(r) = \frac{2ar + b}{\pi \cdot r^2 \cdot L} \quad \text{Ec. 23}$$

Reemplazando la estimación de  $n(r)$  (Ec. 23) en la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ec. 17) e integrando la expresión resultante, se obtiene una ecuación para calcular el flujo a través de la membrana (J):

$$J = \frac{\Delta P}{8 \cdot \mu \cdot L^2} \cdot \sum_{i=1}^m \left[ \frac{a_i}{2} (r_{i_{max}}^4 - r_{i_{min}}^4) + \frac{b_i}{3} (r_{i_{max}}^3 - r_{i_{min}}^3) \right] \quad \text{Ec. 24}$$

Debido a que los poros no son ni cilíndricos ni rectos y que poseen una determinada tortuosidad, la longitud de poro se define como el producto del espesor de la membrana ( $L_m$ ) y la tortuosidad:

$$J = \frac{\Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \tau^2 \cdot L_m^2} \cdot \sum_{i=1}^m \left[ \frac{a_i}{2} (r_{i_{max}}^4 - r_{i_{min}}^4) + \frac{b_i}{3} (r_{i_{max}}^3 - r_{i_{min}}^3) \right] \quad \text{Ec. 25}$$

De este modo, en la Ec. 25, todas las variables son conocidas y constantes (cst), exceptuando la tortuosidad:

$$J = \frac{cst}{\tau^2} \cdot \Delta P \quad \text{Ec. 26}$$

Por otro lado, el ensayo de permeabilidad al agua permite calcular una constante (la pendiente de la línea recta obtenida, slp) que relaciona el flujo de agua con la pérdida de presión:

$$J = slp \cdot \Delta P \quad \text{Ec. 27}$$

Consecuentemente, la tortuosidad puede calcularse mediante la constante (cst) y la pendiente (slp):

$$\tau = \sqrt{\frac{cst}{slp}} \quad \text{Ec. 28}$$

En conclusión, utilizando la ecuación de Hagen-Poiseuille y los datos obtenidos en la medida de la distribución de tamaño de poros (apartado 3.3.6), se ha aplicado un modelo sencillo para el cálculo de la tortuosidad [157,158], según la siguiente ecuación:

$$\tau = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \left[ \frac{a_i}{2} (r_{i_{max}}^4 - r_{i_{min}}^4) + \frac{b_i}{3} (r_{i_{max}}^3 - r_{i_{min}}^3) \right]}{8 \cdot \mu \cdot e^2 \cdot slp}} \quad \text{Ec. 29}$$

Donde  $a_i$  y  $b_i$  son constantes calculadas a cada intervalo  $i$  de la distribución de tamaño de poros,  $r_{i_{max}}$  y  $r_{i_{min}}$  representan el radio de poro máximo y mínimo de cada intervalo y  $slp$  es la pendiente de la línea recta obtenida en el ensayo de permeabilidad al agua.



## 4. ARTICULO 1



## Artículo 1: Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes

M-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez

Journal of the European Ceramic Society, 35 (2015) 3681-3691

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010>

### Resumen:

En este trabajo se ha analizado la influencia del método de conformado (prensado y extrusión, utilizados habitualmente en la fabricación de membranas cerámicas) en las propiedades y microestructura de soportes cerámicos de bajo coste utilizados en la obtención de membranas de microfiltración. Para ello, se han estudiado varios soportes cerámicos de igual composición y obtenidos mediante ambos métodos de conformado.

Los soportes extrudidos presentan menor porosidad y tamaño de poro que los obtenidos por prensado. Además, al aumentar el contenido en arcilla de la composición de partida, esta tendencia se hace más visible. Sin embargo, esta diferencia se minimiza cuando se añade almidón a la composición inicial. La resistencia mecánica presenta una disminución exponencial con la porosidad, que, a su vez, está influenciada por la composición inicial y el método de conformado.

La permeabilidad al agua de los soportes muestra una gran influencia del tamaño medio de poro. Los soportes obtenidos con la composición que contiene mayor contenido en arcilla presentan las menores permeabilidades, mientras que aquellos obtenidos a partir de la composición que contiene almidón presentan los mayores valores. Finalmente, se ha desarrollado un modelo derivado de la ecuación de Hagen-Poiseuille que permite calcular los valores de tortuosidad.





## **Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes**

M-M. Lorente-Ayza <sup>a</sup> \*, S. Mestre <sup>a</sup>, M. Menéndez <sup>b</sup>, E. Sánchez <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

<sup>b</sup> Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón. Universidad de Zaragoza (Spain)

\*Corresponding Author

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010>

### **Abstract**

A comparison has been made between ceramic supports for microfiltration membranes of the same composition obtained by pressing and by extrusion in terms of microstructure and properties.

The extruded supports displayed lower porosity and smaller pore size than pressed supports. The higher the clay content in the starting composition, the clearer this tendency became. In contrast, the difference tended to disappear when starch was added to the initial composition. The mechanical strength values followed a decreasing exponential variation with porosity, which was influenced by the starting composition and the shaping method.

Water permeability reflected the strong effect of the mean pore size. The supports synthesised from the composition with the higher clay content showed the lowest permeability, while those obtained from the composition including starch showed the highest value. A model derived from the Hagen-Poiseuille equation enabled the tortuosity values to be calculated.

**Keywords:** *membrane; shaping; porosity; permeability; tortuosity.*

### **1. Introduction**

Ceramic membranes offer unique advantages due to their good properties, such as mechanical strength, thermal stability and resistance to harsh chemical conditions (pH extremes, oxidizing agents...). However, their high cost has traditionally limited their use in cost sensitive processes such as environmentally related applications [1-3].

The composition of ceramic membranes in industry is usually based on alumina, zirconia, titania or a combination of these oxides. In particular, a substantial number of papers have been published concerning membranes fabricated using  $\alpha$ -alumina. If ceramic membranes of low cost and acceptable performance were available, they could be used in a larger number of processes such as tertiary water treatment, membrane bioreactors, separation and purification operations, etc. For this reason, significant

efforts have been made in recent years in membrane technology to develop new porous ceramic materials based on locally available low cost raw materials such as clay, kaolin, zeolite, bauxite, diatomite, andalusite, etc., [4-14]. These materials are available in abundance and require sintering temperatures that are significantly lower than those needed for metal oxide-based materials. As recognised in the literature, a dramatic cost reduction in ceramic manufacturing can be expected by replacing the more expensive raw materials by these minerals in ceramic membranes [15]. Thus, replacing alumina by kaolin can reduce the raw material costs by a factor of up to 100. Significant economic reductions can also be gained by decreasing the sintering temperature for alumina-based compositions from 1600 °C to the common sintering temperature of 1200 °C for whiteware ceramics. Therefore, the development of mineral-based ceramic membranes could lead to a new technological revolution that would add great economic value to natural minerals that are widely available all over the world as well as to ceramic manufacturing companies that process these raw materials.

Mullite-based ceramic membranes represent one of the best alternatives to  $\alpha$ -alumina due to their outstanding properties such as low thermal conductivity and expansion, excellent creep resistance and considerable thermal, chemical and mechanical stability. To produce the required amount of mullite phase, clayey minerals must necessarily be included in the starting composition. As a consequence, research into the use of clays and kaolin as membrane materials has attracted much attention in recent years [4,9,15-25]. Moreover, these macroporous membranes have been applied for various separation applications, such as separation of salt, dye, heavy metals, oil emulsion and proteins [18-24,26,27]. However, these prepared clayey membranes have shown some shortcomings: low porosity, small pore size, low strength or large shrinkage resulting from the fact that clay can be easily sintered from the action of various existing impurities [28,29]. A common strategy to augment porosity and pore size involves the use of organic pore formers such as starch derivatives [4,23,31-33]. On the other hand, the addition of minerals supplying alkaline-earth metals (mainly Mg and Ca) to the starting composition, such as wollastonite, calcite or dolomite, can contribute to a reduction in the sintering temperature and soaking time as well as to an increase in the strength of the ceramic membrane. Besides, alkaline-earth carbonates (calcite and dolomite) have also been used as pore formers. Nevertheless, the decomposition of calcium or calcium-magnesium carbonates can produce a two-fold effect since at low temperatures (<1000 °C) large pores are formed which turn into smaller ones at higher temperatures (>1300 °C) as a consequence of the liquid phase sintering mechanism [33-35]. Recently, Harabi et al demonstrated that adding calcium carbonate to a kaolin-based ceramic composition allows mullite-based ceramics to be obtained without the undesirable cristobalite phase [15,36].

The starting composition is the main factor that defines the sintering profile as well as the membrane microstructure and cost. However, the method of membrane fabrication decides the final product geometry. Ceramic membranes are currently available in different configurations. There are two distinct groups: flat disc- and tubular-shaped, and the latter clearly dominates the field [4,14,15,36,37]. Other more complicated configurations such as multichannel monoliths (honeycomb) and hollow-fibre modules can be considered as tubular variations. Most membranes (commercial and homemade)

are fabricated by powder pressing and mainly by paste processing (extrusion) because this last method is much more suitable for tubular and multichannel configurations. Although previous research on ceramic membranes has indiscriminately used powder pressing and extrusion as well as other colloidal processing methods to form ceramic membranes [25], no previous publications have been found in which the influence of the shaping method for a given (low cost) ceramic membrane has been examined. This is because in many cases the ceramic compositions in terms of the nature and quantity of raw materials and additives must be adapted to a specific shaping method, as recently reported [15,25]. However, the strong impact of the ceramic forming on the microstructure and consequently on the final product properties and performance is widely accepted in other ceramic manufacturing processes [38-40].

Given the background described above, this work addresses the development of low cost ceramic supports for membranes based on raw materials typically used in the ceramic industry, such as clay and calcium carbonate (an inorganic pore former) together with starch as an organic pore former. The supports for membranes have been formed by pressing and extrusion. The main objective of the work is to compare the microstructure and properties of the ceramic supports obtained by using these two shaping methods with the same low cost ceramic compositions, in order to relate the starting composition and the shaping method with the support microstructure and properties. In addition, a tentative simple model to calculate the tortuosity has been proposed.

## **2. Experimental**

### ***2.1. Raw materials and support synthesis***

Three inorganic raw materials were used to prepare low cost ceramic supports for membranes: a Spanish clay mixture, calcite (OMYACARB 5-BE, Omya AG, Spain) and chamotte taken from fired tile scraps. All these raw materials are used in the tile manufacturing industry in Spain. The raw materials were dry milled in a ball mill until practically no particles over 60  $\mu\text{m}$  mesh were left. Finally, potato starch (Roquette Freres S.A., France) was used in some of the compositions as an organic pore former. Table 1 shows the chemical and mineralogical composition of these materials. Figure 1 describes the particle size distribution of the three ground inorganic materials obtained with a laser diffraction particle size analyser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd. UK). The mean particle size of the starch was 46  $\mu\text{m}$ .

Table 1. Chemical and mineralogical compositions of the raw materials used (wt %).

	Clay	Calcite	Chamotte
SiO <sub>2</sub>	67.2	0.24	70.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.3	0.15	20.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	0.02	1.7
CaO	0.4	55.7	0.5
MgO	0.5	0.14	0.4
Na <sub>2</sub> O	0.2	-	4.3
K <sub>2</sub> O	3.0	0.01	2.0
TiO <sub>2</sub>	1.0	-	0.7
Loss on ignition	6.3	43.7	-
Mineralogical composition	Kaolinite, Quartz; Albite, Microcline (potassic feldspar) Muscovite, Hematite	Calcite	Quartz, Albite, Microcline, Hematite

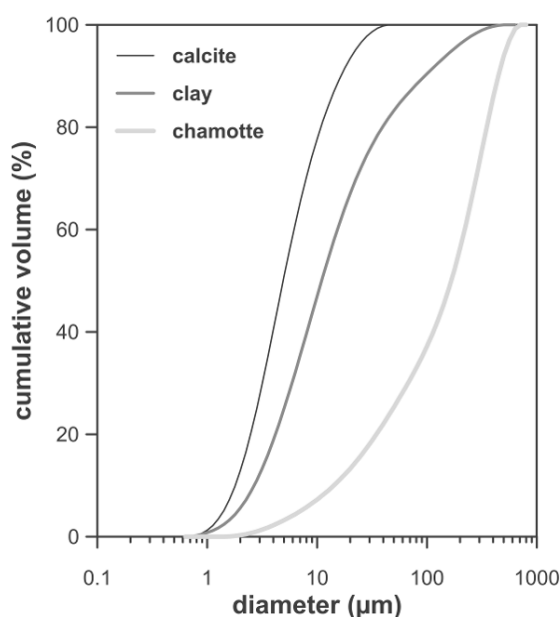


Figure 1. Particle size distribution of the inorganic raw materials used in this work after dry ball milling.

From these materials, three compositions were formulated as shown in table 2. Composition 1 was the reference mixture (standard composition), since it was made up of clay (mullite precursor), calcite (inorganic pore former) and chamotte as a filler. From this standard composition two other mixtures were developed. Composition 2 had a higher percentage of clay and a total absence of chamotte in order to increase the amount of colloidal particles, and thus a low permeability support for membrane could be expected. In contrast, in composition 3 lower percentages of clay as well as a given amount of starch were used in order to obtain a highly permeable membrane.

*Table 2. Ceramic membrane compositions prepared in this work (wt %).*

Ref.	Clay	Calcite	Chamotte	Potato starch
1	60	20	20	-
2	85	15	-	-
3	40	20	20	20

Ceramic supports from compositions 1, 2 and 3 were formed by powder dry pressing and plastic extrusion following the procedure depicted in figure 2. The ceramic supports were discs of 50 mm diameter and 7-10 mm thickness (7 mm for pressed pieces and 10 mm for extruded pieces). The powder pressing took place in a laboratory unidirectional press (Model Mignon, Nannetti,S.r.l., Italy) and the extrusion in a laboratory screw extruder (Model 050C, Talleres Felipe Verdés, S.A., Spain). The final reference for the ceramic supports for membranes was related to the given composition and the shaping method. Thus compositions 1, 2 and 3 were given the serial references P1, P2 and P3 for the specimens obtained by pressing and E1, E2 and E3 for the ceramic supports formed by extrusion.

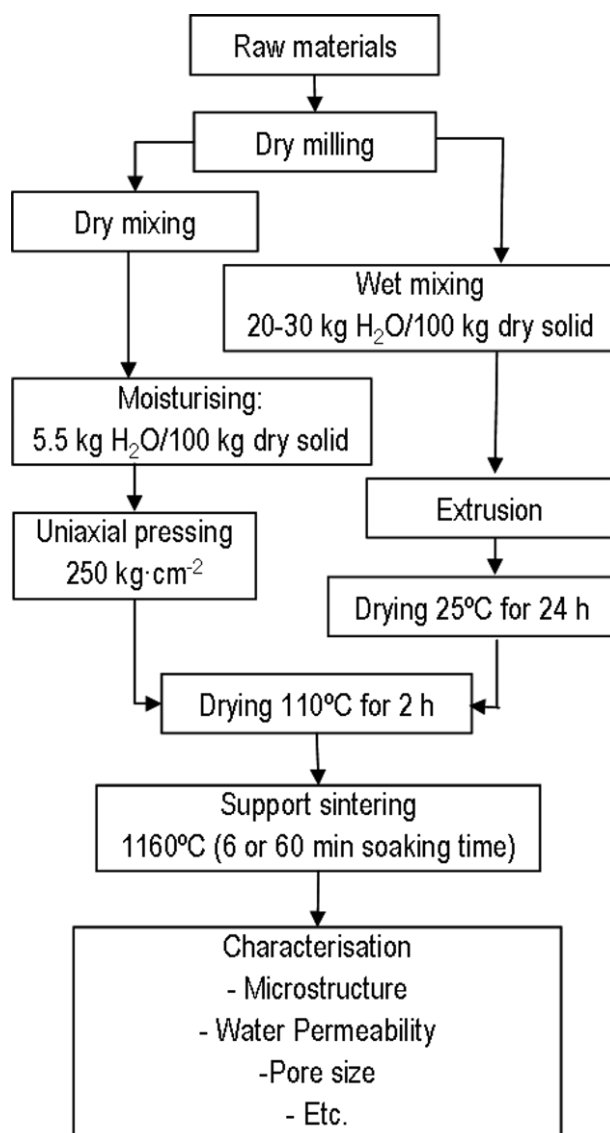


Figure 2. Procedures followed and process variables used to obtain ceramic supports for membranes by powder pressing and extrusion.

The porosity of the dry pieces of the three compositions obtained by the two shaping methods was calculated by bulk density determination (Archimedes method) and true density measurements (helium picnometer, Ultracycrometer 1000, Quantachrome Inc. USA).

Dry specimens obtained from both shaping methods and all the compositions were sintered in a laboratory electric kiln (Model Rapido, Pirometrol S.L., Spain) following different thermal cycles as shown in figure 3. The dwell time at maximum temperature (1160 °C) was in all cases 60 min except for the standard composition 1 (P1 and E1 bodies) for which a shorter dwell time of 6 min was also tested with the aim of analysing the influence of the sintering time on the support characteristics. As observed in figure 3, the main difference between the thermal treatments of the three compositions is that the compositions containing starch were heated at a much lower rate, so as to preserve

the integrity of the ceramic specimens during starch burnout. These sintering cycles were optimised after many preliminary tests.

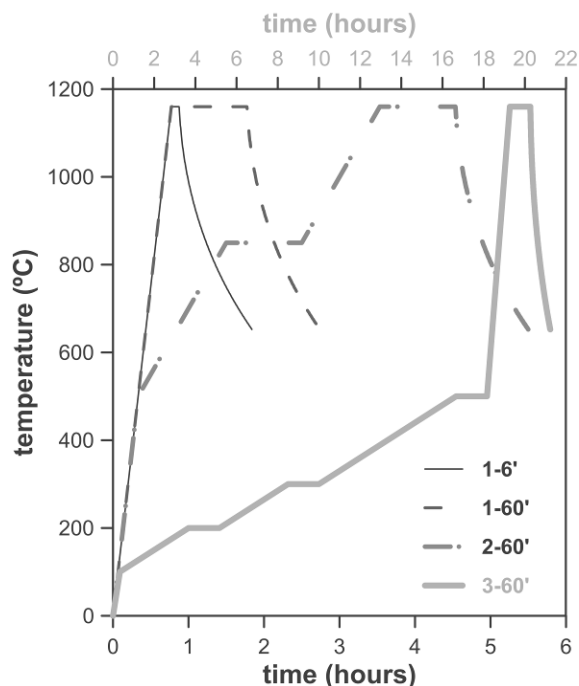


Figure 3. Thermal cycles for the different support samples of series P or E with a dwell time at maximum sintering temperature of 60 min (also 6 min for composition 1).

## 2.2. Sintered supports characterization

The mineralogical composition of the supports for membranes was determined by the XRD technique (Bruker, Theta-Theta D8 Advance, Germany). Pore size distribution was measured by mercury intrusion porosimetry (AutoPore IV 9500 Micromeritics, USA). The average pore size ( $d_{50}$ ) and open porosity (accessible to mercury intrusion) were calculated. Some sintered specimens were also examined by electron microscopy (FEG-ESEM Quanta 200F, FEI, USA) on cross-sectional surfaces of the samples. Micrographs were obtained using the back-scattered electron mode.

Mechanical strength was determined by a 3-point bending test in a universal testing machine (Model 4507, Instron, Massachusetts, USA). To carry out this test, sintered prismatic specimens with approximate dimensions of  $80 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$  were obtained. The procedures followed to obtain these specimens by pressing and extrusion were the same as those set out in figure 2. The experiments were performed at a constant strain rate of 5 mm/min. Ten test specimens were broken for each sample and the results were averaged.

The functionality of the supports for membranes was assessed in terms of water permeability measurements carried out by means of a water permeameter specifically designed for disc configuration samples. Figure 4 shows a picture of the water permeameter with its main components: membrane holder (1), pressure gauge (2), valves (3, 4), feed inlet duct (5), permeate outlet duct (6). The water pressure applied to the membrane was varied from 0 to 6 bars while the water flow through the membrane

disc was determined for a given time. From a direct application of Darcy's law, the permeability constant can be calculated according to equation 1, where  $K_p$  is the water permeability constant ( $m^2$ ),  $\mu$  is the water viscosity ( $0.001 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$  and  $1\text{atm}$ ),  $E$  is the membrane thickness (m),  $slp$  is the slope of the straight line fit based on Darcy's law ( $m^3 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ), and  $A$  is the water permeation area (area of the chamber section where the membrane is placed in  $m^2$ ).

$$K_p = \frac{slp \cdot \mu \cdot E}{A} \quad [\text{Eq. 1}]$$

If the flux values obtained are represented against the applied pressure, a straight line may be obtained and the corresponding slope calculated. The  $K_p$  value determined for the membrane under study is obtained when the slope value is included in the Darcy's law [41]. Nevertheless, the water permeability values were recalculated in ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ) units for a better comparison with commercial membrane data [42].

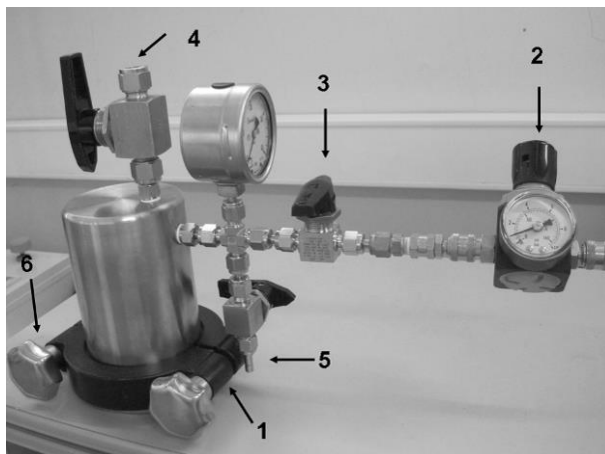


Figure 4. Water permeameter used for permeability measurements of the disc supports for membranes.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Porosity values of unfired support specimens

The porosity values of unfired bodies represent a good indicator of the feasibility of a given shaping method to form consistent ceramic specimens. This is particularly relevant in ceramic supports for membranes since both inorganic and organic raw materials may be included in the starting compositions. The unfired porosity values ( $\epsilon$ ) ranged from 28 to 31% for the P series ( $\epsilon_P$ ) and from 27 to 31% for the E series ( $\epsilon_E$ ). These values are consistent with other ceramic specimens obtained by pressing or extrusion processes [39]. For the sake of a more understandable comparison, figure 5 plots the P specimen porosity/E specimen porosity ratio for the three compositions ( $\epsilon_P/\epsilon_E$ ), together with the porosity of each series. As can be observed, the porosity values of the extruded pieces were slightly lower than those of the pressed bodies. This difference can be attributed to the plastic properties of the clay, which readily forms a paste and can be easily extruded to the desired shape with lower extrusion pressure. Nevertheless, the amount



of clay in the three compositions also facilitated the powder flow during pressure compaction. As can be observed, composition 3 shows the least difference between the extruded and pressed bodies, due to the plasticity-decreasing effect produced by the starch [31,43].

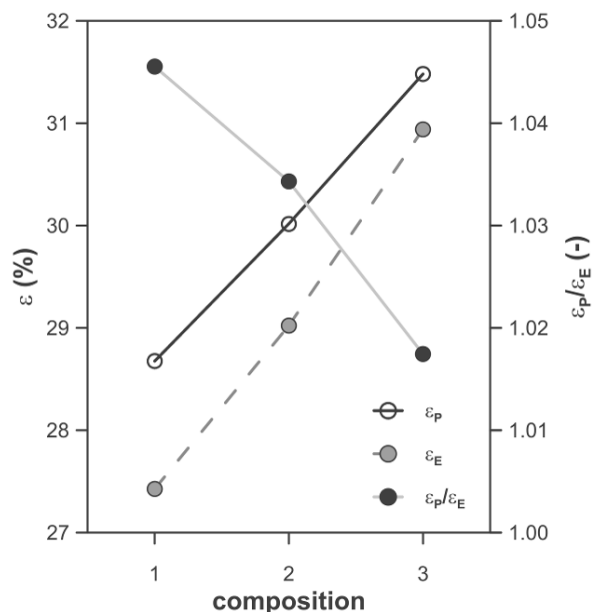


Figure 5. Values of porosity ( $\epsilon$ ) and P specimen porosity( $\epsilon_P$ )/E specimen porosity( $\epsilon_E$ ) ratio for the three studied support compositions.

### 3.2. Supports physical characterization

Figure 6 shows the XRD pattern of ceramic support samples obtained by pressing (only the most important peaks of all phases have been drawn). The major crystalline phases present in all the supports for membranes were undissolved quartz, wollastonite and anorthite, independently of the shaping method. These are the expected crystalline phases when a mixture of clay and calcium carbonate is sintered at high temperatures (>1100°C) [15,35,44]. The amount of the calcium silicate (wollastonite) and aluminosilicate (anorthite) phases mainly depends on the relative amount of aluminium, calcium and silicon oxides in the starting composition. Mullite also develops during sintering, but the amount is much lower as a consequence of the small proportion of aluminium oxide in the starting composition and the relatively low sintering temperatures. For the P1 composition, the amount of crystalline phases (estimated from the height of the peaks) seems to decrease when a longer soaking time is applied at maximum temperature, this being a consequence of the longer time available for the dissolution of the crystals in the liquid phase. This explanation is confirmed by the decrease in the quartz signal when the sintering time was increased.

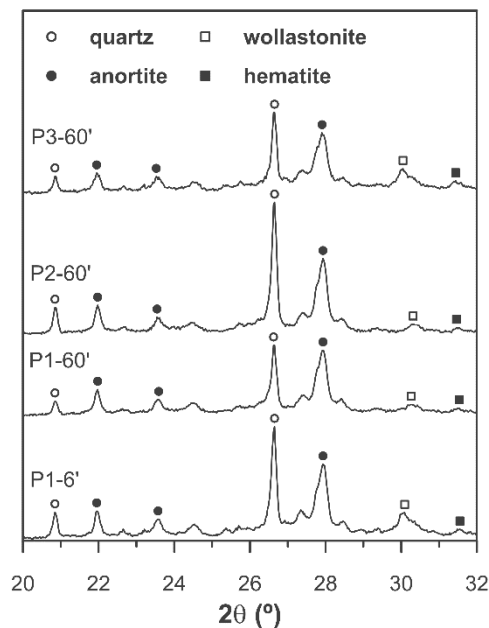


Figure 6. XRD patterns of ceramic support samples obtained by pressing (P1, P2, P3 series). Support P1 patterns are shown for the two dwell times (6 and 60 min) at maximum temperature.

Pore size distributions of the two series of samples are shown in figure 7a (P samples) and 7b (E samples). As expected, the P1 and E1 pieces sintered at the two dwell times at the maximum sintering temperature display lower porosity and coarser pore sizes when sintered at a longer soaking time. These effects are a consequence of the sintering process, which takes place in the presence of the liquid phase provided by the alkaline and alkaline-earth oxide content in the starting raw materials. In addition, as extensively reported in the literature, the addition of starch substantially increases the porosity and shift pore size distribution of the sintered supports for membranes to coarser pore size due to the burnout of the starch during the firing process, regardless of the forming process (pressing or extrusion) [22,31,45-49]. Finally, it was also observed that increasing the amount of clay in the composition (P2 and E2 against P1 and E1, respectively) drastically decreased the pore size (curves shift to the left) as a consequence of the higher amount of colloidal particles provided by the clay. Again, this occurred for both forming processes.

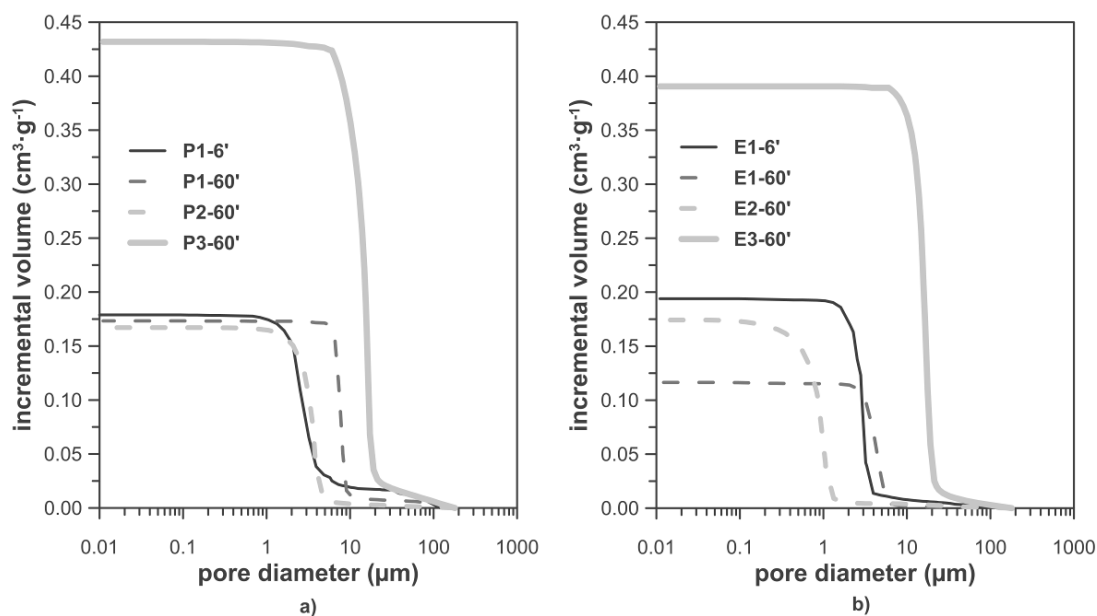


Figure 7. Pore size distribution curves obtained by mercury pore sizing for a) pressed supports (P series) and b) extruded supports (E series). Note that the P1 and E1 specimens were sintered at two dwell times (6 and 60 min).

To better understand the comparison between the microstructures of the P and E specimens, two new ratios were calculated: i) mean pore size ( $d_{50}$ ) of P pieces/mean pore size ( $d_{50}$ ) of E pieces and ii) open porosity (accessible to mercury) of P pieces/open porosity of E pieces. Figure 8 plots the values of these two ratios for the two series of bodies sintered at 60 min dwell time. The supports for membranes obtained by extrusion displayed smaller pore sizes than those of the samples sintered from pressed bodies (the pore size distribution curves of the E bodies in figure 7 are shifted to the left). This result was particularly noticeable in composition 2, formulated with the highest amount of clay. As explained below, the different microstructures obtained by pressing or extruding ceramics could explain this fact [38,39]. However, this difference tended to decrease (the pore size distribution curves of the P3 and E3 bodies almost coincide) when starch was added to the initial compositions, as a consequence of the drastic change in microstructure developed by the starch burnout [22,25,31,45-48]. With regard to open porosity, no significant differences associated with the shaping process were found. These findings confirm that i) the forming process of clayey compositions strongly affects the sintered piece microstructure and ii) this effect is to a large extent compensated by the addition of the organic pore former.

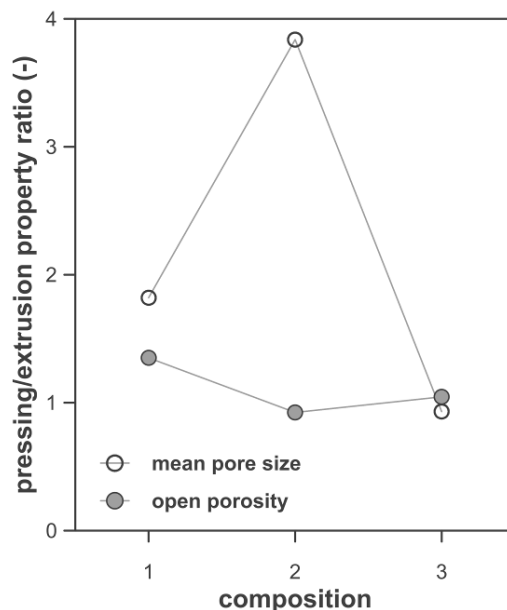


Figure 8. Values of the ratios: i) mean pore size ( $d_{50}$ ) of P pieces/mean pore size ( $d_{50}$ ) of E pieces and ii) open porosity of P pieces/open porosity of E pieces for the two series of bodies sintered at 60 min dwell time.

Micrographs of polished sections of P and E series samples are shown in figure 9. These pictures confirm many of the findings set out above concerning the pore size distribution of the supports for membranes. The increase in soaking time for both pressing (P1) and extruding (E1) supports from 6 min to 60 min gives rise to an evolution of the sintering process in terms of porosity reduction and above all of pore size coarsening. However, the most significant aspect revealed by the micrographs relates to composition 2, i.e. the sample with the highest clay content. As can be observed, the microstructure of the E2 specimen is clearly different from that of the P2 sample. The E2 microstructure is characterised by an orientated pore distribution, which follows a helical profile as a consequence of the movement of the colloidal clay particles travelling through the extruder auger. In addition, despite the large amount of pores, their connectivity is scarce. This microstructure has been extensively reported in the literature for typical heavy clay products manufactured by extrusion [40,50]. It is also noticeable that the pore size of the E2 sample is much smaller than that of the P2 sample, which confirms the observation shown above. These microstructural differences are also observed with the P1 and E1 samples, which were formulated with lower amounts of clay, although the clay orientation is not so visible. In contrast, the addition of starch completely changes the microstructure of the extruded (E3) specimen, which looks much more like that of the pressed (P3) sample, confirming again the findings relating to the pore size distributions. It is noteworthy that the addition of the starch leads to increased porosity and pore size as well as enhancing pore connectivity, presumably resulting in much better support permeability. The effect of starch addition on support microstructure has been previously described in the membrane literature. Some authors have reported that starch additions higher than 10% give rise to a significant increase in the amount of interconnected pores created by starch burnout [25,31,51,53]. In summary, we can say that the effect of starch addition on the sintered microstructure of clayey compositions

manages to counteract the impaired effect (lower porosity, smaller pore size and poor pore interconnectivity) produced by the clay content, even in the case of pieces shaped by extrusion in which the clayey particles are clearly orientated.

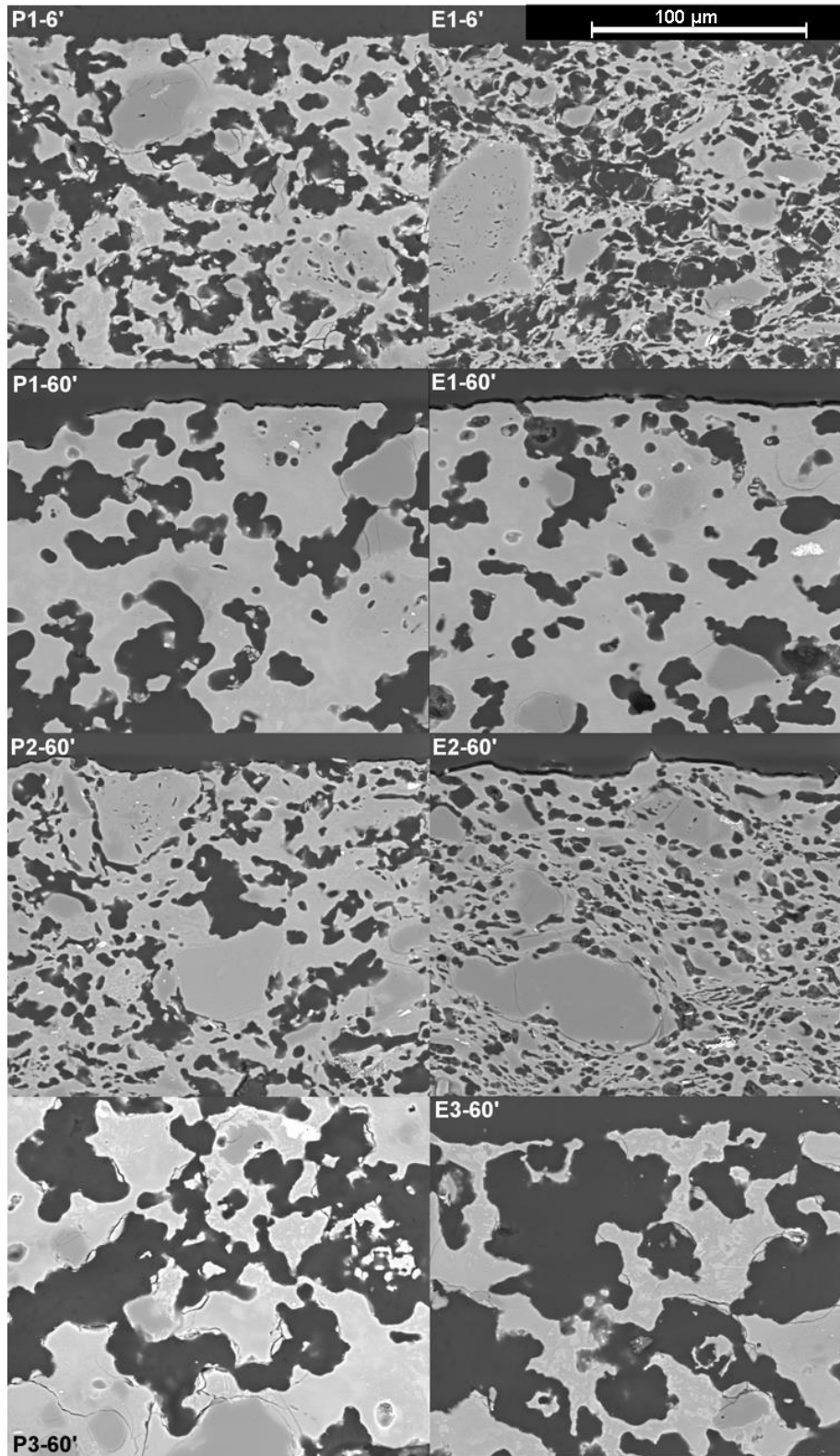


Figure 9. FEG-ESEM micrographs of pressed and extruded supports (Magnification: 1500x). Standard composition pieces (P1 and E1) are shown for the two sintering cycles tested (6 min and 60 min of dwell time at maximum sintering temperature).

The mechanical strength of the supports for membranes decreases with the increase in their porosity. This can be observed in table 3, which compares a good representation of reported works in the literature on flexural strength of supports for membranes. This comparison shows a great disparity in mechanical strength values as a consequence of the large variety in starting compositions, sintered porosities and mean pore sizes of supports. Thus, mechanical strength values in table 3 ranged from 3 to 87 MPa. Therefore, our findings (maximum flexure strength was about 40 MPa), which lie inside the reported data, can be considered sufficiently good so as to allow the elaborated supports to be applied in membrane operations. The mechanical strength showed an exponential relation with porosity (figure10) that agrees with the behaviour of other types of ceramic bodies [53-56]. The exponential trend is relatively well-defined bearing in mind that there were significant changes in the starting compositions of the raw materials as well as two different shaping methods. The findings reveal that mechanical strength is mainly related to the porosity of the support, which in turn is influenced by the starting composition, the shaping method and the soaking time.

Table 3. Comparison between flexural strength values of supports prepared in this work (at different dwell times, DW) and those reported in the literature.

Material	Sintering temperature (°C)	Phases	Porosity (%)	Mean pore size (µm)	Flexural strength (MPa)	Ref.
Clay+calcite	1150	An+G	52	1.3	25	[14]
Kaolin+45 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450	Al+Mu	44	1.3	40	[57]
Kaolin+30 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450	Al+Mu	40	0.9	56	[57]
Kaolin+60 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1550	-	55.6	1.5	66.7	[58]
Kaolin+15 wt% calcite	1250	Mu+An	48.7	3	87	[15]
Kaolin+28 wt% calcite	1150	An+G	50.5	4	28	[36]
Kaolin+20 wt% CaO	1100	An	37	8	56	[13]
Kaolin+15 wt% doloma	1200	An+Mu+C+S	41	3	41	[4]
Kaolin+quartz+calcite+sodium carbonate+boric acid+sodium metasilicate	850	Ne+Q	47.7	0.6	3	[29]
	1000	Ne+Q	36.8	0.8	8	
Kaolin+quartz+calcite	1000	Q+W+An+Mu	22	2.7	46	[59]
Kaolin+pyrophyllite+feldspar+ballclay+quartz+calcite	1000	Mu+Q+An+W	41	1.1	32	[60]



Material	Sintering temperature (°C)	Phases	Porosity (%)	Mean pore size (µm)	Flexural strength (MPa)	Ref.
P1 (clay+calcite+chamotte)	1160 (6'DW)	Q+An+W+He	29.8	3.5	32.0±1.5	Present work
P1 (clay+calcite+chamotte)	1160 (6'DW)	Q+An+W+He	29.5	7.7	32.1±1.4	
E1 (clay+calcite+chamotte)	1160(6'DW)	Q+An+W+He	30.3	2.9	32.0±1.6	
E1 (clay+calcite+chamotte)	1160 (6'DW)	Q+An+W+He	21.8	4.2	39.7±1.9	
P2 (clay+calcite)	1160	Q+An+W+He	28.1	3.5	32.0±1.5	
E2 (clay+calcite)	1160	Q+An+W+He	30.5	0.9	34.4±1.8	
P3 (clay+calcite+chamotte+starch)	1160	Q+An+W+He	51.3	14.9	11.2±0.5	
E3 (clay+calcite+chamotte+starch)	1160	Q+An+W+He	49.1	16.0	13.1±0.6	

Mullite, Mu; anorthite, An; cristoballite, C; spinel, S; alumina, Al; zirconia, Zi; nephiline, Ne; quartz, Q; wollastonite, W; hematites, He; gehlenite, G.

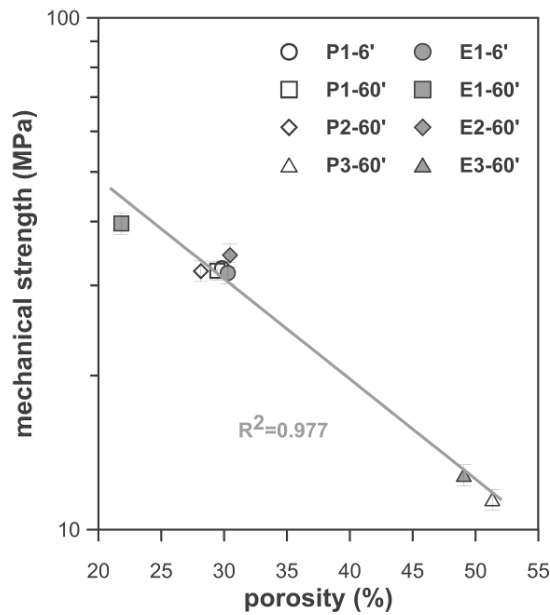


Figure 10. Mechanical strength versus open porosity for the two series of bodies sintered at 6 or 60 min dwell time. Continuous line plots the exponential fit.

### 3.3. Support functional characterization

The water permeability of all the samples (P and E series) was determined using the apparatus displayed in figure 4. Table 4 shows the water permeability values of all the sintered supports for membranes.

Table 4. Water permeability of the sintered supports.

Composition / Dwell time	Water permeability $K_p$ ( $m^2$ ) $\cdot 10^{-16}$		Water permeability $Pe$ ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ )	
	Pressed	Extruded	Pressed	Extruded
1 / 6'	1,220	123	6,200	450
1 / 60'	3,100	390	15,800	1,480
2 / 60'	710	-	3,800	-
3 / 60'	25,240	9,050	45,700	34,900

The water permeability values showed considerable variations ranging from  $123 \cdot 10^{-16}$  to  $25,240 \cdot 10^{-16} m^2$  (which corresponds to 450 to  $45,700 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ ). The lowest value was found for the extruded E2 sample, which contained the largest amount of clay. In fact, this support could not be measured in the apparatus due to its very low permeability (the lowest range of the permeameter is around  $30 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ ). The highest permeability value corresponded to the pressed sample containing starch (support P3). According to Mulder [61], the permeability values of commercial microfiltration ceramic oxide membranes are higher than  $50 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ , but other authors have reported much higher values ranging from 300 to  $50,000 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ , depending on the membrane pore size [42,59,62,63]. Hence, some of the supports

developed in this work show permeability values in the same range than those of the most permeable membranes reported by literature.

In an attempt to correlate water permeability with the microstructural features (porosity and mean pore size) of ceramic supports, the Hagen-Poiseuille relation was used (Eq.2), where  $K_p$  is the water permeability constant ( $m^2$ ),  $d$  is the pore diameter (m),  $\mu$  is the water viscosity ( $0.001 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , at  $20^\circ\text{C}$  and  $1\text{atm}$ ),  $\varepsilon_{sf}$  is the surface porosity (dimensionless) and  $\tau$  is the tortuosity factor (dimensionless).

$$K_p = \frac{\varepsilon_{sf} \cdot d^2}{32 \cdot \mu \cdot \tau} \quad [\text{Eq. 2}]$$

If the tortuosity of different supports for membranes is considered similar, and considering  $\varepsilon_{sf}$  equals the open porosity obtained in the mercury intrusion porosimetry, equation 2 predicts a linear relationship between  $K_p$  and  $(\varepsilon \cdot d^2)$  [22]. Figure 11 plots this correlation for all the samples (P and E series). For this representation, porosity and  $d_{50}$  from mercury pore sizing findings were used. It can be seen that the correlation is linear for all the samples, except for those samples with higher permeability (P3 and E3 sintered at 60 min dwell time, obtained by starch addition), which have not been included in figure 11. The permeability values confirm the previous results on microstructural features set out above using pore size distribution analysis and FEG-ESEM inspection. The fact that the P3 and E3 samples are far away from this correlation is not unexpected since these samples exhibit permeability values, which are at least one order of magnitude higher than those of the rest of the samples. Moreover, these findings confirm the effect of mean pore size on water permeability as well as the erroneous assumption of a constant tortuosity factor of the Hagen-Poiseuille equation for the different samples tested. This result is not surprising since a significant variation in the tortuosity can be expected for the samples obtained from different clay content and shaping methods. Differences in tortuosity are also suggested by the microstructural characterisation.

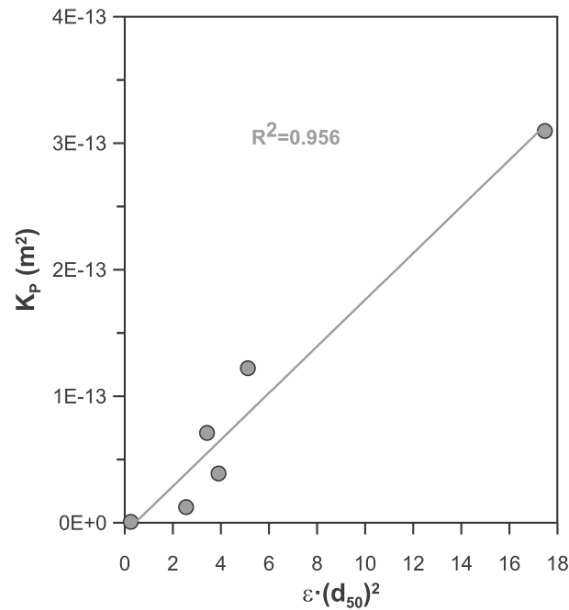


Figure 11. Plot of water permeability values ( $K_p$ ) of all the supports (P and E series) versus  $\epsilon \cdot d_{50}^2$  according to the Hagen-Poiseuille equation.

To better compare once again the extruded and pressed supports for membranes, another ratio defined as P piece permeability/E piece permeability was calculated and then plotted in figure 12, together with the individual permeability values. The differences in permeability between the pressed and extruded supports were very dependent on the composition nature, as set out above in the microstructural analysis. Hence, very clayey compositions shaped by extrusion resulted in supports for membranes with very low permeability, while the addition of starch led to highly water-permeable supports. These findings are consistent with the microstructural changes observed in figure 9.

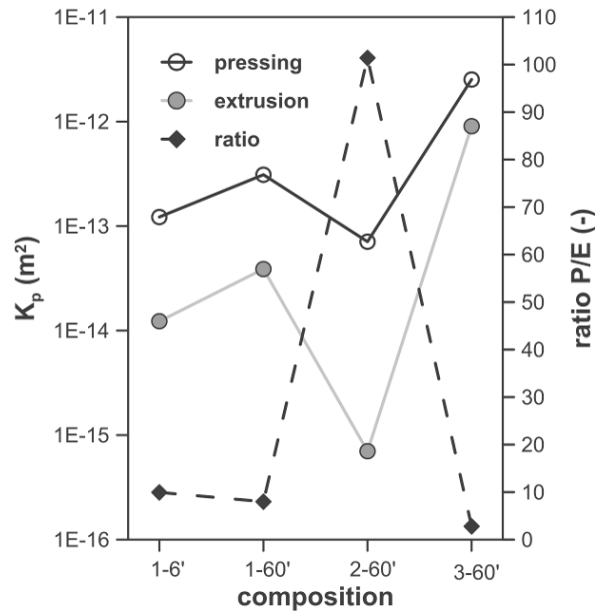


Figure 12. Values of permeabilities ( $K_p$ ) and P piece permeability/E piece permeability ratio for the two series of bodies sintered at 6 and 60 min dwell time.

### 3.4. Tortuosity estimate from a proposed model

As stated above, the Hagen-Poiseuille equation, is usually employed to predict the water permeability of membranes [64]. Nevertheless, this equation uses the tortuosity factor ( $\tau$ ) which must be estimated by theoretical equations or empirical models [65]. In this section the tortuosity factor is calculated by means of a simple model based on the Hagen-Poiseuille equation and the pore size distributions determined by mercury intrusion [66,67] (see appendix).

According to the model described in the appendix, the tortuosity can be calculated from previously collected data. Using the described model, the tortuosities of the different samples were calculated and compiled in table 5.

Table 5. Tortuosities of the sintered supports calculated by the proposed model set out in the appendix.

Composition / Dwell time	$\tau$ tortuosity factor (dimensionless)	
	Pressed	Extruded
1 / 6'	4.6	9.2
1 / 60'	2.5	2.8
2 / 60'	4.0	24.0
3 / 60'	1.5	2.4

The tortuosity values agreed well with the previous observations made by FEG-ESEM of the microstructure of the specimens, as described above. Firstly, the extruded supports showed higher tortuosity values than those of the pressed supports, as a consequence of their corresponding microstructures. Secondly, when the dwell time was increased from 6 to 60 minutes, a reduction in tortuosity was also observed for both the pressed

and the extruded supports owing to the sintering effects. Thirdly, the effect of the clay content of the starting composition on the resulting support microstructure was also confirmed from the results of composition 2 (with the highest amount of clay). The E2 body had the highest tortuosity value, due to the aforementioned orientation of clay particles during the extrusion process. Finally, when starch was added to the initial composition, the tortuosity decreased and the differences between both shaping methods were reduced, in agreement with the findings described in the previous sections.

#### **4. Conclusions**

It has been observed that, before sintering, the porosity of the extruded pieces was slightly lower than that of the pressed bodies obtained from the same low-cost composition. This difference can be attributed to the plastic properties of the clay, which readily forms a paste and can easily be extruded to the desired shape with lower extrusion pressure.

The supports shaped by extrusion displayed, after sintering, less porosity and above all smaller pore sizes than those formed by dry pressing. This result became apparent as the clay content in the starting composition increased. The specific microstructure associated with the auger extrusion process was the main reason for this difference between the extruded and pressed supports for membranes of the same composition. However, this difference tended to disappear when starch was added to the initial composition as a consequence of the drastic change in microstructure provided by the starch burnout. In addition, the mechanical strength of the supports for membranes followed a decreasing exponential variation with porosity, which in turn was influenced by the starting composition, the shaping method and soaking time.

The water permeability showed a non-linear relationship with the specimen microstructure, as represented by the Hagen-Poiseuille term ( $\varepsilon \cdot d^2$ ),  $\varepsilon$  and  $d$  being the porosity and mean pore size of the support, respectively. This variation highlights the effect of the mean pore size and the tortuosity factor on permeability. Hence, very clayey compositions shaped by extrusion resulted in low permeability supports for membranes, while the addition of starch gave rise to highly permeable supports. The permeability values agreed with those reported in the literature. Moreover, a model has been derived from the Hagen-Poiseuille equation, which allows the estimation of the tortuosity values of the supports. These calculated tortuosities are consistent with the microstructural features of the different specimens.

It is worth mentioning that the supports developed in this work will be employed in multilayer ceramic membranes for ultra and nanofiltration by developing thinner, selective layers, which will be addressed in future research.

## **Acknowledgements**

This research is based upon work supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation through the National Plan for Scientific Research, Development and Technology Innovation 2008-2011 (INNFACTO programme, project IPT-2011-1069-310000).

The authors wish to thank the personnel of FACSA (Fomento Agrícola Castellonense S.A., Castellón, Spain), especially José Guillermo Berlanga, Ernesto Santateresa and Anna Gozalbo for their helpful aid and discussion during the execution of the present work.

## **References**

- [1] Baker RW. Membrane technology and applications. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2004.
- [2] Mallada R, Menéndez M. Inorganic membranes synthesis, characterization and applications. 1st ed. Oxford: Elsevier B.V., 2008.
- [3] Burggraf AJ, Cot L. Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- [4] Bouzerara F, Harabi A, Achour S, Larbot A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. *J Eur Ceram Soc* 2006; 26:1663–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.244>
- [5] Akhtar F, Rehman Y, Bergström L. A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength. *Powder Technol* 2010; 201:253–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.04.004>
- [6] Bejjajoui R, Benhammou A, Nibou L, Tanouti B, Bonnet JP, Yaacoubi A et al. Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite. *Appl Clay Sci* 2010; 49:336–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.004>
- [7] Dong Y, Feng X, Feng X, Ding Y, Liu X, Meng G. Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash. *J Alloys Compd* 2008; 460:599–606. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.023>
- [8] Dong Y, Hampshire S, Zhou J, Lin B, Ji Z, Zhang X, Meng G. Recycling of fly ash for preparing porous mullite membrane supports with titania addition. *J Hazard Mater* 2010; 180:173–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.010>
- [9] Zhou J, Zhang X, Wang Y, Larbot A, Hu X. Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite. *J Porous Mater* 2010; 17:1–9. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-008-9258-z>
- [10] Weir M, Rutinduka E, Detellier C. Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay mineral. *J Membr Sci* 2001; 182:41–50.

- [11] Dong Y, Chen S, Zhang X, Yang J, Liu X, Meng G. Fabrication and characterization of low cost tubular mineral-based ceramic membranes for micro-filtration from natural zeolite. *J Membr Sci* 2006; 281:592–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.029>
- [12] Le Van Mao R, Rutinduka E, Detellier C, Gougay P, Hascoet V, Tavakolijan S et al. Mechanical and pore characteristics of zeolite composite membranes. *J Mater Chem* 1999; 9:783–8. <http://dx.doi.org/10.1039/a806624h>
- [13] Guechi A, Harabi A, Condoum S, Zenikheri F, Boudaira B, Bouzerara F et al. Elaboration and characterization of tubular supports for membranes filtration. *Desalination Water Treat* 2015; in press. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1021096>
- [14] Ghouil B, Harabi A, Bouzerara F, Brihi N. Elaboration and characterization of ceramic membrane supports from raw materials used in microfiltration. *Desalination Water Treat* 2015; in press. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1021098>
- [15] Harabi A, Zenikheri F, Boudaira B, Bouzerara F, Guechi A, Foughali L. A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO<sub>3</sub>. *J Eur Ceram Soc* 2014; 34:1329–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.007>
- [16] Fakhfakh S, Baklouti S. Elaboration and characterisation of low cost ceramic support membrane. *Adv Appl Ceram* 2010; 109:31–8. <http://dx.doi.org/10.1179/174367609X422234>
- [17] Anbri Y, Tijani N, Coronas J, Mateo E, Menéndez M, Bentama J. Clay plane membranes: development and characterization. *Desalination* 2008; 221:419–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.101>
- [18] Khemakhem S, Larbot A, Ben Amar R. Study of performances of ceramic microfiltration membrane from Tunisian clay applied to cuttlefish effluents treatment. *Desalination* 2006; 200:307–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.327>
- [19] Saffaj N, Persin M, Younsi SA, Albizane A, Cretin M, Larbot A. Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts. *Appl Clay Sci* 2006; 31:110–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.002>
- [20] Palacio L, Bouzerdi Y, Ouammou M, Albizane A, Bennazha J, Hernandez A et al. Ceramic membranes from Moroccan natural clay and phosphate for industrial water treatment. *Desalination* 2009; 245:501–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.014>
- [21] Sánchez E, Mestre S, Pérez-Herranz V, Reyes H, Añó E. Membrane electrochemical reactor for continuous regeneration of spent chromium plating baths. *Desalination* 2006; 200:668–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.475>
- [22] Sánchez E, Mestre S, Pérez-Herranz V, García-Gabaldón M. Síntesis de membranas cerámicas para la regeneración de baños de cromado agotados. *Bol Soc Esp Ceram Vidr* 2005; 44:409–14.



- [23] Sánchez E, Mestre S, Pérez-Herranz V, García-Gabaldón M. Ceramic membranes for continuous regeneration of spent chromium plating baths. *Key Eng Mater* 2004;264–8: 2211–4.
- [24] Abbasi M, Salahi A, Mirfendereski M, Mohammadi T, Rekabdar F, Hemmati M. Oily wastewater treatment using mullite ceramic membrane. *Desalination Water Treat* 2012; 37:21–30. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.661249>
- [25] Harabi A, Bouzerara F, Condom S. Preparation and characterization of tubular membrane supports using centrifugal casting. *Desalination Water Treat* 2009; 6:222–226. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2009.646>
- [26] García-Gabaldón M, Pérez-Herranz V, Sánchez E, Mestre S. Effect of tin concentration on the electrical properties of ceramic membranes used as separators in electrochemical reactors. *J Membr Sci* 2008; 323:213–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.039>
- [27] Nandi BK, Moparthy A, Uppaluri R, Purkait MK. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. *Chem Eng Res Des* 2010; 88:881–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2009.12.005>
- [28] Belouatek A, Benderdouche N, Addaou A, Ouagued A, Bettahar N. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. *Microporous Mesoporous Mater* 2005; 85:163–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.007>
- [29] Nandi BK, Uppaluri R, Purkait MK. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Appl Clay Sci* 2008; 42:102–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>
- [30] Sahnoun RD, Baklouti S. Characterization of flat ceramic membrane supports prepared with kaolin-phosphoric acid-starch. *Appl Clay Sci* 2013; 83–4:399–404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.015>
- [31] Yang GCC, Tsai CM. Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates. *Desalination* 2008; 233:129–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.035>
- [32] Majouli A, Tahiri S, Alami Younssi S, Loukili H, Albizane A. Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan Perlite for microfiltration process. Application to treatment of industrial wastewaters. *Ceram Int* 2012; 38:4295–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.010>
- [33] García-Ten J, Sánchez E, Amorós JL, García MC. Composiciones para la fabricación de baldosas cerámicas. Influencia de los distintos componentes sobre su comportamiento en el proceso de fabricación. *Ceram Inf* 1998; 243: 37–43.
- [34] Beltrán V, Sánchez E, García-Ten J, Ginés F. Materias primas empleadas en la fabricación de baldosas de pasta blanca en España. *Tec Ceram* 1996; 241:114–28.

- [35] Falamaki C, Naimi M, Aghaie A. Dual behavior of CaCO<sub>3</sub> as a porosifier and sintering aid in the manufacture of alumina membrane/catalyst supports. *J Eur Ceram Soc* 2004; 24:3195–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.041>
- [36] Boudaira B, Harabi A, Bouzerara F, Zenikheri F, Foughali L, Guechi A. Preparation and characterization of membrane supports for microfiltration and ultrafiltration using kaolin (DD2) and CaCO<sub>3</sub>. *Desalination Water Treat* 2015; in press. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1021998>
- [37] Benito JM, Conesa A, Rodríguez MA. Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. *Bol Soc Esp Ceram Vidr* 2004; 43:829–42.
- [38] Carretero M, Dondi M, Fabbri B, Raimondo M. The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic–chloritic clays. *Appl Clay Sci* 2002; 20:301–6.
- [39] Reed JS. *Principles of ceramics processing*, 2nd Ed. New York, 1995.
- [40] Krakowiak KJ, Lourenço PB, Ulm FJ. Multitechnique investigation of extruded clay brick microstructure. *J Am Ceram Soc* 2011; 94:3012–22. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04484.x>
- [41] Biesheuvel PM, Verweij H. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. *J Membr Sci* 1999; 156:141–52.
- [42] Pérez-Gálvez R, Guadix EM, Bergé JP, Guadix A. Operation and cleaning of ceramic membranes for the filtration of fish press liquor. *J Membr Sci* 2011; 384:142–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.019>
- [43] Chen Y, Burbidge A, Bridgwater J. Effect of carbohydrate on the rheological parameters of paste extrusion. *J Am Ceram Soc* 1997; 80:1841–50.
- [44] Harabi A, Guechi A, Condom S. Production of Supports and Filtration Membranes from Algerian Kaolin and Limestone. *Procedia Eng* 2012; 33:220–4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1197>
- [45] Almeida FA, Botelho EC, Melo FCL, Campos TMB, Thim GP. Influence of cassava starch content and sintering temperature on the alumina consolidation technique. *J Eur Ceram Soc* 2009; 29:1587–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.006>
- [46] Bazin MM, Ahmat MA, Zaidan N, Ismail AF, Ahmad N. Effect of starch addition on microstructure and strength of ball clay membrane. *J Teknologi (Sciences Eng)* 2014; 69:117–120.
- [47] Sales S, Lorente-Ayza MM, Gilabert Albiol J, Sánchez E, Mestre S. Efecto de las características del almidón sobre la permeabilidad de las membranas cerámicas. *Proceedings of the XIII Congreso Nacional de Materiales; 2014 June 18-20; Barcelona, Spain.*
- [48] Gregorová E, Pabst W, Boháčenko I. Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. *J Eur Ceram Soc* 2006; 26:1301–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.02.015>

- [49] Lorente-Ayza MM, Orts MJ, Pérez-Herranz V, Mestre S. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. *J Eur Ceram Soc* 2015; 35:2333–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>
- [50] Maillard P, Aubert JE. Effects of the anisotropy of extruded earth bricks on their hygrothermal properties. *Constr Build Mater* 2014; 63:56–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.001>
- [51] Alves HM, Tarì G, Fonseca AT, Ferreira JMF. Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. *Mater Res Bull* 1998; 33: 1439–48.
- [52] Lyckfeldt O, Ferreira JMF. Processing of Porous Ceramics by ‘Starch Consolidation. *J Eur Ceram Soc* 1998; 18:131–140.
- [53] Amorós JL, Feliu C, Ginés F, Agramunt JV. Resistencia mecánica y microestructura de soportes cerámicos en crudo. Proceedings of the Qualicer’96-IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico; 1996 March 10-13; Castellón, Spain.
- [54] Negre F, Sánchez E, Ginés F, García-Ten J, Feliu C. Procedimiento experimental para determinar la resistencia mecánica mediante flexión por tres puntos de apoyo. *Tec Ceram* 1996; 225:452–63.
- [55] Jordán Vidal MM, Sanfeliu Montolio T, De La Fuente Cullerell C. Resistencia mecánica y porosidad de soportes para pavimentos y revestimientos cerámicos obtenidos con arcillas de Castellón. *Mater Constr* 2001; 261:5–20.
- [56] Amorós JL, Feliu C, Ginés F, Agramunt JV. Resistencia mecánica y microestructura de soportes cerámicos en crudo. *Tec Ceram* 1996; 244:362–75
- [57] Sarkar S, Bandyopadhyay S, Larbot A, Cerneaux S. New clay–alumina porous capillary supports for filtration application. *J Membr Sci* 2012; 392–393:130–136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.010>
- [58] Chen G, Qi H, Xing W, Xu N. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering. *J Membr Sci* 2008; 318:38–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.034>
- [59] Vasanth D, Pugazhenth G, Uppaluri R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. *J Membr Sci* 2011; 379:154–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.050>
- [60] Monash P, Pugazhenth G. Development of ceramic supports derived from low-cost raw materials for membrane applications and its optimization based on sintering temperature. *Int J Appl Ceram Technol* 2011; 8:227–38. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02443.x>
- [61] Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [62] Majouli A, Tahiri S, Alami Younssi S, Loukili H, Albizane A. Treatment of effluents coming from beamhouse section of tannery by microfiltration through Cordierite/Zirconia and Alumina tubular ceramic. *J Mater Environ Sci* 2012; 3:808–15.
- [63] Scott K. Handbook of Industrial Membranes, 2nd ed. Oxford, 1999.

- [64] Li W, Xing W, Xu N. Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes. *Desalination* 2006; 192:340–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.042>
- [65] Shen L, Chen Z. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chem Eng Sci* 2007; 62:3748–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.041>
- [66] Sales S. Intercambiadores iónicos inorgánicos nanoestructurados: síntesis e infiltración en membranas cerámicas. PhD thesis 2015; Universitat Jaume I.
- [67] Gilabert J. Relación del coeficiente de permeabilidad de membranas cerámicas con las condiciones de síntesis. MSc thesis 2012; Universitat Jaume I.

## APPENDIX

The Hagen-Poiseuille equation assumes that liquid circulates through a beam of parallel cylindrical pores, which cross the membrane from one side to the other (eq. A.1), where  $J$  is the flux through the membrane ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ),  $\Delta P$  is the drop pressure through the membrane (Pa),  $r$  is the pore radius (m),  $n$  is the number of pores,  $\mu$  is the water viscosity ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) and  $L$  is the pore length, that is considered equal to the membrane thickness (m).

$$J = -n \cdot \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \mu \cdot L} \cdot \Delta P \quad [\text{Eq. A.1}]$$

To calculate  $n$ , the most difficult variable to determine, it was considered that membranes can be modelled by a beam of parallel cylindrical pores of different diameters. It is assumed that a pore volume  $V_{Pd}$  exists for every value of a determined pore of radius  $r$ . Thus,  $n(r)$  is the factor between the volume of pores with radius  $r$  and the volume of one pore:

$$n(r) = \frac{V_{Pd}(r)}{\pi \cdot r^2 \cdot L} \quad [\text{Eq. A.2}]$$

The mercury pore sizing technique allows the pore size distribution to be calculated assuming that all the pores are cylindrical with a radius  $r$ . The result is the curve: accumulated pore volume  $V_{Pa}(r)$  by mass unit versus pore radius. By deriving this curve, the differential pore volume for every radius is obtained ( $V_{Pd}(r)$ ):

$$V_{Pa}(r) = \int_{r_i}^r V_{Pd}(r) dr \quad [\text{Eq. A.3}] \quad \rightarrow \quad V_{Pd}(r) = \frac{dV_{Pa}(r)}{dr} \quad [\text{Eq. A.4}]$$

On the other hand, mercury pore sizing findings provide pairs of data  $[r, V_{Pa}]$  which can not be easily adjusted to a determined function; nevertheless, blocks of 3 points can be adjusted to a parabola (Simpson integration method) and the cumulative and differential curves can be defined, whose constants depend on the experimental data used to calculate them.

$$V_{Pa}(r) = ar^2 + br + c \quad [\text{Eq. A.5}] \quad \rightarrow \quad V_{Pd}(r) = 2ar + b \quad [\text{Eq. A.6}]$$

Introducing equation A.6 in equation A.2:

$$n(r) = \frac{V_{Pd}(r)}{\pi \cdot r^2 \cdot L} = \frac{2ar + b}{\pi \cdot r^2 \cdot L} \quad [\text{Eq. A.7}]$$

Replacing the  $n(r)$  estimation (equation A.7) in the Hagen-Poiseuille equation (equation A.1) and integrating the resulting expression, an equation to calculate the flux through the membrane ( $J$ ) is obtained:

$$J = \frac{\Delta P}{8 \cdot \mu \cdot L^2} \cdot \sum_{i=1}^m \left[ \frac{a_i}{2} (r_{i_{\max}}^4 - r_{i_{\min}}^4) + \frac{b_i}{3} (r_{i_{\max}}^3 - r_{i_{\min}}^3) \right] \quad [\text{Eq. A.8}]$$

Since pores are neither cylindrical nor straight and possess tortuosity, the actual pore length is defined as the product of the membrane thickness ( $L_m$ ) and the tortuosity:

$$J = \frac{\Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \tau^2 \cdot L_m^2} \cdot \sum_{i=1}^m \left[ \frac{a_i}{2} (r_{i_{\max}}^4 - r_{i_{\min}}^4) + \frac{b_i}{3} (r_{i_{\max}}^3 - r_{i_{\min}}^3) \right] \quad [\text{Eq. A.9}]$$

In equation A.9, all the variables are known and constant (cst), except the tortuosity:

$$J = \frac{cst}{\tau^2} \cdot \Delta P \quad [\text{Eq. A.10}]$$

On the other hand, the water permeability test provides a constant (the straight line slope, slp) that relates water flux and drop pressure:

$$J = slp \cdot \Delta P \quad [\text{Eq. A.11}]$$

Consequently, the tortuosity can then be calculated by means of the constant (cst) and the slope (slp):

$$\tau = \sqrt{\frac{cst}{slp}} \quad [\text{Eq. A.12}]$$

## 5. ARTICULO 2





## Artículo 2: Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes

M-M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, V. Sanz, S. Mestre

Ceramics International, 41 (2015) 13064-13073

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.092>

### Resumen:

El uso de almidón como formador de poros es frecuente en la fabricación de membranas cerámicas porosas, ya que el almidón es barato, inocuo y respetuoso con el medio ambiente. En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio para evaluar la influencia del contenido de almidón de patata (0-30 % en peso) y de la temperatura de sinterización (1100 y 1400 °C) en membranas cerámicas de bajo coste para microfiltración. Las materias primas utilizadas son una mezcla de caolín, alúmina y almidón, a partir de la cual se han preparado membranas por prensado uniaxial en seco.

Los resultados indican que el porcentaje de almidón de patata afecta a las propiedades de la membrana. De este modo, un aumento del contenido en almidón provoca una reducción de la densidad aparente (aumenta la porosidad), un aumento de la permeabilidad al agua y una modificación sustancial de la distribución de tamaño de poros (mayor amplitud). Este efecto se debe al papel del almidón como formador de poros, el cual se elimina durante la cocción. Además, se ha observado experimentalmente que el efecto del almidón es particularmente efectivo para porcentajes de almidón superiores al 10% en peso, una vez desarrollada una red de poros de mayor tamaño conectados entre sí. Por otro lado, un aumento de la temperatura de sinterización de 1100 a 1400 °C también tiene influencia sobre las características de las membranas, pero el efecto es mucho menor que el del contenido en almidón.

Un análisis de percolación basado en el modelo de contacto de Aproximación Efectiva del Medio ("Effective Medium Approximation", EMA) permite concluir que la porosidad crítica calculada corresponde a un contenido de almidón de 10,2 % en peso, lo cual concuerda bastante bien con la estimación obtenida de los resultados experimentales. Finalmente, se ha calculado la tortuosidad empleando un modelo simple derivado de la ecuación de Hagen-Poiseuille. Los datos obtenidos muestran que el factor de tortuosidad disminuye cuando el contenido de almidón o la temperatura de sinterización aumentan. Estos resultados son consistentes con el análisis de la microestructura (realizado mediante MEB) y la determinación del tamaño de poro.



*Ceramics International, 41 (2015) 13064-13073*

## **Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes**

M-M. Lorente-Ayza <sup>a\*</sup>, E. Sánchez <sup>a</sup>, V. Sanz <sup>a</sup>, S. Mestre <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain).

\*Corresponding Author

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.092>

### **Abstract**

The use of starch as pore former is frequent in the fabrication of porous ceramic membranes, since starches are cheap, innocuous and environmentally friendly. A study has been conducted to evaluate the influence of potato starch content (0-30 wt %) and sintering temperature (1100 and 1400°C) on low-cost ceramic microfiltration membranes. The raw materials were a mixture of kaolin, alumina and starch, from which membrane specimens were shaped by uniaxial dry pressing.

The results indicated that the percentage of potato starch did affect the properties of the membrane. Thus, an increase of starch content provoked a reduction of bulk density (an increase of porosity) a rise of water permeability and a substantial modification (coarsening) of the pore size distribution. This effect deals with the role as pore former of starch, which burns out when fired. More interestingly, it was experimentally observed that the effect of starch was particularly effective for starch percentages higher than 10 wt% once a connected coarse pore network is developed. On the other hand, an increase in sintering temperature from 1100 to 1400°C also influenced membranes' characteristics but the effect was much less significant than that of starch content.

A percolation analysis based on the Effective Medium Approximation (EMA) contact model allowed to conclude that the critical porosity calculated corresponds to a starch content of 10.2 wt%, which agrees quite well with the estimation from experimental results. Finally, tortuosity was calculated with a simple model derived from Hagen-Poiseuille equation. The obtained data showed that tortuosity factor decreased as the starch content or sintering temperature increased. These findings are consistent with SEM analysis and pore size determination.

**Keywords:** *A. Precursors: organic; B. Porosity; B. Microstructure-final; E. Membranes.*

## 1. Introduction

The interest in low-cost ceramic membranes has recently increased since they combine high performance (as high thermal and mechanical stability, long life and good chemical stability) with economy (compared with habitual ceramic membranes available in market, made of alumina, zirconia or titania) [1,2]. The properties of the ceramic membranes are mainly determined by their composition, the pore-former content and the sintering temperature. The proposed compositions of low-cost ceramic membranes are very wide, depending on the nature of their raw materials: local clays [3,10] and kaolin [11,13], sepiolite [14], apatite [15,16], perlite [17,18], phosphate [19,20] or a mixture of some of them [21-26], among others.

To reach the optimum permeability level, most of the ceramic membranes' compositions include starch as pore former, in a proportion between 2 and 20 wt% [3,5,8-11,16-19,22,27]. Starch generates pores during its burning out around 500°C; moreover, it is environmentally friendly, easy to burn out and very cheap [28]. The addition of starch granules to a mixture of inorganic raw materials yields ceramic membranes of greater porosity, tailored pore size and higher permeability. By adjusting the amount of starch added, a ceramic membrane of a specified pore size distribution and permeability can be obtained across a broad range. As reported examples, the mean pore sizes for alumina membranes ranged from 1 to 2 µm and apparent porosities increased from 23 to 44% as the added amount of starch rose from 0 wt% to 15 wt% [9], whereas in ball clay membranes the apparent porosity increased from 9 to 32% as the added amount of starch augmented from 0 wt% to 35 wt% (no data about pore sizes were published) [10].

Changes in maximum temperature of thermal cycle modify the properties of the ceramic membranes through its affect over sintering. The variations are reflected in porosity, which usually decreases when temperature increases, and pore size distribution, which shifts towards coarser pore sizes. Some studies about those phenomena have been previously reported. Membranes derived from ball clays showed a reduction in apparent porosity from 19 to 16 % when sintering temperature increased from 1000 to 1300°C [29]. Other membranes whose composition was based on a mixture of inexpensive raw materials (kaolin, quartz and different carbonates) displayed a similar trend: the porosity decreased from 40% to 22% when the sintering temperature increased from 900 to 1000°C whereas the average pore size coarsened from 2.6 to 5.5 µm [30]. Similar trend has been found in ceramic membranes developed from a mixture of kaolin, pyrophyllite, feldspar, ball clay, quartz, and calcium carbonate: the porosity initially grew and then decreased in the range of 41–46 % and the average pore diameter augmented from 0.87 to 1.10 µm with an increment of sintering temperature from 850 to 1000°C [31].

Water permeability is the most used parameter to characterise a ceramic membrane. Viscous flow of a Newtonian fluid through a porous medium can be described by Darcy's law, which relates the specific permeability to water ( $K_p$ , m<sup>2</sup>) with the slope of the straight line obtained graphing the volume flux versus the pressure gradient (Eq. 1):

$$K_p = \frac{b \cdot \eta \cdot e}{S_0} \quad [\text{Eq. 1}]$$

where  $\eta$  is the water viscosity,  $e$  the membrane's thickness,  $b$  the value of the slope and  $S_0$  the specific surface [32]. In addition, the best-known equation for describing the specific permeability of a medium ( $K_p$ ,  $m^2$ ) in terms of its structural properties is the Kozeny-Carman equation (Eq. 2):

$$K_p = \frac{1}{K_0 S_0^2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad [\text{Eq. 2}]$$

where  $K_0$  is the Kozeny constant,  $S_0$  the specific surface, and  $\varepsilon$  the porosity of the membrane [33]. Assuming that the product [ $K_0 \cdot S_0^2$ ] varies little in a set of microfiltration membranes obtained with a similar process, the model predicts an approximately linear relationship between  $K_p$  and the porosity term [ $\varepsilon^3/(1-\varepsilon)^2$ ]. The permeability coefficient ( $K_p$ ) can also be related with the pore diameter ( $d$ ) through the Hagen-Poiseuille equation:

$$K_p = \frac{\varepsilon_{sf} d^2}{32\eta\tau} \quad [\text{Eq. 3}]$$

being the water viscosity ( $\eta$ ), the surface porosity ( $\varepsilon_{sf}$ ) and the tortuosity factor ( $\tau$ ).

Assuming that the tortuosity can keep constant in a set of microfiltration membranes, the model prognosticates an approximately linear relationship between  $K_p$  and [ $\varepsilon_{sf} \cdot d^2$ ].

On the other hand, the Effective Medium Approximation (EMA) contact model has also been employed to explain the permeability behaviour [34-36]. This model is based on the similitude between the Darcy's law and the equation to calculate the current flow in electricity. At certain porosity (a critical porosity,  $\varepsilon_c$ ), a network of connected pores appears, resulting in a sudden increase in the permeability. At porosities around the critical porosity (which corresponds to the percolation threshold of porosity) the permeability ( $k$ ) satisfies a scaling relation (Eq. 4):

$$k \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)^t \quad [\text{Eq. 4}]$$

where  $t$  is the critical exponent.

Finally, the tortuosity factor of a membrane can be calculated using a simple model based on the Hagen-Poiseuille equation [Eq. 3] and the pore size distributions measured by mercury intrusion [37-39], as shown in Eq. 5.

$$\tau = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \left[ \frac{a_i}{2} (r_{i_{\max}}^4 - r_{i_{\min}}^4) + \frac{b_i}{3} (r_{i_{\max}}^3 - r_{i_{\min}}^3) \right]}{8 \cdot \eta \cdot e^2 \cdot slp}} \quad [\text{Eq. 5}]$$

Where  $a_i$  and  $b_i$  are constants calculated from every interval  $i$  of the pore size distribution,  $r_{i_{\max}}$  and  $r_{i_{\min}}$  represent the maximum and minimum pore radius of every interval and  $slp$  the straight line's slope obtained in the water permeability test.

Although the research activity on low-cost microfiltration membranes has been very intense in the last years due to the many potential industrial applications of these materials very few papers have intended to model microstructural features of sintered membranes with functional properties of the membranes [40-42]. This is because the use of natural minerals (ball clays, kaolin, etc.) as raw materials makes it harder to model the intricate microstructure of these ceramic membranes.

As a consequence of the above, this research focuses on the relationship between microstructure and properties of low-cost ceramic microfiltration membranes. Hence, potato starch has been used as pore former and a mixture of kaolin and alumina as base composition. The objective was to determine the effect of starch addition at different weight percentages on the ceramic composition processing (by pressing) as well as on microstructure and permeation characteristics of the ceramic membranes. In addition, the effect of sintering temperature on the microstructure and performance of sintered membranes has been also addressed. Some equations have been assessed to model the permeability in function of structural parameters of the membranes.

## 2. Experimental

### 2.1. Membrane preparation

The raw materials used to prepare the ceramic membranes were alumina (AR12B5, Pechiney, France;  $D_{50}=5\ \mu\text{m}$ ,  $S_e=12\ \text{m}^2/\text{g}$ ) and kaolin (ER/N, Caobar, Spain;  $D_{50}=4.2\ \mu\text{m}$ ). Potato starch (Sigma-Aldrich Co. USA;  $D_{50}=44.1\ \mu\text{m}$ ) was used as pore former. Table 1 shows the chemical composition of these materials.

Table 1. Chemical compositions of the raw materials used (wt%).

	Alumina	Kaolin
SiO <sub>2</sub>	0.02	48.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.4	37.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.53
CaO	0.01	0.10
Na <sub>2</sub> O	0.37	-
K <sub>2</sub> O	-	0.5
TiO <sub>2</sub>	-	0.14
Loss on ignition	0.19	13.3

Seven compositions were formulated with different proportions of starch (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt %), maintaining a weight ratio 50:50 between alumina and kaolin (Table 2).

Table 2. Composition of the raw materials mixtures (wt%) used to prepare the membranes.

Ref	Alumina	Kaolin	Potato starch
S0	50	50	-
S5	47.5	47.5	5
S10	45	45	10
S15	42.5	42.5	15
S20	40	40	20
S25	37.5	37.5	25
S30	35	35	30

The raw materials were homogenised in acetone in a ball mill. The resulting suspension was dried under IR lamps and moistened to a content of 3 kg H<sub>2</sub>O/100 kg dry solid, with an aqueous solution of 0.3 wt% polyvinyl alcohol (Mowiol 4-88, Clariant, Switzerland) which acted as binder. Cylindrical test specimens of 50 mm diameter and 6-7 mm thickness were formed by uniaxial dry pressing at 400 kg·cm<sup>-2</sup> (Instron Model 6027, USA) and dried in an oven at 110°C.

The green specimens were sintered in two steps, as shown in figure 1. Initially, the starch was oxidised in a muffle furnace with a slow firing cycle characterised by a maximum temperature of 500°C (K60L, Nannetti Spa. Italy). Finally, the specimens were sintered in an electric kiln (RHF 1600, Carbolite, UK) with a thermal cycle characterised by a soaking time of 4 hours at maximum temperature (1100°C or 1400°C).

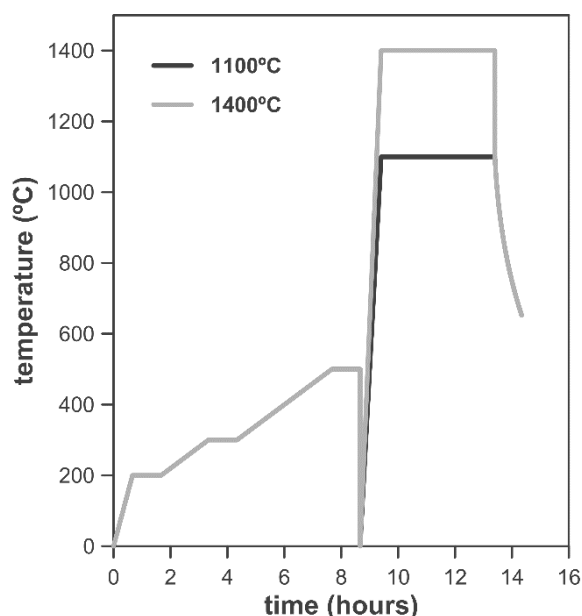


Figure 1. Thermal cycles for the two temperatures used to sinter the membranes.

## 2.2. Membranes characterisation and equipment

The green and sintered bulk density of the specimens were determined by the Archimedes displacement technique using mercury as non-wetting liquid and the water uptake in sintered bodies was measured by the boiling water immersion method [43].

The permeability coefficient for water was obtained with a liquid permeameter (LEP101-A, PMI, USA). The pore size distribution of the membranes was measured by mercury intrusion porosimetry (AutoPore IV, Micromeritics Instruments Co, USA) and then the total volume of pores ( $V_f$ ) and characteristic pore diameters ( $d_{16}$  and  $d_{50}$ ) were calculated from experimental data. Additionally, the microstructure of some supports was analysed by scanning electron microscopy (FEG-ESEM Quanta 200 F, FEI, USA). Finally, the real density of the green and sintered samples was measured with a helium pycnometer (Utrapycnometer 1000, Quantachrome, USA).

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Bulk density and porosity of green membranes**

As revealed by the figure 2 the bulk density of the green samples ( $BD_G$ ) decreases when the starch content increases for two reasons: the real density of potato starch ( $1.51 \pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) is lower than that of the inorganic solid fraction ( $3.03 \pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) and a reduction of compaction during pressing occurs as a consequence of the ineffective plastic flow when starch is compressed. Nevertheless, there is an inflexion point at the starch content of 10 wt%, after which the slope decreases, showing a higher influence of the starch content on the bulk density of the green membranes. Green porosity ( $\epsilon_G$ ) slightly decreases with starch content following a quadratic function, since the introduction of starch causes the two-fold effect set out above for  $BD_G$ . The interaction of both effects produces the reduction of the green porosity because porosity definition is based on the quotient between bulk and real density. Finally, the porosity that is theoretically obtained after discounting the volume occupied by starch ( $\epsilon_{GT}$ ) has been also calculated (Figure 2). When the volume occupied by starch is discounted (simulating the situation of the samples after the oxidation step during the thermal treatment), it is observed that green porosity without starch increases linearly with starch content confirming the negative contribution of starch to ceramic powder consolidation by pressing.



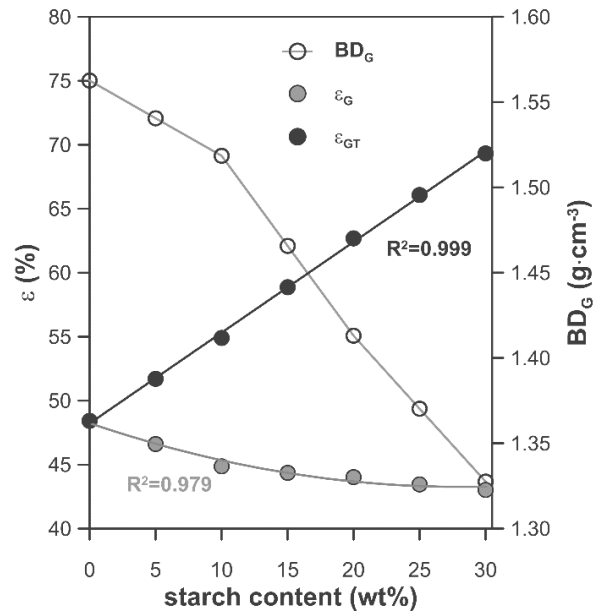


Figure 2. Bulk density ( $BD_G$ ) and porosity ( $\epsilon_G$ ) of green membranes of the different compositions; calculated porosity excluding the starch is also showed ( $\epsilon_{GT}$ ).

### 3.2. Microstructure assessment of sintered membranes

After sintering membranes without defects were obtained. These membranes presented enough strength so as to carry out characterisation tests. Figure 3 shows the crystalline phases of composition S0 sintered at both temperatures. The rest of sintered membranes which contained starch in the starting raw materials mixture displayed similar XRD patterns. Corundum and quartz appears at both temperatures, since they come respectively from alumina and kaolin, which contains a certain amount of quartz. At 1400°C, mullite and cristobalite appears, because they are generated by the thermal treatment at temperatures higher than 1200°C [42,44].

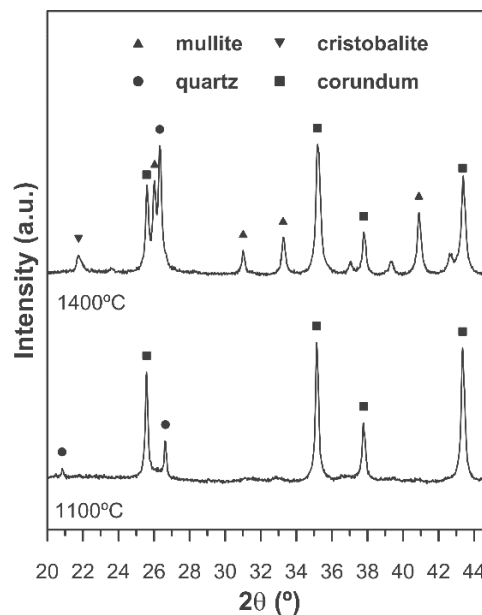


Figure 3. Diffraction pattern of membrane S0 at 1100 and 1400°C.

The bulk density of sintered membranes ( $BD_s$ ) decreases linearly with starch content since the starch's combustion gives rise to pore volume formation (figure 4). Nevertheless, the bulk density also depends on the sintering temperature, augmenting when temperature changes from 1100°C to 1400°C, owing to a higher degree of sintering, as it can be seen in figure 4. As a consequence, for any of the sintering temperatures tested, total porosity of sintered specimens ( $\varepsilon_s$ ) increases linearly when starch content rises, since it is calculated on the basis of bulk density and average real density of the sintered composition ( $3.22 \pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) (Figure 4). A similar tendency was also obtained by other authors using different starch contents and membrane's preparation methods [9,10,42,45].

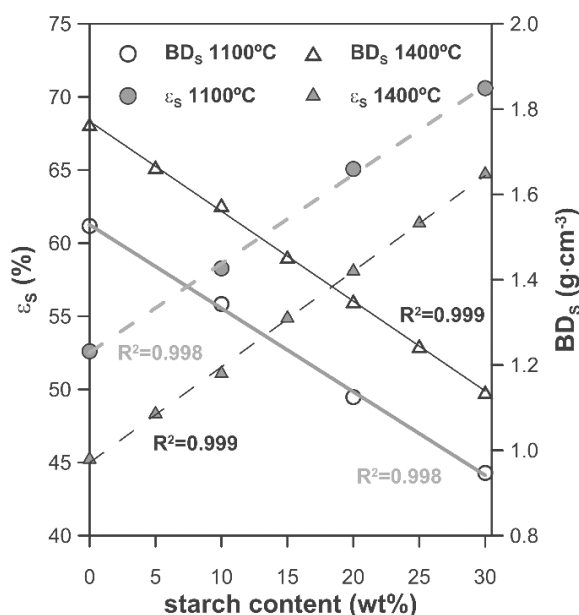


Figure 4. Influence of the starch content on the bulk density ( $BD_s$ ) and total porosity ( $\varepsilon_s$ ) of sintered membranes.

In order to better follow the membrane densification process, a densification parameter (DP) was introduced as follows [46]:

$$DP = \frac{\varepsilon_{GT} - \varepsilon_s}{\varepsilon_{GT}} \quad [\text{Eq. 6}]$$

Where  $\varepsilon_s$  is the final porosity (for a given starch content and/or sintering temperature) and  $\varepsilon_{GT}$  is the initial porosity excluding starch.

DP shows the effects of the sintering temperature and starch content as plotted in figure 5. The value of densification parameter changes from negative to positive when temperature increases from 1100 °C to 1400 °C. In other words, it was observed that  $\varepsilon_{GT} < \varepsilon_s$  for the lower temperature and  $\varepsilon_{GT} > \varepsilon_s$  for the higher temperature. Considering that the linear shrinkage is very low at 1100 °C, the negative densification parameters are probably the result of the loss of mass attributed to kaolin decomposition around 500 °C as well as the predominance of surface transport mechanisms in the sintering process. By contrast, the positive densification parameters obtained at 1400 °C relates to the advancement of sintering process, which probably takes place in presence of a

liquid phase generated by the fluxing impurities present in the kaolin (see table 1). On the other hand, the effect of starch content is also dependent of sintering temperature. Thus at 1400°C, densification parameter seems to slightly increase when starch content rises, but the total increment is lower than the experimental uncertainty. On contrary, at 1100°C the densification parameter clearly decreases its absolute value as starch content augments due to the lower kaolin content in the composition and, in consequence, lower loss on ignition.

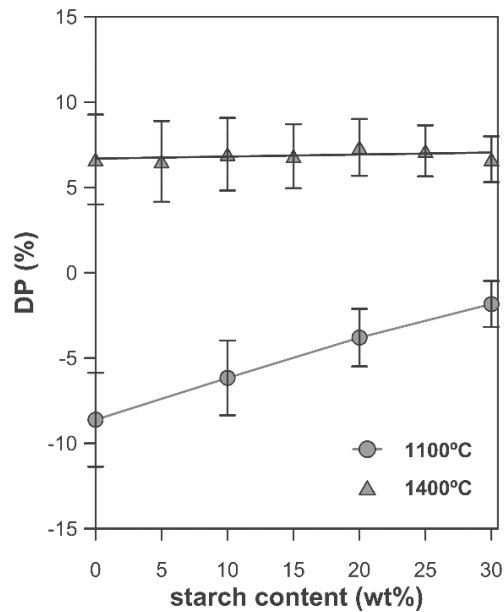


Figure 5. Relation between the densification parameter (DP) and the starch content of the membrane composition.

A deeper analysis on the development of membrane porosities was carried out on the basis of mercury pore sizing technique. Figure 6 displays the accumulate pore size distribution of membranes fired at the higher sintering temperature of 1400°C. By introducing starch in the membrane's composition porosity increases and pore size distribution broadens as revealed by the marked arrow in the figure. These two parameters change at the same time as a consequence of the sintering process being impossible to alter one parameter without affecting the other one [42].

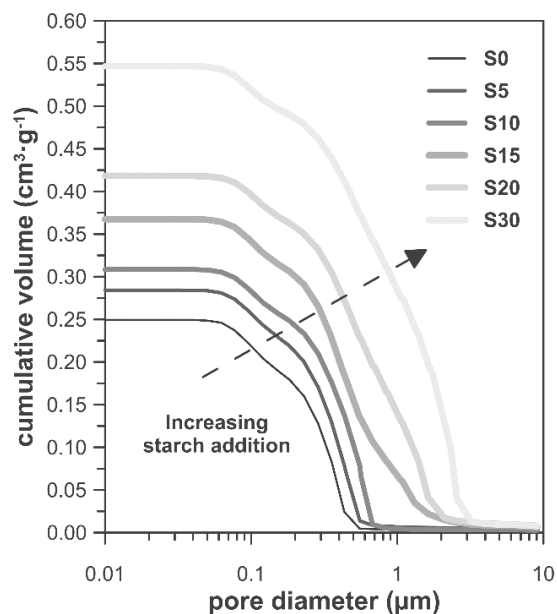


Figure 6. Accumulate pore size distribution of the membranes sintered at 1400°C.

A better understanding of the types of porosity comprising the microstructure of the developed membranes can be found by plotting the corresponding differential pore size distribution curves. Figure 7 represents these curves for all the membranes sintered at 1100 °C (a) and 1400 °C (b). For the samples sintered at 1400 °C the membrane without starch (S0) exhibits a bimodal distribution, as a result of its composition: small pores (around 0.1 $\mu\text{m}$ ) mainly caused by the porosity of the matrix made up of the broken down kaolin particles and large pores (around 0.45 $\mu\text{m}$ ), generated between the decomposed kaolin and alumina particles. The pore size grows (around 0.7 $\mu\text{m}$ ) and the pore size distribution becomes wider when reduced amounts of starch are added to the composition (less than 10 wt%). Nevertheless, the bimodal distribution becomes trimodal as well as the pore size dramatically increases when starch is added to the composition in high proportions (more than 10 wt%). This is because over this percentage of starch the large pores generated by starch burning out start to create a connected network accessible to the mercury introduced in the porosimetry measurement. The same trend has been found in the membranes sintered at 1100°C (Figure 7a). The sintering temperature affects the porous structure in a different way as expected by the change in sintering mechanism as set out above. At 1400°C a decreasing in the total pore volume and a coarsening of pores were detected as a consequence of the well reported Ostwald's Ripening effect [47,48].

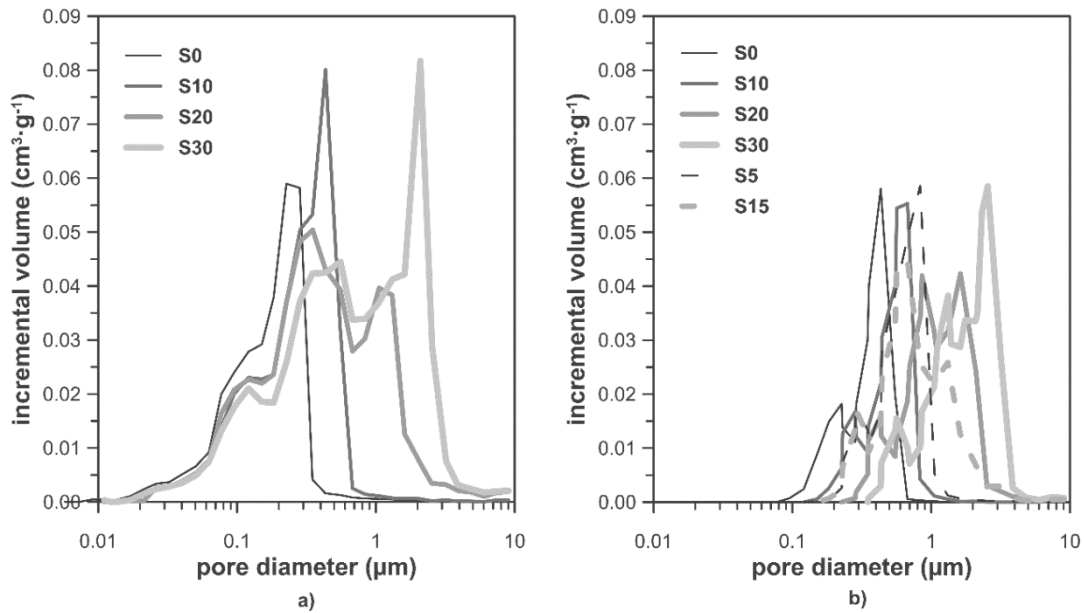


Figure 7. Differential pore size distributions of the membranes sintered at (a) 1100°C and (b) 1400°C.

The effect of the starch content on characteristics diameters ( $d_{16}$  and  $d_{50}$ ) of membranes was also evaluated. As a consequence, a quadratic relation was observed between those parameters and starch content, whose polynomial coefficients were a function of the sintering temperature (Figure 8). This parabolic trend means that small differences in starch addition impact on membrane microstructure in a different way. Thus when higher starch proportions are used greater effect is observed. Largest pores ( $d_{16}$ ) undergo higher influence of starch content because the starch employed in the research displayed a large particle size ( $D_{50}=44.1 \mu\text{m}$ ) and, consequently, as recently reported, the generated pores associated to these particles burnout can reach up to 2-4  $\mu\text{m}$  size [49, 50]. Similar tendencies have been reported with membranes of different geometries prepared by other consolidation methods [9].

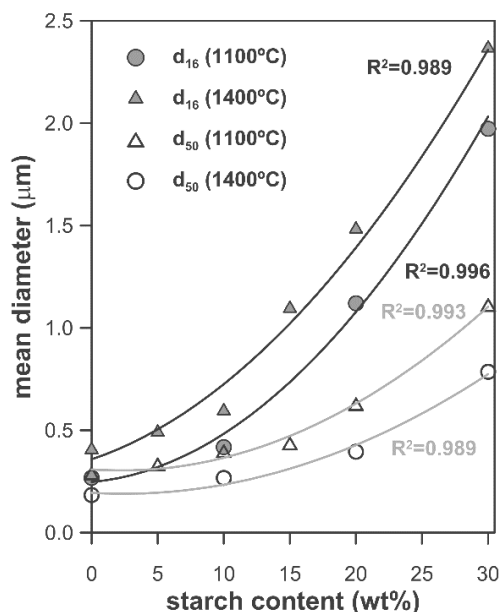


Figure 8. Influence of starch content on characteristics diameters  $d_{16}$  and  $d_{50}$  of the sintered membranes.

Figure 9 shows FEG-ESEM images of the extreme composition membranes (S0 and S30). As observed the microstructure of the membranes substantially changes when starch is added to the composition. Starch generates large and rounded pores in the ceramic matrix, composed of particles derived of kaolin and alumina (marked K and A respectively on the pictures) as extensively reported in similar low-cost ceramic membranes prepared with starch additions [9-11,50]. When sintering temperature increases from 1100°C to 1400°C, pores (marked P) become less rounded while areas of more sintered aspect develop. Although more rounded pores could be expected when sintering advances at higher temperature (1400°C), the refractoriness of the alumina-kaolin matrix impedes this sintering effect. Cracks (marked C) around large alumina particles are also observed as a consequence of the thermal stresses between alumina particles and kaolin-derived particles [51].

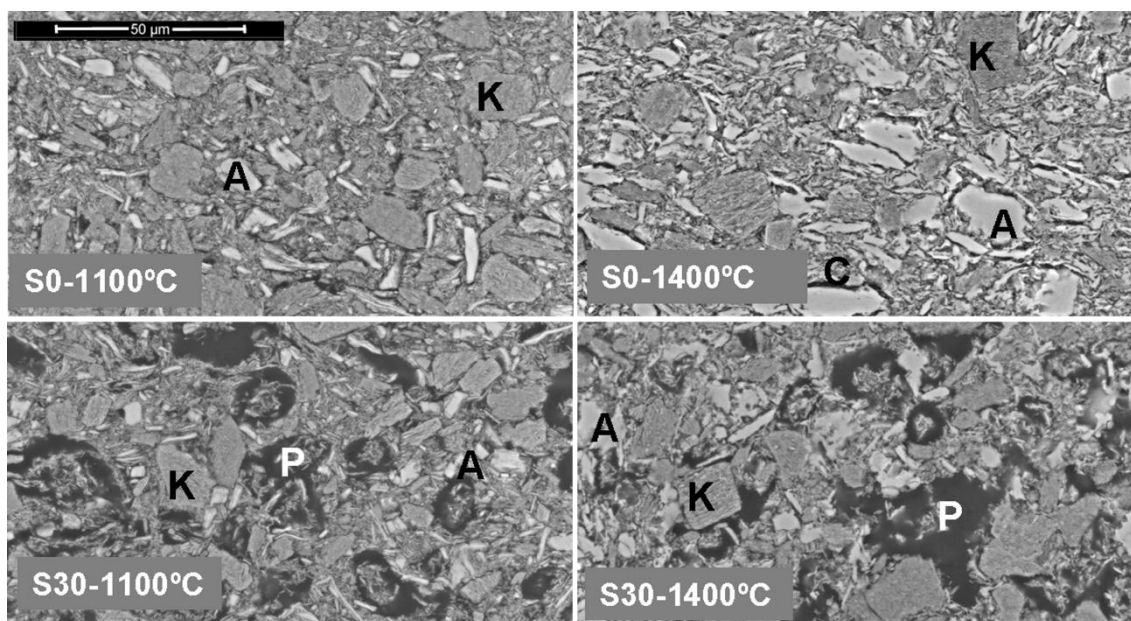


Figure 9. SEM micrographs of the membranes S0 at 1100°C and 1400°C and S30 at 1100°C and 1400°C.

### 3.3. Water permeability

The permeability of the membranes in terms of water permeability coefficient ( $K_p$ ) was determined using distilled water as a fluid. The relationship between  $K_p$  and starch addition has been represented in figure 10. As observed in this figure the amount of added starch drastically modifies the permeability coefficient, following an exponential trend at both sintering temperatures. These findings confirm the tendency reported in previous works [42]. However, despite the differences between the porosity (Figure 4) and pore sizes (Figure 8) of membranes sintered at 1100 and 1400°C, the water permeability only displays a very slight dependence of sintering temperature, being higher at 1400°C. These findings indicate that the contribution of the starch addition to membrane microstructure prevails on porosity differences (as shown in figure 4, which evidences that porosity of membranes sintered at 1400°C is lower than that of the membranes sintered at 1100°C). Hence, if we compare figures 8 and 10, water permeability variation with starch addition seems to follow the exponential change experienced by the coarse mean pore size ( $d_{16}$ ) of the pore size distribution with the amount of starch; i.e. as coarse porosity is more and more present in the membrane ( $d_{16}$  increasing) water permeability grows. Moreover, the increase of coarse pore sizes with starch addition seems to be significant for starch addition higher than 10 wt%. This same finding was observed when the differential pore sizing analysis was presented (Figure 7). In that analysis, it was concluded that over 10 wt% starch addition the interconnection of the pore network created by the pore former starts to be effective. In other words, provided that a minimum amount of starch is added to the membrane composition (around 10 wt%) the starch content practically determines the value of water permeability of the ceramic membrane since the pores generated by the starch become interconnected and therefore accessible to fluids.

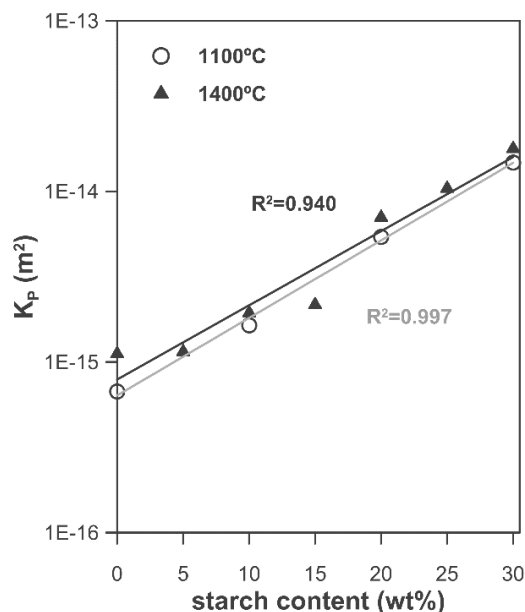


Figure 10. Influence of starch content on water permeability coefficient ( $K_p$ ).

The open porosity ( $\epsilon_w$ ) has been calculated by means of water uptake and bulk density (Table 3) [50]. Applying the Hagen-Poiseuille equation [Eq 3] and assimilating  $\epsilon_{sf}$  to  $\epsilon_w$ , the relation between water permeability and the product [ $\epsilon_w \cdot d^2$ ] has been obtained at 1100 and 1400°C, being  $d$  the characteristic pore diameters ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$ ). Figure 11 shows that a linear trend is obtained for the two diameters, although the correlation for  $d_{16}$  is slightly better as set out above on the contribution of coarse pores to water permeability.

Table 3. Open porosity ( $\epsilon_w$ ) of the membranes (%) calculated by means of water uptake and bulk density.

Ref	$\epsilon_w$ (%)
S0-1100	51.7
S10-1100	54.5
S20-1100	60.2
S30-1100	67.3
S0-1400	44.9
S5-1400	46.1
S10-1400	48.4
S15-1400	52.1
S20-1400	57.0
S25-1400	59.5
S30-1400	63.8



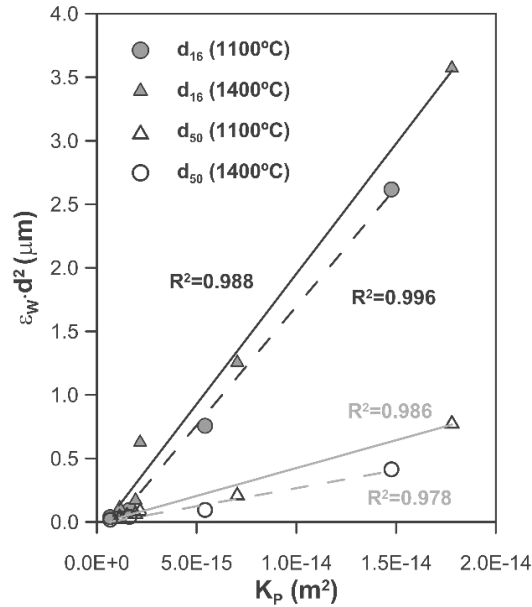


Figure 11. Relation between the water permeability and the coefficient ( $\epsilon_w \cdot d^2$ ), being  $d$  the characteristic diameters ( $d_{16}$  and  $d_{50}$ ).

### 3.4. Percolation analysis

The relation between water permeability and open porosity ( $\epsilon_w$ ) has been evaluated by the EMA contact model for samples obtained at 1400°C (Figure 12). For values of porosity lower than the critical porosity (percolation threshold of porosity), the water permeability varies linearly with open porosity. When porosity is higher than the critical porosity, the dependence follows the scaling relation [Eq. 4], where  $\epsilon$  is porosity near porosity threshold ( $\epsilon_c = 51.64\%$ ) and obtained  $t$  value is 1.51. The calculated  $t$  is slightly higher than the reported value of approximately 1.2 given by other authors [34-36]. Nevertheless, the critical porosity calculated corresponds to a starch content of 10.2 wt% which agrees quite well with the estimates deduced along the previous experimental representations. To sum up, the dependence of water permeability at 1400°C with open porosity presents two trenches:

$$\epsilon < \epsilon_c \rightarrow a + b \cdot \epsilon$$

$$\epsilon \geq \epsilon_c \rightarrow a + b \cdot \epsilon + c \cdot (\epsilon - \epsilon_c)^t$$

being  $a$ ,  $b$  and  $c$  constants values (see figure 12). Although this relationship could not be calculated at 1100°C because of the reduced number of samples available, the similar shape of both curves predicts that it should follow the same model.

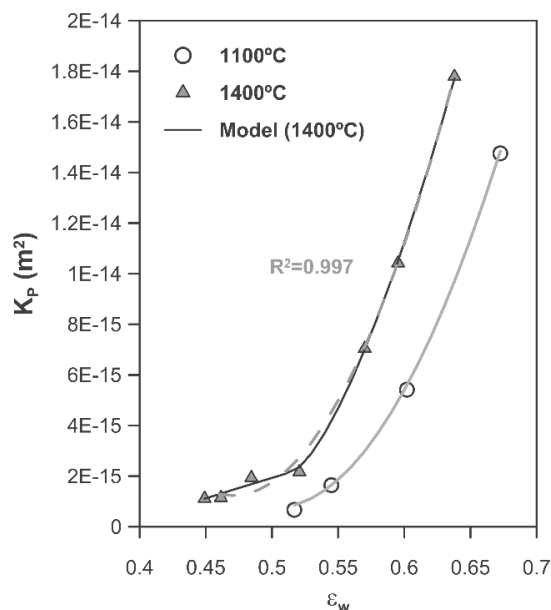


Figure 12. Relation between open porosity ( $\epsilon_w$ ) calculated by means of water absorption and bulk density and water permeability and model to evaluate percolation threshold of porosity.

### 3.5. Tortuosity estimation

Physically, tortuosity factor ( $\tau$ ) is defined as the ratio of the actual distance  $\Delta l$  travelled by the permeating species per unit length  $\Delta x$  of the filtrating medium [52]. There are no experimental methods to directly evaluate the tortuosity and, in consequence, it is usually estimated by theoretical equations or empiric models [52]. In this section the tortuosity factor is estimated by a simple model [eq. 5] based on the Hagen-Poiseuille equation [eq. 3] and the pore size distributions determined by mercury intrusion. This model has been successfully used in previous research with other low-cost ceramic membrane compositions [37-39]. The data have been collected from the previous sections and plotted in figure 7. Overall the higher the starch content or the sintering temperature the lower the tortuosity factor is. This matches well with microstructure observations by FEG-ESEM (Figure 6) as well as with the findings set out on pore sizing curves and water permeability. Hence, when temperature rises from 1100 to 1400°C, despite the observed porosity reduction the effect of sintering diminishes tortuosity by pore coarsening effect leading to water permeability increasing. Starch added to the composition develops a connected coarse pores network, which also reduces the tortuosity of the pore channels giving rise to an effective water permeability increase. Nevertheless, samples obtained with 15 wt% starch addition do not match the others (tortuosity factor is 17) and have not been included in the figure 13. This unexpected lack of correlation is probably related to the fact that those membranes were obtained separately (in a different experimental test) from the rest of the samples; therefore it can be deduced that the composition preparation process strongly influences the tortuosity value (considered as a parameter related with the local microstructure) but it does not show any effect on the rest of variables (water permeability and pore size distribution parameters, considered as global parameters).

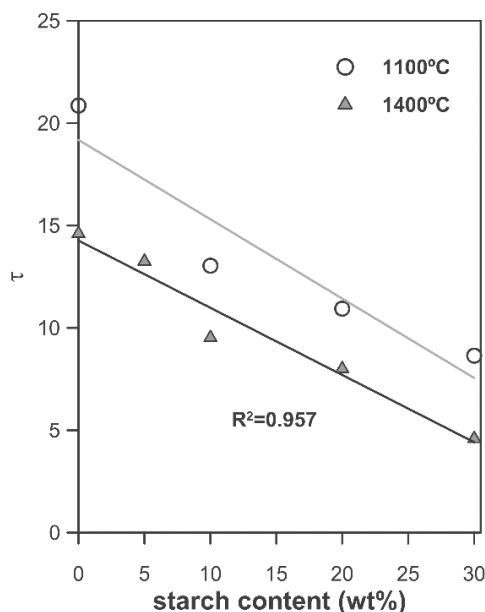


Figure 13. Relation between tortuosity factor ( $\tau$ ) and starch content of the membrane composition, following the model set out in [37-39].

#### 4. Conclusions

In this investigation, potato starch has been employed as a pore former for preparing low-cost ceramic membranes by uniaxial dry-pressing. The starting composition was based on the alumina-kaolin system and different starch percentages were added to the same. Two sintering temperatures (1100 °C and 1400 °C) were tested.

It was observed that the different weight percentage of potato starch did affect the properties of the membrane. Thus porosity of sintered membranes linearly increased with starch content since the starch's combustion gave rise to pores. The porosity also depends on the sintering temperature, decreasing when temperature changes from 1100°C to 1400°C, owing to a higher degree of sintering, as a consequence of a change in the sintering mechanism. On the other hand, pore size distribution also changes with starch addition. In particular, coarse pore size fraction strongly increases when starch is added to the composition in higher proportions (more than 10 wt%) owing to the development of a connected pore network. Permeability tests confirm that the starch content practically determines the value of water permeability of the ceramic membrane since the pores generated by the starch become interconnected and therefore accessible to fluids. Experimental data of water permeability fit the Hagen-Poiseuille equation confirming the significant contribution of coarse pores generated by starch to membrane permeability.

A percolation analysis evaluated by the EMA contact model allowed to conclude that the critical porosity calculated corresponds to a starch content of 10.2 wt% which agrees quite well with the estimates deduced from microstructure inspection and pore size determination by mercury porosimetry. Finally, the tortuosity factor was estimated by a simple model based on the Hagen-Poiseuille equation and the pore size distributions.

The estimates showed that tortuosity factor decreased as the starch content or sintering temperature increased. These findings again confirm that starch added to the composition develops a connected coarse pores network which also reduces the tortuosity of the pore channels giving rise to an effective membrane permeability increase.

### **Acknowledgements**

The authors thank Spanish Ministerio de Economía y Competitividad their support for the development of this research (Plan Nacional de I+D, ref. CTQ2012-37450-C02-02).

### **References**

- [1] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [2] A.J. Burggraf, L. Cot, eds., *Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [3] N. Saffaj, M. Persin, S.A. Younsi, A. Albizane, M. Cretin, A. Larbot, Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 110–119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.002>.
- [4] S. Khemakhem, A. Larbot, R. Ben Amar, New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: Application for the cuttlefish effluents treatment, *Ceram. Int.* 35 (2009) 55–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.117>.
- [5] S. Fakhfakh, S. Baklouti, Elaboration and characterisation of low cost ceramic support membrane, *Adv. Appl. Ceram.* 109 (2010) 31–38. <http://dx.doi.org/10.1179/174367609X422234>.
- [6] S. Khemakhem, A. Larbot, R. Ben Amar, Study of performances of ceramic microfiltration membrane from Tunisian clay applied to cuttlefish effluents treatment, *Desalination*. 200 (2006) 307–309. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.327>.
- [7] A. Lhassani, J. Bentama, Modeling of mass transfer sintered clay membranes for application to treat water, *Desalination*. 179 (2005) 335–338. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.079>.
- [8] N. Saffaj, S.A. Younsi, M. Persin, M. Cretin, A. Albizane, A. Larbot, Processing and characterization of TiO<sub>2</sub>/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrafiltration membranes deposited on tubular support prepared from Moroccan clay, *Ceram. Int.* 31 (2005) 205–210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.05.001>.
- [9] G.C.C. Yang, C.-M. Tsai, Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates, *Desalination*. 233 (2008) 129–136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.035>.

- [10] M.M. Bazin, M.A. Ahmat, N. Zaidan, A.F. Ismail, N. Ahmad, Effect of starch addition on microstructure and strength of ball clay membrane, *J. Teknol. (Sciences Eng.* 69 (2014) 117–120.
- [11] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Condom, Porous ceramic membranes prepared from kaolin, *Desalin. Water Treat.* 12 (2009) 415–419. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2009.1051>.
- [12] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO<sub>3</sub>, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1329–1340. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.007>.
- [13] A. Harabi, A. Guechi, S. Condom, Production of supports and filtration membranes from Algerian kaolin and limestone, *Procedia Eng.* 33 (2012) 220–224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1197>.
- [14] M.R. Weir, E. Rutinduka, C. Detellier, Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay mineral, *J. Memb. Sci.* 182 (2001) 41–50.
- [15] S. Masmoudi, A. Larbot, H. El Feki, R. Ben Amar, Elaboration and properties of new ceramic microfiltration membranes from natural and synthesised apatite, *Desalination.* 190 (2006) 89–103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.097>.
- [16] S. Masmoudi, A. Larbot, H. El Feki, R. Ben Amar, Elaboration and characterisation of apatite based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes, *Ceram. Int.* 33 (2007) 337–344. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.001>.
- [17] A. Majouli, S.A. Younssi, S. Tahiri, A. Albizane, H. Loukili, M. Belhaj, Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan perlite, *Desalination.* 277 (2011) 61–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.003>.
- [18] A. Majouli, S. Tahiri, S. Alami Younssi, H. Loukili, A. Albizane, Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan perlite for microfiltration process. Application to treatment of industrial wastewaters, *Ceram. Int.* 38 (2012) 4295–4303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.010>.
- [19] I. Barrouk, S. Alami Younssi, A. Kabbabi, A. Albizane, M. Raquif, J. Maghnouj, et al., Preparazione di supporti ceramici a base di fosfato naturale del Marocco per l'elaborazione di membrane di microfiltrazione e ultrafiltrazione, *Ceram. Spec.* 3 (2009) 177–186.
- [20] I. Barrouk, S. Alami Younssi, A. Kabbabi, M. Persin, A. Albizane, S. Tahiri, New ceramic membranes from natural Moroccan phosphate for microfiltration application, *Desalin. Water Treat.* (2014) 1–8. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.915386>.
- [21] J.-H. Eom, Y.-W. Kim, S.-H. Yun, I.H. Song, Low-cost clay-based membranes for oily wastewater treatment, *J. Ceram. Soc. Japan.* 122 (2014) 788–794. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.122.788>.

- [22] J. Zhou, X. Zhang, Y. Wang, A. Larbot, X. Hu, Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite, *J. Porous Mater.* 17 (2010) 1–9. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-008-9258-z>.
- [23] D. Vasanth, G. Pugazhenth, R. Uppaluri, Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution, *J. Memb. Sci.* 379 (2011) 154–163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.050>.
- [24] B.K. Nandi, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 102–110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>.
- [25] D. Vasanth, G. Pugazhenth, R. Uppaluri, Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes, *Desalination.* 320 (2013) 86–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.018>.
- [26] L. Palacio, Y. Bouzerdi, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, A. Hernandez, et al., Ceramic membranes from Moroccan natural clay and phosphate for industrial water treatment, *Desalination.* 245 (2009) 501–507. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.014>.
- [27] I. Jedidi, S. Khemakhem, L. Messouadi, A. Larbot, M. Rafiq, L. Cot, et al., Elaboration and characterisation of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2747–2753. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.021>.
- [28] E. Chevalier, D. Chulia, C. Pouget, M. Viana, Fabrication of porous substrates: a review of processes using pore forming agents in the biomaterial field, *J. Pharm. Sci.* 97 (2008) 1135–1154.
- [29] N. Ahmad, N. Zaidan, Effect of sintering temperature on membrane properties of Sayong ball clay, *Appl. Mech. Mater.* 315 (2013) 349–353. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.315.349>.
- [30] D. Vasanth, R. Uppaluri, G. Pugazhenth, Influence of sintering temperature on the properties of porous ceramic support prepared by uniaxial dry compaction method using low-cost raw materials for membrane applications, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 1241–1249. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2011.556097>.
- [31] P. Monash, G. Pugazhenth, Development of ceramic supports derived from low-cost raw materials for membrane applications and its optimization based on sintering temperature, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2011) 227–238. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02443.x>.
- [32] P. Maarten Biesheuvel, H. Verweij, Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress, *J. Memb. Sci.* 156 (1999) 141–152. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00335-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00335-4).
- [33] M.J. Matteson, C. Orr, *Filtration. Principles and Practices.*, 2nd ed., Marcel Dekker, INC., New York, 1987.

- [34] A. Mikrajuddin, F.G. Shi, S. Chungpaiboonpatana, K. Okuyama, C. Davidson, J.M. Adams, Onset of electrical conduction in isotropic conductive adhesives: a general theory, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999) 309–319. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-8001\(99\)00035-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-8001(99)00035-9).
- [35] A. Mikrajuddin, Khairurrijal, Gelation Model for Porosity Dependent Fluid Permeability in Porous Materials, *J. Mat. Dan. Sains.* 14 (2009) 15–19.
- [36] Masturi, Silvia, M.P. Aji, E. Sustini, Khairurrijal, M. Abdullah, Permeability, strength and filtration performance for uncoated and titania-coated clay wastewater filters, *Am. J. Environ. Sci.* 8 (2012) 79–94. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84859132292&partnerID=tZOtx3y1>.
- [37] S. Sales, Intercambiadores iónicos inorgánicos nanoestructurados: síntesis e infiltración en membranas cerámicas. PhD thesis, Universitat Jaume I, 2015.
- [38] J. Gilabert, Relación del coeficiente de permeabilidad de membranas cerámicas con las condiciones de síntesis. MSc thesis, Universitat Jaume I, 2012.
- [39] M.-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez, Comparison of extruded and pressed low cost ceramic microfiltration membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2015) in press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010>.
- [40] W. Li, W. Xing, N. Xu, Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes, *Desalination.* 192 (2006) 340–345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.042>.
- [41] J. Marchese, M. Almandoz, M. Amaral, L. Palacio, J.I. Calvo, P. Pradanos, et al., Fabricación y caracterización de membranas cerámicas tubulares para microfiltración, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 39 (2000) 215–219.
- [42] E. Sánchez, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón, Síntesis de membranas cerámicas para la regeneración de baños de cromado agotados, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44 (2005) 409–414.
- [43] A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. García-Ten, F. Ginés, E. Sánchez, et al., *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, 2nd ed., Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, 2000.
- [44] E. Sánchez, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón, Ceramic membranes for continuous regeneration of spent chromium plating baths, *Key Eng. Mater.* 264-268 (2004) 2211–2214.
- [45] F.A. Almeida, E.C. Botelho, F.C.L. Melo, T.M.B. Campos, G.P. Thim, Influence of cassava starch content and sintering temperature on the alumina consolidation technique, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1587–1594. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.006>.
- [46] R.M. German, *Sintering, theory and practice*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [47] S.J. Kang, *Sintering. Densification, grain growth & microstructure*, Elsevier Ltd, Oxford, 2005.

- [48] M. Rahaman, Ceramic processing and sintering, 2nd ed., Marcel Dekker, INC., New York, 2003.
- [49] S. Sales, M.-M. Lorente-Ayza, J. Gilabert Albiol, E. Sánchez, S. Mestre, Efecto de las características del almidón sobre la permeabilidad de las membranas cerámicas, in: XIII Congr. Nac. Mater., Barcelona, 2014: p. 115.
- [50] M.-M. Lorente-Ayza, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 2333–2341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>.
- [51] F.A. Gilabert, V. Cantavella, M. Dal Bó, E. Sánchez, Modeling microstructural damage of silicate-based ceramics and its influence on macroscopic fracture strength, Acta Mater. 70 (2014) 30–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.026>.
- [52] L. Shen, Z. Chen, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 3748–3755. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.041>.

## **Glossary**

$K_p$ : specific permeability to water ( $m^2$ )

$\epsilon_{sf}$ : surface porosity

$\epsilon_c$ : critical porosity

$\epsilon_G$ : green porosity

$\epsilon_{GT}$ : porosity theoretically obtained after discounting the volume occupied by starch

$\epsilon_S$ : sintered total porosity

$\epsilon_W$ : open porosities calculated by means of water absorption and bulk density

$\tau$ : tortuosity factor

$BD_G$ : bulk density of the green samples

$BD_S$ : bulk density of sintered membranes

DP: densification parameter



## 6. ARTICULO 3



## Artículo 3: Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes

M-M. Lorente-Ayza, M. J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre.

Journal of European Ceramic Society, 35 (2015) 2333-2341

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>

### **Resumen:**

El almidón se emplea habitualmente como generador de poros en membranas y otras cerámicas porosas. En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio para evaluar el efecto de las características de los almidones (impurezas, tamaño de partícula) sobre las propiedades de membranas de microfiltración formuladas con materias primas naturales (la matriz cerámica se compone de cuarzo, albita y mullita). Estos almidones tienen diferente naturaleza: patata, guisante, maíz y trigo.

Los resultados indican que la distribución de tamaño de poros y el coeficiente de permeabilidad al agua de la membrana se puede controlar modificando únicamente el tamaño de partícula del almidón. De esa forma, se han obtenido correlaciones entre el diámetro medio superficial del almidón y las propiedades de la membrana (tamaños de poros característicos  $d_{16}$  y  $d_{50}$  y coeficiente de permeabilidad). Además, para obtener cambios significativos en la distribución de tamaño de poros y un aumento en la permeabilidad de las membranas, es necesario emplear un almidón que tenga un tamaño medio de partícula superior a 50  $\mu\text{m}$ .



*Journal of the European Ceramic Society, 35 (2015) 2333-2341*

## **Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes**

M-M. Lorente-Ayza <sup>a</sup>, M. J. Orts <sup>a</sup>, V. Pérez-Herranz <sup>b</sup>, S. Mestre <sup>a,\*</sup>.

<sup>a</sup>Instituto de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain).

<sup>b</sup>IEC Group, Universitat Politècnica de València (Spain).

\*Corresponding Author

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>

### **Abstract**

Starch is used as the porosity generator in membranes and other porous ceramics. A study was conducted to evaluate the effects of the characteristics of the starches (impurities, particle size), obtained from potato, pea, maize and wheat, on the properties of microfiltration membranes formulated with traditional raw materials (the ceramic matrix was composed of quartz, albite and mullite). The results indicated that the pore size distribution and permeability coefficient of the membrane can be controlled by modifying only the particle size of starch. In this way, correlations were obtained between surface mean diameter of starch and membrane properties (characteristic pore diameters  $d_{16}$  and  $d_{50}$ , and permeability coefficient). Moreover, it is necessary to use a starch having a mean particle size greater than about 50  $\mu\text{m}$  in order to obtain a significant change in the pore size distribution and an increase in the permeability of the membrane.

**Keywords:** Membrane; Porosity; Permeability; Starch; Particle size.

### **1. Introduction**

Ceramic porous materials have been a subject of research due to their potential applications in different types of membranes, as well as in other fields as catalyst supports [1], acoustic or thermal insulators [2], and biomaterials [3] among others.

The synthesis of porous ceramics frequently includes a substance which disappears during the thermal treatment of sintering (by decomposition, evaporation, melting or burning [4]), generating an additional network of pores that modify the membrane pore size distribution that could be obtained with the ceramic composition by itself. As examples, the melting and evaporation of poly(methylmetacrylate) described by Zeng et al. [5], the decomposition of urea by Vijayan et al. [6] or the burning of flour by Slosarczyk et al. [7]. The range of materials employed to create porosity in ceramics is broad, as the reviews about this subject have shown (Chevalier et al. [4]).

The addition of a temperature sensitive component in order to create porosity in the support is applied in the manufacture of membranes based on advanced ceramics (alumina, titania, zirconia), and also of membranes based on traditional compositions

[8] or local raw materials (clays [9,10], perlite [11]). Numerous materials have been used as pore generators, starting by chemically pure substances (urea [6]), going through processed substances (corn starch [11]), and ending in natural products (poppy seeds [2], rice bran [10]), or even in wastes (sawdust [8], fly ash [9,12]). Starches are broadly employed as materials for generating porosity in ceramics as they produce pores during burning out around 500°C [13-15]. In addition, they are easy to burn, cheap and environmentally friendly [4]. However, starch, as a substance derived from natural sources (potato, pea, corn, wheat, etc.), and subjected to different processes of extraction and conditioning, has a wide range of characteristics that can affect the final properties of the resulting membrane. Usually, in each research about membranes only one specific type of starch is used as pore generator. Therefore, this specific type of starch is a fixed parameter along the investigation. However, the availability of different types of starch opens the door to modify the properties of the membrane without changing the raw material's proportions or the processing parameters, as shown by Gregorova et al. [16]

One of the most interesting properties of a membrane is the permeability coefficient that is related with the geometry of the membrane's pore network. Many models have been proposed, based on different approximations, in order to relate the permeability of a porous solid with the characteristics of its own pore network. Some models are simple as the Hagen-Poiseuille or the Kozeny-Carman equations [17]. However, the complexity of the model grows as the description of the pore network geometry became more rigorous (as examples, the application of grain models [18] or digitized structure models [19]). In consequence, the phenomenological approaches remain of unique usefulness for the quantification of membrane's final properties [20].

This research was focused on analyzing the effects of different types of starches, its distinct characteristics, on the properties of low-cost ceramic microfiltration membranes. The aim was to extend the range of membrane features (porosity, permeability), without modifying the proportions of the raw materials or the processing. Additionally, an attempt was made to relate membrane's permeability with the particle size of the specific type of starch used as pore generator through a simple model.

## **2. Experimental**

The raw materials of the ceramic membranes were clay (UA-50, Mineraria, Spain), micronized sodium feldspar (courtesy of Pamesa, S.A. Spain) and feldspatic sand (AFS-125, Imerys, Spain). They were proportioned by weight in 40:40:20 ratios respectively. As a result, the global mixture was approximately 72.0 SiO<sub>2</sub>, 17.6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.2 Na<sub>2</sub>O, 1.5 K<sub>2</sub>O, 0.6 TiO<sub>2</sub>, 0.5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3 CaO and 0.2 MgO, with a loss on ignition of 2.9 wt%.

Six different starches were selected as pore generators: S1 (potato starch, Roquette Freres S.A., France), S2 (potato starch, Sigma-Aldrich Co. USA), S3 (wheat starch, Roquette Freres S.A., France), S4 (pea starch, Roquette Freres S.A., France), S5 (pea fiber L50M, Roquette Freres S.A., France), S6 (maize starch extra pure, Fisher Chemical, USA). The above raw materials were processed as received, in powdery state. In addition, a

supplementary pore generator was prepared by sieving the S6 starch through a 200  $\mu\text{m}$  mesh that was named S7.

The particle size distribution of the starches was obtained by dry laser diffraction (master sizer 2000, Malvern Instruments Ltd. UK) and the characteristic diameters  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ ,  $D_V$  and  $D_S$  were calculated. The parameters  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  and  $D_{10}$  are the cut off particle size below which 90%, 50% and 10% of the total particle volume lies. The parameters  $D_V$  and  $D_S$  are respectively the volume mean diameter and the surface mean diameter. The humidity was obtained from the weight loss after drying at 110°C in an electrical oven (kg of water by 100 kg of dry solid). The true density of the dried starches was measured by helium pycnometry (Ultrapycnometer 1000, Quantachrome Inc., USA.) and the ash content was determined by treating every starch at 1000 °C. Finally, the chemical analysis of the ashes was performed by EDX (Genesis 7000 SUTW, EDAX, USA), connected to a FEG-SEM (Quanta 200F, FEI Co, USA).

The ceramic raw materials were proportioned by weight and then dry mixed in a blade mill (Multitrio, Moulinex International, France). Once homogenized, the chosen starch was added gradually to the blade mill to avoid the formation of large agglomerates. All experiments were performed using mixtures calculated to contain 85% of ceramic material and 15% of dry starch (Table 1), except the reference mixture without starch (whose true density was measured by helium pycnometry). The volume fraction of starch was between 23% and 25% in all the raw material mixtures, and therefore beyond the percolation threshold of 18% indicated by Gregorová et al [21].

Table 1. Composition of the mixtures.

Ref	Clay	Feldspar	Sand	Starch	
				type	%
C0	40	40	20	-	-
C1	34	34	17	S1	15
C2	34	34	17	S2	15
C3	34	34	17	S3	15
C4	34	34	17	S4	15
C5	34	34	17	S5	15
C6	34	34	17	S6	15
C7	34	34	17	S7	15

The eight mixtures were moistened to a water content of 5.5 kg H<sub>2</sub>O/100 kg dry solid. Cylindrical test specimens of 50 mm diameter and 3-4 mm thickness were formed by uniaxial dry pressing at 300 kg·cm<sup>-2</sup> and dried in an oven at 110°C for not less than 24 h. The bulk density of the green samples, and later of the sintered ones, was measured by mercury displacement.

The green specimens were sintered in two steps (Figure 1). Initially, the starch was oxidised in a muffle furnace with a slow treatment characterised by a maximum temperature of 500°C and a soaking time of 1 h (K60L, Nannetti Spa. Italy). Finally, the specimens were sintered in a fast electric kiln (Pirometrol S.A. Spain). The last thermal

step was designed to balance the porosity and mechanical strength in the sintered membranes, and was characterized by a soaking time of 1 hour at 1100 °C.

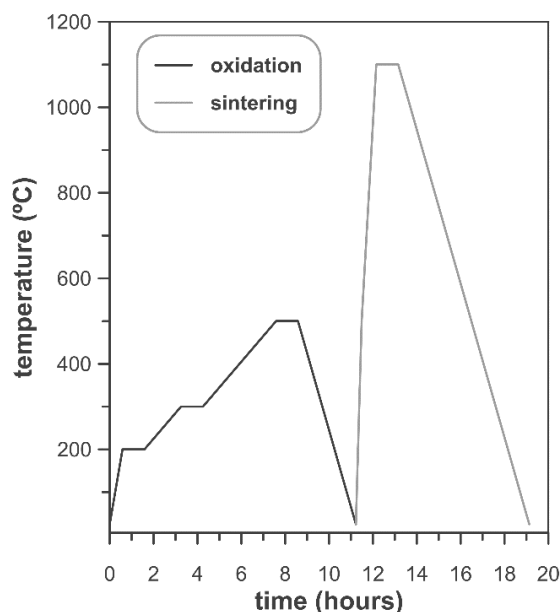


Figure 1. Thermal treatment employed for oxidizing the starch and sintering the membranes.

The pore size distribution of the membranes was measured by mercury intrusion porosimetry (AutoPore IV 9500, Micromeritics Instruments Co, USA), and the open volume of pores and characteristic pore diameters ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$  and  $d_{84}$ ) were calculated. The water uptake was measured by the boiling water immersion method and the permeability coefficient for water was obtained with a liquid permeameter (LEP101-A, PMI, USA). Additionally, the true density of the membranes was measured by helium pycnometry of dry-milled samples, the mineralogical composition was obtained by XRD (D8 Advance, Bruker Co, USA), and the microstructure of some membranes was analysed by FEG-SEM.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Starches characterization

The humidity of the starches covered a fairly wide range (Table 2). In three of them, humidity was around 15 wt%, while in other was clearly above, and in the two remaining, humidity was below. The true density of the starches S1, S2, S3, S4 and S5 was almost the same considering the uncertainty of measurement (Table 2), while this physical magnitude was significantly lower for starch S6. In spite of these differences, the processing of the raw material mixtures was accomplished as in the C0 composition.



Table 2. Moisture content of the starches and their true density after drying.

Starch	Moisture (wt%)	True density (g·cm <sup>-3</sup> )
S1	22.3	1.51 ± 0.02
S2	16.8	1.51 ± 0.02
S3	14.6	1.51 ± 0.02
S4	14.6	1.51 ± 0.02
S5	8.7	1.50 ± 0.02
S6	9.9	1.37 ± 0.02

The ash content of the starches was less than 1 wt%, except in the case of S5 which was markedly higher (Table 3), possibly due to its production process, which incorporates greater proportion of impurities. By contrast, S2, S3 and S4 starches stand out for its low ash content. The ash content combined with EDX analysis provided the type and content of impurities. The results indicated that the starch S5 contains the greatest amount of impurities, followed by the starch S6 at a great distance. By contrast, starch S2 contained the lowest amount of impurities. The elements founded in greater proportions in the ashes were potassium, sodium, phosphorus and calcium. These elements could act as fluxes during the sintering step.

Table 3. Ash and impurity content of the starches.

Starch	Ash content (% wt)	Impurities (mg/kg of dry starch)									
		Na	K	Mg	Ca	Zn	P	Cl	Cu	Si	Al
S1	0.71	7	48	12	100	9	145	-	12	2	-
S2	0.17	9	37	3	6	2	38	-	2	1	-
S3	0.37	52	28	3	15	10	74	-	15	1	-
S4	0.29	74	46	4	6	1	24	-	2	3	-
S5	3.53	368	1198	119	207	0	108	41	-	9	3
S6	0.83	274	14	5	17	23	38	38	26	2	-

Particle size distributions of starches covered a rather broad range (Figure 2). The finest starches were S3 and S4, the coarsest were S5, S7 and S6, while particle size distributions of S1 and S2 occupied an intermediate position. The shape of the particle size distributions was symmetrical, except for S5, S6 and S7, which possessed a tail in the interval of lower diameters. The characteristic diameters indicated that the seven selected starches spanned an order of magnitude in particle diameter, taken as D<sub>50</sub> (Table 4). From these results, it can be inferred that starch S3 should generate pores with diameter approximately one tenth of starch S6. Various options exist for D<sub>50</sub> values less than half of the corresponding to starch S6, but a gap in D<sub>50</sub> values was detected between the obtained for S6 sample and the following commercial starch in size (S5). In order to cover this gap in D<sub>50</sub> values, the starch S7 was prepared.

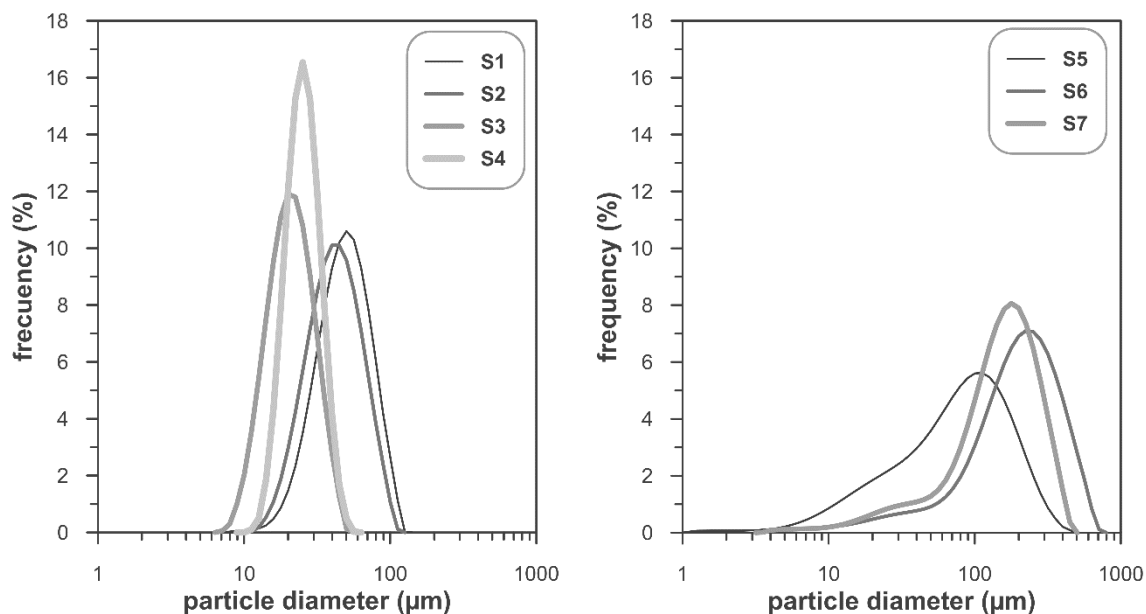


Figure 1. Starches' particle size distributions.

Table 4. Starches' particle size distribution parameters.

Starch	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	D <sub>v</sub> (μm)	D <sub>s</sub> (μm)
S1	26	46	76	49	41
S2	22	39	67	42	35
S3	12	20	31	21	18
S4	17	24	34	25	23
S5	16	75	184	90	35
S6	57	190	393	211	95
S7	43	145	274	154	79

### 3.2. Membrane characteristics

The true density of starches and the mixture of ceramics raw materials ( $2.64 \pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), plus the data of bulk density of the green membranes allowed the estimation of their porosity (Figure 3). The addition of starch causes a reduction in the bulk density of the green membrane. This is the result of lower true density of starch, together with the smaller compaction during pressing, as the porosity increases respect to the value corresponding to composition C0. In addition, starches' true density data allowed to discount the volume occupied by every starch in the green membranes simulating their state once the oxidation step of the thermal cycle has finished ( $\epsilon_{GT}$  in Figure 3). It was found that  $\epsilon_{GT}$  was practically independent of the starch employed. Accordingly, the porosity of the membranes at the start of the sintering step was nearly the same for all compositions except C0. This fact facilitated the assessment of the effects of starch's characteristics on the properties of membranes.

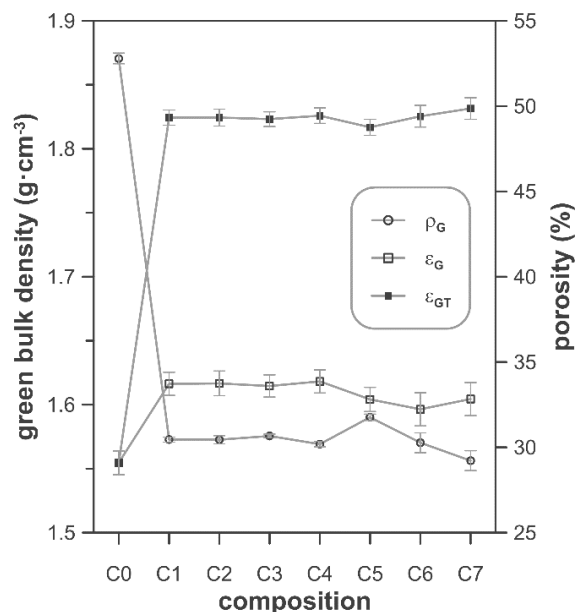


Figure 3. Measured bulk density ( $\rho_G$ ) and porosity ( $\epsilon_G$ ) of green membranes, and also calculated porosity excluding the starch ( $\epsilon_{GT}$ ).

After sintering, membranes were obtained free of defects and with sufficient strength to perform characterization tests. It should be mentioned that other methods of preparing the mixture of raw materials caused defects in the membranes and thus were discarded (specifically, wet mixing and granulation were investigated). The sintered membranes were composed by quartz, albite and mullite (Figure 4), and showed a broader range of bulk densities than that of the green ones, which indicated that the effects of the voids left by starches during sintering had been different (Figure 5).

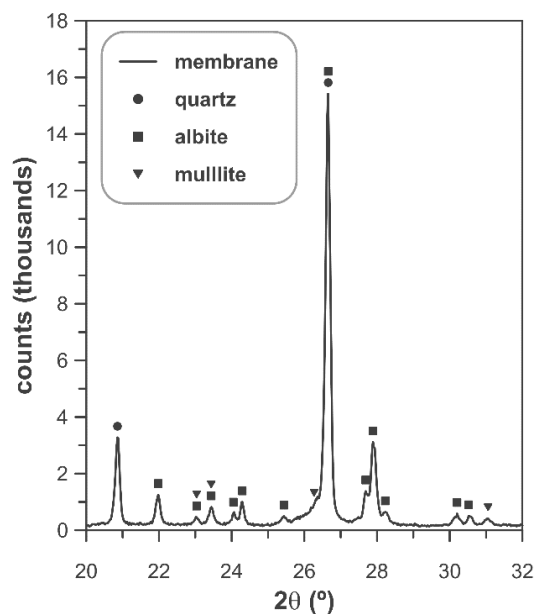


Figure 4. Diffractogram of membrane C0.

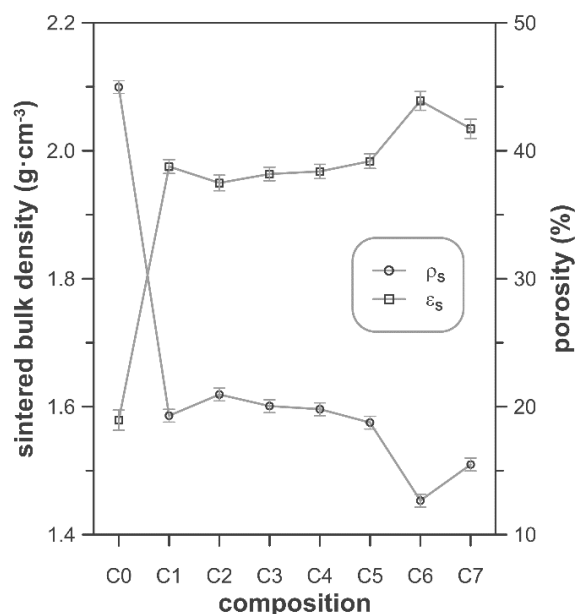


Figure 5. Bulk density ( $\rho_s$ ) and porosity ( $\epsilon_s$ ) of sintered membranes.

The porosity and densification (defined as the change of porosity of the specimen as a consequence of sintering, divided by its initial porosity [22]) of synthesized specimens were calculated from the measured true density of the sintered membranes ( $2.59 \pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). The results indicated that the addition of starches increased porosity and reduced densification in relation to the reference composition C0, but differences existed depending on added starch. Thereby, there is an approximately linear relationship with negative slope between densification and the particle size of starch (taken as  $D_{50}$ , Figure 6), which is consistent with the increased difficulty in removing the largest pores during sintering.

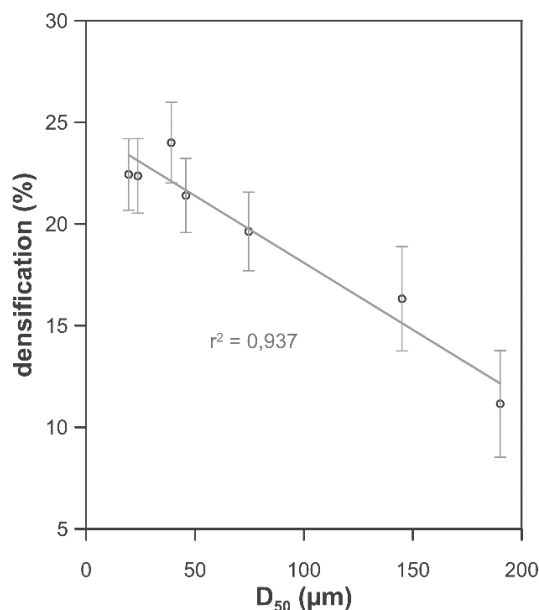


Figure 6. Relation between densification of sintered membranes and  $D_{50}$  of the employed starch.

On the other hand, the impurity content of the starches did not seem to exert a significant effect on sintering, which is consistent with the high proportion of fluxes provided by the raw materials, but it could be an important factor for membranes based on high-purity oxides. In addition, SEM images (Figure 7) showed that the microstructure of the supports considerably changed depending on the specific added starch. As an example, the S2 starch ( $D_{50}$  near the lower limit of the range explored) generated abundant rounded pores, and apparently with little direct interconnections (black areas in the image), while the coarsest starch S6 produced bigger pores, but less regular and apparently interconnected by openings of higher area.

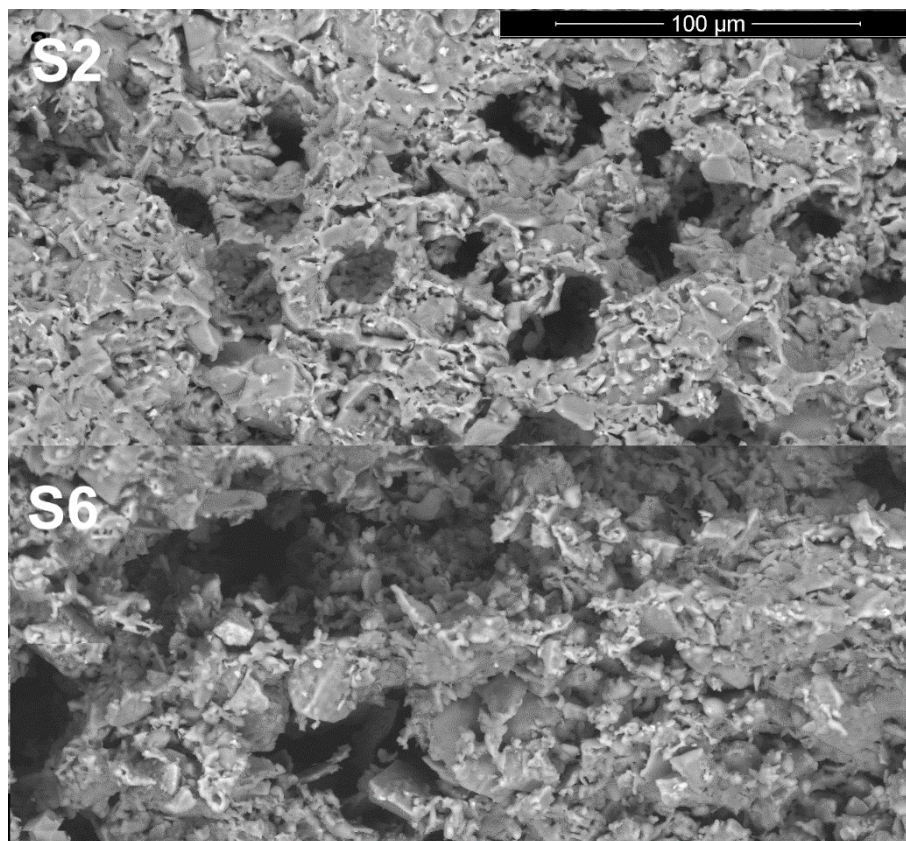


Figure 7. Microstructures of the membranes obtained from starches S2 and S6.

The total pore volume, calculated from the bulk density of the ceramic matrix and the true density of the membranes, showed a very good correlation with the water uptake (Figure 8). The value of the slope, very close to 0.01, indicates that practically all the porosity of the membranes was open. By contrast, mercury intrusion porosimetry always resulted in lower values of the open volume of pores, indicating that a fraction of the open porosity was below the detection limit of the equipment used (0.005  $\mu\text{m}$ ). This fraction of the open porosity was also a function of added starch. Obviously, the employed starch affects the pore size distribution of the membrane modifying, among other features, the fraction of pores whose inlet is below the limit achievable by mercury intrusion. Broadly, the finer starches tend to increase the fraction of pores undetectable by mercury intrusion, but a direct correlation has not been identified, suggesting that the mixing process can affect to some extent the pore size distribution generated in the sintered membrane.

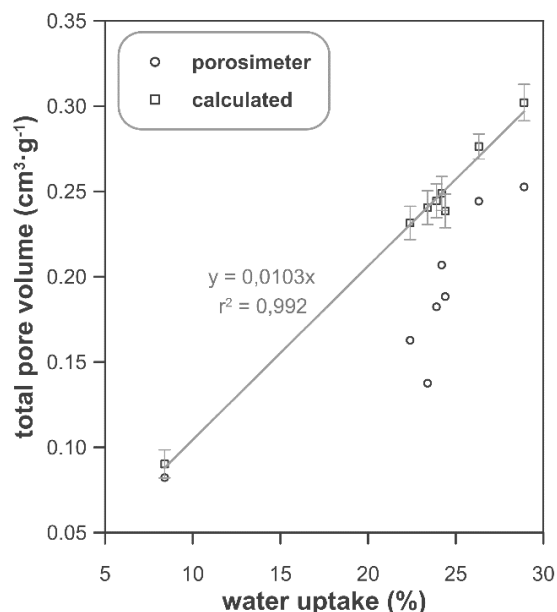


Figure 8. Relations between membrane's water uptake and the open pore volume measured by mercury porosimetry, and also the calculated total pore volume.

Membrane's pore size distribution showed bigger differences than those of porosity as a consequence of the effect of the starch (Table 5 and Figure 9). In general, the monomodal distribution of reference membrane C0 shifted to larger diameters and showed a trend to become bimodal for the membranes synthesized employing starch. This trend culminates in membranes C6 and C7, whose pore size distribution is bimodal. Despite this clear trend, a direct correlation was not detected between particle size distribution of the employed starch and pore size distribution generated in the membrane. It probably was due to differences in the physical basis of each measurement (light diffraction for particle size and mercury intrusion for pore size, and in this method the measured diameter corresponds to the pore inlet and not the real diameter of the pore). However, some correlations were identity between the characteristic diameters of particle and pore, which could be used to estimate the average pore size that a particular starch could generate in the membrane. Specifically, the best results were obtained by relating  $D_s$  and pore diameters  $d_{16}$  and  $d_{84}$  with a quadratic polynomial (Figure 10). In addition, the  $D_{50}$  diameters of starches also showed a quadratic relation with the same characteristic pore diameters, but with slightly lower regression coefficients (they were not included by this reason). This parabolic trend means that to generate large pores in the membrane, or more correctly large pores whose inlet is also large, it is necessary to use starches with large particle sizes (for example, a starch with a  $D_s$  of 60  $\mu\text{m}$  would be required to generate a membrane with a  $d_{50}$  of 5  $\mu\text{m}$ ). However, the average particle size of most commercial starches is less than 40  $\mu\text{m}$ , which is the interval of the curve where the effect of starch's particle size on the pore size of the membrane is smaller. The found equation is less time-consuming to obtain for a given system than the relation proposed by Gregorova et al. [16] between the results of laser diffraction of starch and image analysis of 2D polished sections of the membranes.

Table 5. Pore size distribution parameters, water uptake and permeability coefficients of membranes.

Ref.	$d_{16}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{84}$ ( $\mu\text{m}$ )	Water uptake (%)	$K_p \cdot 10^{-14}$ ( $\text{m}^2$ )
C0	1.5	1.2	0.8	8.4	$\approx 0$
C1	6.3	3.7	1.6	23.9	$1.6 \pm 0.4$
C2	6.1	3.6	1.6	22.4	$1.4 \pm 0.2$
C3	4.4	3.2	1.3	24.4	$2.29 \pm 0.10$
C4	4.7	2.9	1.5	23.4	$1.67 \pm 0.12$
C5	6.4	3.8	1.8	24.2	$2.55 \pm 0.16$
C6	17.6	9.5	2.5	28.9	$23 \pm 2$
C7	13.2	7.2	2.1	26.3	$13.8 \pm 1.4$

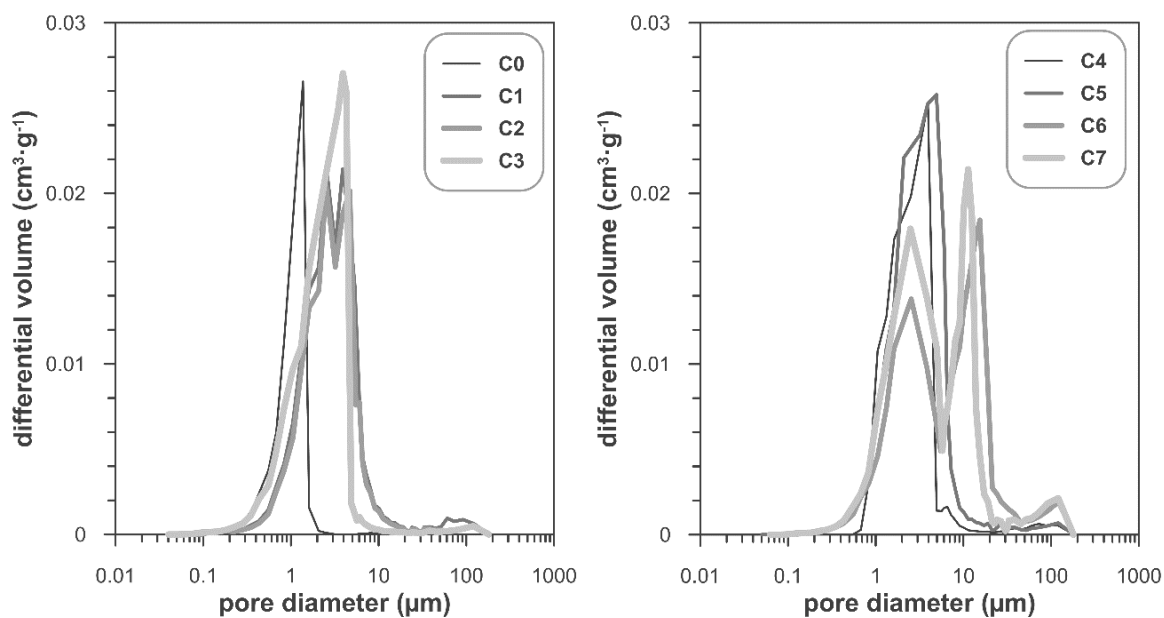


Figure 9. Differential pore size distribution of the membranes.



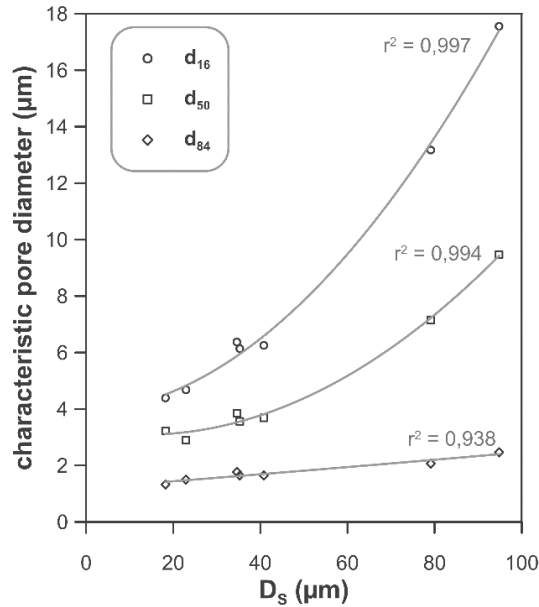


Figure 10. Relations between the characteristic pore diameters of the membranes and the surface mean diameter of the employed starch.

The characteristics of the employed starches were clearly reflected in membrane's permeability coefficient, with changes of an order of magnitude (Table 5). Consequently, membrane's permeability can be modified while maintaining constant the proportion of starch in the mixture of raw materials, using starches with different particle size distribution. The measured flux through the membranes ranged from 580 to 8560  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ , interval over the limit of 50  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$  suggested for microfiltration membranes by Mulder [23]. This results are comparable to other experimental values for ceramic membranes (815  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$  for a membrane derived from perlite [11], 1440  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$  for a membrane obtained from  $\text{CaCO}_3$ , quartz and kaolin [24], and 17500  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ , for a membrane synthesized from an 80 wt% of clay and 20 wt% of starch [25]).

A simple model was investigated to relate membrane's permeability of the membranes with the characteristics of the starch used, taking advantage of the relationship between the membrane's pore size and the surface mean diameter of starch. The Hagen-Poiseuille equation [17] [Eq. 1] relates the permeability coefficient ( $K_p$ ) with the pore radius ( $r$ ), the water viscosity ( $\eta$ ), the surface porosity ( $\varepsilon_{sf}$ ) and the tortuosity factor ( $\tau$ ).

$$K_p = \frac{\varepsilon_{sf}}{8\eta\tau} r^2 \quad [\text{Eq. 1}]$$

Assuming that the ratio  $\varepsilon_{sf}/\tau$  varies little between the membranes, the model predicts an approximately linear relationship between  $K_p$  and  $r^2$ . This trend was obtained for both  $d_{16}$  and  $d_{50}$  (Figure 11). However, the correlation was slightly better with the  $d_{16}$  parameter, which is logical, since the fluid preferentially flows through the pores of largest diameters. A 4<sup>th</sup>-order polynomial equation was expected to relate  $D_s$  with  $K_p$  as a result of combining the parabolic equation relating  $D_s$  and  $d_{16}$  with Hagen's equation, but a simpler quadratic equation was found to give a satisfactory correlation (Figure 12).

This equation indicates that a starch of large particle size is necessary to increase the permeability of the membranes ( $D_s > 50 \mu\text{m}$ ). As the most frequent  $D_s$  of commercial starches lies between 20 and 50  $\mu\text{m}$ , they hardly modify the permeability. In consequence, it is necessary to select carefully the particle size of the starch in order to induce significant changes in the permeability.

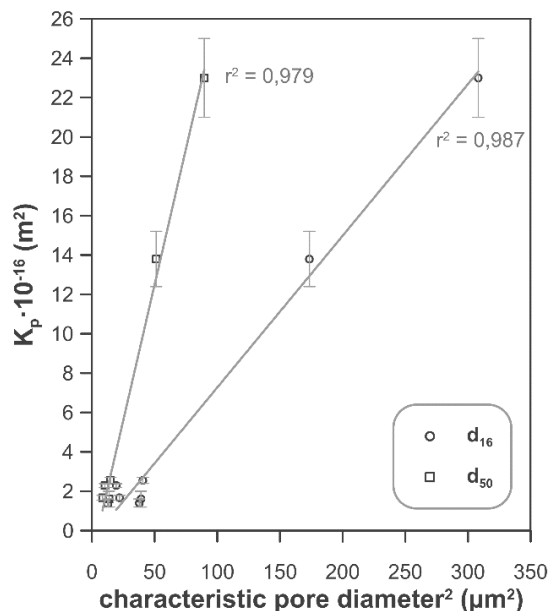


Figure 11. Relations between the permeability coefficient of the membranes and their characteristic pore diameters.

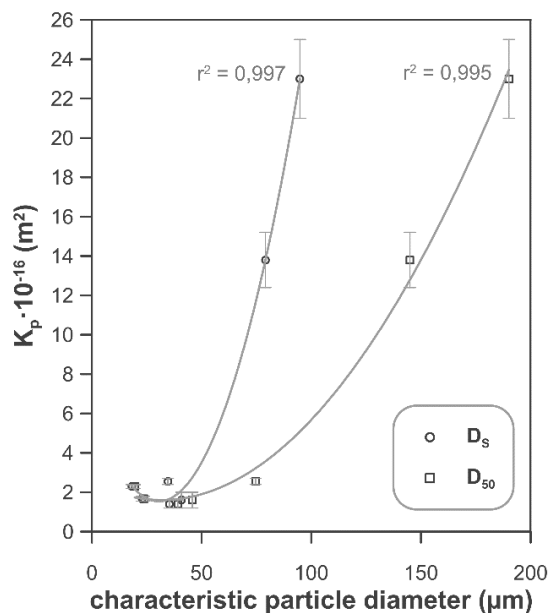


Figure 12. Relations between the permeability coefficient of the membranes and two characteristic particle diameters ( $D_s$  and  $D_{50}$ ) of the employed starch.

#### **4. Conclusions**

Starches as a material of natural origin have a broad range of characteristics that influence their role as pore formers in microfiltration ceramic membranes. Characteristics as water content, true density of dry starch, particle size distribution and impurity content varies between wide margins, and this variability of starch's characteristics can be reflected in the properties of membranes, both in green and sintered state.

The content of impurities does not seem to influence the final properties in the case of membranes based on traditional raw materials, while the particle size distribution is the characteristic that causes greater effects on the membrane. Specifically, as the starch particle size increases, the densification during sintering decreases, the pore size distribution shifts to larger diameters tending toward bimodality, and the porosity and the permeability coefficient increases.

Variations in starch's particle size have been related to the membrane's final properties in most of the cases. In particular, the relation between  $D_s$  and densification is approximately linear, whereas a quadratic relation was found with the permeability coefficient. As a result, it can be estimated that starches with a diameter greater than 50  $\mu\text{m}$  (as  $D_s$ ) are required to exert a significant effect on membrane properties.

#### **Acknowledgements**

The authors thank Spanish Ministerio de Economía y Competitividad their support for the development of this research (Plan Nacional de I+D, ref. CTQ2012-37450-C02-02).

#### **References**

- [1] Chandrappa G.T., Steunou N., Livage J. Macroporous crystalline vanadium oxide foam. *Nature* 2002; 416: 702.
- [2] Gregorova E., Pabst W. Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore forming agent. *Ceram. Int.* 2007; 33:1385-8.
- [3] Bae C.J., Kim H.W., Koh Y.H., Kim H.E. Hydroxyapatite bone scaffolds with controlled macrochannel pores. *J. Mater. Sci.-Mater. M.* 2006; 17:517-21.
- [4] Chevalier E., Chulia D., Pouget C., Viana M. Fabrication of porous substrates: A review of processes using pore forming agents in the biomaterial field. *J. Pharm. Sci.* 2008; 97:1135-54.
- [5] Zeng T., Dong X.L., Chen S.T., Yang H. Processing and piezoelectric properties of porous PZT ceramics. *Ceram. Int.* 2007; 33:395-9.
- [6] Vijayan S., Narasimman R., Prabhakaran K. A urea crystal templating method for the preparation of porous alumina ceramics with the aligned pores. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013; 33:1929-34.

- [7] Slosarczyk A., Stobierska E., Paszkiewicz Z. Porous hydroxyapatite ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 1999; 18:1163-5.
- [8] Bose S., Das C. Preparation and characterization of low cost tubular ceramic support membranes using saw dust as a pore-former. *Mater. Lett.* 2013; 110:152–5.
- [9] Seffaj N., Alami Younsi S., Persin M., Cretin M., Albizane A., Larbot A. Processing and characterization of TiO<sub>2</sub>/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrafiltration membranes deposited on tubular support prepared from Moroccan clay. *Ceram. Int.* 2005; 31:205–10.
- [10] Mahmudul Hasan M., Shafiquzzaman M., Shafiul Azam M., Nakajima. J. Application of a simple ceramic filter to membrane bioreactor. *Desalination* 2011; 276:272–7.
- [11] Majouli A., Tahiri S., Alami Younsi S., Loukili H., Albizane A. Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan perlite for microfiltration process. Application to treatment of industrial wastewaters. *Ceram. Int.* 2012; 38:4295-303.
- [12] Cao J., Dong X., Li L., Dong Y. Hampshire S. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014; 34:3181–94.
- [13] Yang G.C.C., Tsai C. Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates. *Desalination* 2008; 233:129–36.
- [14] Li S., Wang C., Zhou J. Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics. *Ceram. Int.* 2013; 39:8833-9.
- [15] Topates G., Petasch U., Adler J., Kara F., Mandal H. Production and permeability of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics produced by starch addition. *J. Asian Ceram. Soc.* 2013; 1:257-61.
- [16] Gregorova E., Pabst W., Bohacenko I. Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006; 26:1301-9.
- [17] Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. 2<sup>nd</sup> ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 1997, p.169-72.
- [18] Kainourgiakis ME, Kikkinides ES, Galani A, Charalambopoulou GC, Stubos AK. Digitally reconstructed porous media: transport and sorption properties. *Trans. Porous Med.* 2005; 58:43-62.
- [19] Kikkinides ES, Stoitsas KA, Zaspalis VT, Burganos VN. Simulation of structural and permeation properties of multi-layer ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* 2004; 243:133-41.
- [20] Burganos V.N. Modeling and simulation of membrane structure and transport properties, in: Drioli E., Giorno L. (Eds.), *Comprehensive membrane science and engineering*, Vol 1. Elsevier, Kidlington (UK), 2010, pp 29-73.
- [21] Gregorová E, Zivcová Z, Pabst W. Porosity and pore space characteristics of starch-processed porous ceramics. *J. Mater. Sci.* 2006; 41:6119-22.

- [22] German R. M. *Sintering, theory and practice*. John Wiley & Sons, New York, 1996, pp 11-12.
- [23] Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. 2<sup>nd</sup> ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 1997, p.16-7.
- [24] Vasanth D, Pugazhenth G, Uppaluri GR. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. *J. Membr. Sci.* 2011; 379:154-63.
- [25] Palacio L, Bouserdi Y, Ouammou M, Albizane A, Bennazha J, Hernández A. et al. Ceramic membranes from Moroccan natural clay and phosphate for industrial water treatment. *Desalination* 2009; 245: 501-7.



## 7. ARTICULO 4





## Artículo 4: On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low cost ceramic membranes

M-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, V. Sanz, E. Sánchez

Ceramics International, 42 (2016) 18944–18954

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.046>

### Resumen:

El almidón se emplea habitualmente como material generador de poros en la fabricación de membranas cerámicas de bajo coste, debido a su precio económico, inocuidad, respeto hacia el medio ambiente y facilidad de combustión. Sin embargo, la influencia de los residuos generados durante la combustión del almidón (cenizas) se desdeña. El presente estudio analiza la influencia de las cenizas generadas por seis almidones diferentes (que poseen un tamaño de partícula similar) sobre las características de soportes cerámicos de bajo coste. Los resultados indican que los almidones generan diferentes cantidades de cenizas, en valores comprendido entre 0,17 y 0,71 % en peso. Además, dichas cenizas contienen diferentes elementos en su composición, tales como sodio, potasio o calcio, que pueden actuar como fundentes en la composición cerámica, modificando las características de los soportes obtenidos (principalmente la porosidad abierta, la permeabilidad al agua y la distribución de tamaño de poro). También se ha observado que conforme el contenido en cenizas aumenta, el efecto de los elementos fundentes en las propiedades microestructurales de las membranas cerámicas (porosidad, tamaño de poro o permeabilidad) es más significativo. Finalmente, se ha calculado la tortuosidad con un modelo simple derivado de la ecuación de Hagen-Poiseuille; los datos obtenidos muestran que el factor de tortuosidad y su evolución con el tiempo de permanencia a la máxima temperatura de cocción también se ve afectado por las cenizas de los almidones.



*Ceramics International*, 42 (2016) 18944–18954

## **On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low-cost ceramic membranes**

M-M. Lorente-Ayza<sup>a</sup> \*, S. Mestre<sup>a,b</sup>, V. Sanz<sup>a,b</sup>, E. Sánchez<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón. España

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I. Castellón. España

\*Corresponding Author

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.046>

### **Abstract**

Starches are commonly used as a pore generator in the fabrication of low-cost ceramic membranes, since they are cheap, innocuous, environmentally friendly and easy to burn. Nevertheless, the influence of starches residues (ashes) generated during its burning off is dismissed. The present study analyses the influence of the starch ashes, generated by six different starches of similar particle size, on the characteristics of low-cost ceramic supports. The results indicated that starches gave rise to different amounts of ashes ranging from 0.17 to 0.71 wt%. In addition, these ashes contained some chemical elements in their composition, such as sodium, potassium or calcium, which can act as fluxes in the ceramic composition, modifying the characteristics of the obtained supports (mainly open porosity, water permeability and pore size distribution). It has also been observed that when the ash content grows the effect of the fluxing elements on the evolution of the microstructural features of the ceramic membrane (porosity, pore size or permeability) becomes more significant. Finally, tortuosity was calculated with a simple model derived from the Hagen-Poiseuille equation; the obtained data showed that tortuosity factor and its evolution with dwelling time were also affected by the starch ashes.

**Keywords:** B: Porosity; E: Membrane; Starch; Permeability; Tortuosity

### **1. Introduction**

Processes based on membranes are widespread in the industry because of their numerous applications for the treatment and purification of wastewater. The two most common membranes are polymeric and ceramic. For the ease of manufacturing and lower cost, polymeric membranes find much more industrial applications [1]. However, ceramic membranes exhibit interesting advantages over the polymeric ones such as their greater resistance to temperature and chemical attack as well as reduced tendency to fouling [1–6].

Ceramic membranes traditionally consist of a multilayer assembly of a ceramic support and one or more selective layers, adopting different configurations, discs, plates, tubes,

fibres, etc. The materials used have essentially been refractory ceramic oxides such as alumina, zirconia or titania, due to their excellent chemical resistance. As manufacturing processes, the support is typically shaped by extrusion or powder consolidation whereas the selective layers are deposited on the support by conventional application techniques such as spraying or dipping or more sophisticated techniques such as sol-gel [1–4,7].

However, for many applications of ceramic membranes, high-purity refractory oxides are not necessary as a raw material. Such is the case, for example, of industrial or domestic wastewater treatments in which the quality requirements of treated effluent can be achieved with ceramic membranes obtained with more conventional materials. This would imply a significant reduction of the ceramic membrane cost associated with a lower cost of raw materials and manufacturing process.

As a result of the above, in recent years there has been a growing interest in the scientific community for research into conventional ceramic raw materials which allow to design cheaper ceramic compositions. These new compositions can be used for the manufacture of low-cost ceramic membranes. Thus many raw materials, additives and even wastes have been tested at a laboratory and pilot scale to be incorporated in this type of membrane compositions [8–18].

One of the essential ingredients in such compositions is the pore former. It is a substance of organic nature with a known particle size that, after being burnt out during the sintering thermal treatment, gives rise to a connected pore network which significantly contributes to enhance membrane permeability. In theory, almost any organic material that burns away during heating can be used as pore former. Thus numerous materials have been reported to impart macroporosity to ceramic bodies such as chemically pure substances (urea [19]), processed substances (starch [20–28] or flour [29]), natural products (poppy seeds [30]) or even wastes (sawdust or fly ash [8,16,31,32]). Starch is one of the most frequently used pore-forming agents due to its chemical composition (a polysaccharide consisting theoretically of C, H and O). Hence this natural biopolymer is easy to burn, inexpensive and environmentally friendly [25,33–37]. However, starch, as a substance derived from natural sources, exhibits a wide range of characteristics that can affect the final properties of the resulting membranes [25,35,36,38]. Generally in each investigation the nature of the starch used is kept fixed, therefore the effect of the starch characteristics on the ceramic body properties hardly has been observed and discussed in the literature [22,24,36,37].

Recently, Lorente-Ayza et al. have shown the significant effect of particle size of the starch on the characteristics of ceramic membranes obtained with conventional raw materials [38]. To conduct their study, the authors employed seven starch samples out of five different sources. These authors demonstrated the key role of particle size of the starch on the porous membrane structure and consequently on its permeability.

On the other hand, most reported papers recognize the low proportion of combustion residue (ash) as one of the main advantages for the use of starch as pore generator. For this reason, the possible effect that the starch ash exerts on the characteristics of the ceramic membrane has not been addressed in the literature. While the ash content of

starch generally lies under 1 wt% [38], its effect when a specific porous structure is required should not be underestimated.

For the above reasons it is considered of great interest to address a research aiming at quantifying the possible influence that content and nature of the starch ash may exert on the final characteristics of a ceramic membrane obtained from low cost raw materials. This objective certainly requires the use of different starches that give rise, in turn, to different proportions of ashes of diverse chemical composition. These starches will be added to a standard low cost ceramic membrane composition that will allow to assess the effect of a given ash content on the processing and final characteristics of the ceramic membrane.

## 2. Experimental

### 2.1. Raw materials

Six different starches of diverse sources were selected as pore generators. Some details of these starches are summarized in Table 1. These materials were processed as received, in powdery state.

*Table 1. Source and provider of the starches used in this work.*

Reference	Source	Provider
M1	Corn	Roquette Freres S.A., France
M2	Potato	Sigma-Aldrich Co. USA
M3	Potato	Roquette Freres S.A., France
M4	Wheat	Fisher Chemical, USA
M5	Wheat	Roquette Freres S.A., France
M6	Pea	Roquette Freres S.A., France

The particle size distribution of the as-received starches was obtained with a laser diffraction particle size analyser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd. UK). The water content was measured by drying the starches in an oven at 110°C until constant weight. The ash content of starches was determined by treating every dried starch at 1000°C (RHF 1600, Carbolite, UK) for 60 minutes. According to the literature, these conditions assured the total burnout of the starch [25,36,39]. Finally, the chemical analysis of the ashes was performed by EDX (Genesis 7000 SUTW, EDAX, USA), connected to a FEG-SEM (Quanta 200F, FEI Co, USA).

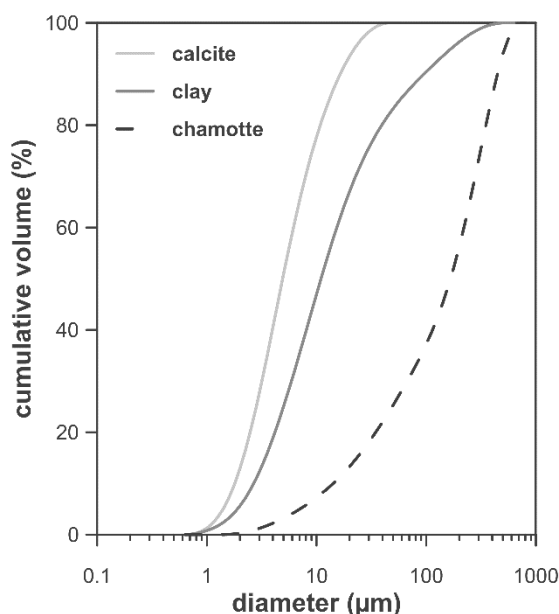
### 2.2 Membrane synthesis

Three inorganic raw materials were used to prepare low cost ceramic membranes: a Spanish clay mixture, calcite (OMYACARB 5-BE, Omya AG, Spain) and industrial chamotte. All these raw materials are commonly used in the tile manufacturing industry in Spain. The raw materials were dry milled in a ball mill until practically no particles over 60 µm mesh were left. Finally, the six starches were introduced in the compositions as an organic pore former. Table 2 shows the chemical and mineralogical composition of

these raw materials. Figure 1 describes the particle size distribution of the three ground inorganic materials obtained with the laser diffraction particle size analyser.

*Table 2. Chemical and mineralogical compositions of the raw materials used (wt %).*

	Clay mixture	Calcite	Chamotte
SiO <sub>2</sub>	67.2	0.24	70.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.3	0.15	20.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	0.02	1.7
CaO	0.4	55.7	0.5
MgO	0.5	0.14	0.4
Na <sub>2</sub> O	0.2	-	4.3
K <sub>2</sub> O	3.0	0.01	2.0
TiO <sub>2</sub>	1.0	-	0.7
Loss on ignition	6.3	43.7	-
Mineralogical composition	Kaolinite, Quartz; Albite, Microcline (potassium feldspar) Muscovite, Hematite	Calcite	Quartz, Albite, Microcline, Hematite



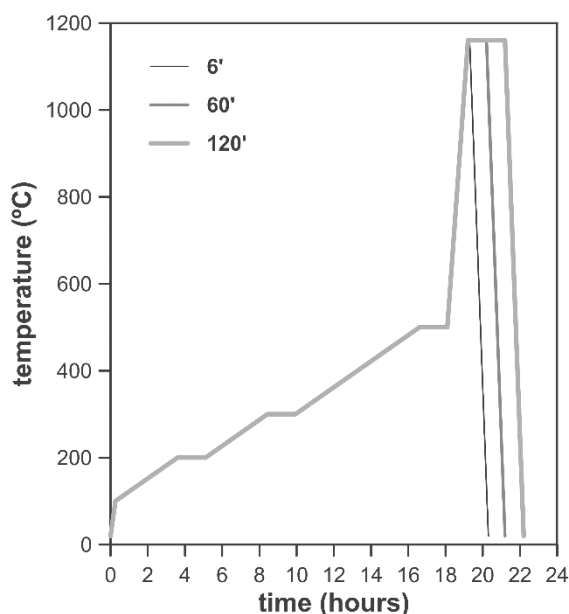
*Figure 1. Particle size distribution of the inorganic raw materials used in this work after dry-milling.*

From these materials, six compositions were formulated as shown in Table 3, adding the same proportion of every starch to the same base composition (B0). The proportions of the different composition ingredients were fixed from previous experience by the authors with low cost ceramic membranes formulations [23,38,40].

*Table 3. Ceramic membrane compositions prepared in this work (wt %).*

Composition	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Clay	60	40	40	40	40	40	40
Chamotte	20	20	20	20	20	20	20
Calcite	20	20	20	20	20	20	20
M1	-	20	-	-	-	-	-
M2	-	-	20	-	-	-	-
M3	-	-	-	20	-	-	-
M4	-	-	-	-	20	-	-
M5	-	-	-	-	-	20	-
M6	-	-	-	-	-	-	20

The raw materials were homogenised and moistened to a content of 5.5 kg H<sub>2</sub>O/100 kg dry solid. Cylindrical test specimens of 50 mm diameter and 7 mm thickness were formed by uniaxial dry pressing at 250 kg·cm<sup>-2</sup> in a laboratory unidirectional press (Model Mignon, Nannetti, S.r.l., Italy) and dried in an oven at 110°C. The dry specimens were then sintered in a laboratory electric kiln (Model Rapido, Pirometrol S.L., Spain) with a thermal cycle characterised by a slow firing cycle up to 500°C (to complete starch burnout) and a soaking time of 6, 60 and 120 minutes at maximum temperature (1160°C), as shown in Figure 2. The maximum temperature was chosen from the results of previous research by the authors [40].



*Figure 2. Thermal cycle for the different membrane samples with a dwell time at maximum sintering temperature of 6, 60 or 120 min.*

The porosity of both dry and sintered membranes was determined by bulk density determination (Archimedes method) [41].

### **2.3. Sintered membranes characterization**

Water uptake was determined as a simple method to calculate open porosity of membranes. Thus water uptake was measured by the boiling water immersion method and open porosity was calculated by means of this value and sintered bulk density [42]. Pore size distribution was measured by mercury intrusion porosimetry (AutoPore IV 9500 Micromeritics, USA) and the average pore size ( $d_{50}$ ) and characteristic diameters ( $d_{16}$  and  $d_{84}$ ) were calculated [43]. Some sintered specimens were also inspected by electron microscopy (FEG-ESEM Quanta 200F, FEI, USA) on cross-sectional surfaces of the samples. Micrographs were obtained from back-scattered electron mode.

Functionality of the membranes was assessed in terms of water permeability measurements by means of an automatic water permeameter specifically designed for disc configuration samples (LEP101-A, PMI, USA). In this equipment the water pressure applied onto the membrane was varied from 0 to 0.34 bars while the water flow through the membrane disc was automatically determined. From direct application of Darcy's law, permeability constant can be calculated according to the equation 1, where  $K_p$  is the water permeability constant ( $m^2$ ),  $\mu$  is the water viscosity ( $0.001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$  and 1 atm),  $E$  is the membrane thickness (m),  $slp$  is the slope of the straight line fit based on Darcy's law ( $m^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ), and  $A$  is the water permeation area (area of chamber section where the membrane is placed, in  $m^2$ ).

$$K_p = \frac{slp \cdot \mu \cdot E}{A} \quad \text{Eq. 1}$$

If the flux values obtained against the applied pressure are represented, a straight line may be obtained and the corresponding slope calculated. When entering the slope value in the equation of Darcy's law, the  $K_p$  value determined for the studied membrane is obtained [7,44,45]. Nevertheless, values of water permeability were recalculated in ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ) units for better comparison with commercial membrane data [40,46].

## **3. Results and discussion**

### **3.1. Starch characterisation**

The characteristic diameters  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  were calculated from the particle size distribution (PSD) obtained by laser diffraction. The parameters  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  and  $D_{10}$  denote the cut off particle size below which 90%, 50% and 10% of the total particle volume lies respectively. Figure 3 and Table 4 describe the starches' particle size characterization. A fourth column in Table 4 has been also included with the difference between  $D_{10}$ , and  $D_{90}$  which denotes, in some extent, PSD wideness.



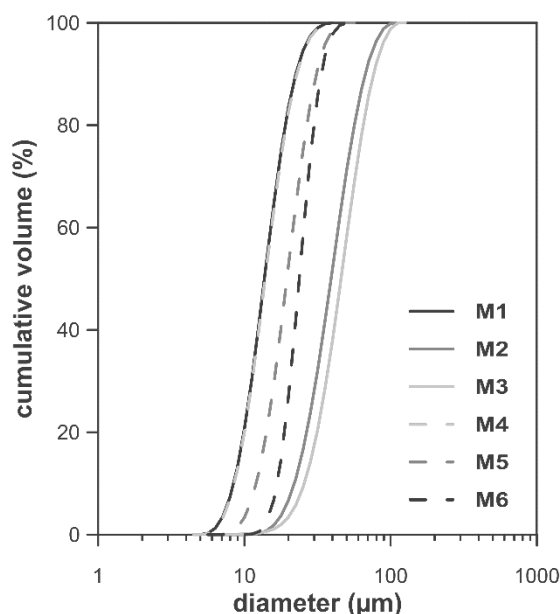


Figure 3. Starches' particle size distribution.

Table 4. Starches' particle size parameters obtained from particle size distribution curves.

Sample	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	D <sub>90</sub> - D <sub>10</sub> (μm)
M1	9	14	22	13
M2	22	39	67	45
M3	26	46	76	50
M4	9	14	23	14
M5	12	20	31	19
M6	17	24	33	16

As it can be observed significant differences in terms of distribution wideness as well as mean particle size can be found among the starch samples. Thus average particle size ( $D_{50}$ ) ranges from 14 (samples M1 and M4) to 46 μm (sample M3) whereas the maximum difference between  $D_{10}$  and  $D_{90}$  which relates to distribution wideness varies in a similar magnitude from 13 μm (samples M1) to 50 μm (starch M3).

Table 5 shows the water content of the as-received starches and the ash content after their burnout. As a consequence of the high hygroscopicity of starch all the samples contain high amounts of water as set out elsewhere [28,34,38]. With regard to ash proportion, although the value lies below 1 wt% in all the samples, the amount of ash significantly varies in the different starch ranging from lower than 0.2 wt% to higher than 0.7 wt%. Hence independently of the chemical composition of the ash this strong variation is expected to influence on the ceramic membrane processability and/or properties once the starch added into the composition has been burnout.

Table 5. Water content of as-received starch samples and ash content after samples' burnout.

Starch	Water content (%) <sup>a</sup>	Ash content (%) <sup>b</sup>
M1	14.6	0.32
M2	16.8	0.17
M3	22.3	0.71
M4	9.9	0.49
M5	14.7	0.37
M6	14.6	0.29

<sup>a</sup> As received<sup>b</sup> After thermal treatment

The chemical composition of the ashes in terms of elements measured by EDX is shown in Table 6. As it can be seen very complex chemical compositions comprising 9-10 elements which could belong to many different mineralogical constituents [38,47,48] are observed in the samples. Phosphorous followed by alkaline (potassium and sodium) and alkaline-earth elements (mainly calcium) are the most abundant in the analysed ashes. In this same table, a last row with the total weight amount (referred to the ash content of each starch sample as shown in Table 5) of the most abundant elements with fluxing behaviour in a ceramic process (Na, K and Ca) has been calculated. As it can be seen A2 and A3 ashes provide the lowest and the highest amount respectively of fluxing elements to a hypothetical ceramic composition as a consequence of the lowest and highest value of ash content (0.17 and 0.71 wt% for A2 and A3 samples respectively).

Table 6. Chemical composition in terms of identified elements of the ashes (denoted by A) of the studied starches (wt%). Note that A1 to A6 refers to ashes obtained from M1 to M6 starch samples.

Element (wt%)	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Na	10	5.1	0.9	2.2	14	26
Mg	2.5	2.0	1.7	1.1	0.8	1.3
Al	0.3	0.2	-	<0.1	-	0.2
Si	0.9	0.8	0.3	0.4	0.3	0.9
P	24	23	20	20	20	8.3
S	-	-	-	-	-	0.8
K	12	22	6.8	24	7.6	16
Ca	3.2	3.4	14	2.1	4.0	2.1
Cu	2.0	1.4	1.7	1.5	4.1	0.5
Zn	1.6	1.2	1.3	1.1	2.8	0.5
Calculated total amount (wt%) of Na, K and Ca in the ash [(Na+K+Ca) <sub>A</sub> ] <sup>a</sup>	0.08	0.05	0.16	0.14	0.10	0.13

<sup>a</sup> This amount has been calculated from ash content of Table 5.

### **3.2. Ceramic compositions processing**

Table 7 shows the dry bulk density of the ceramic membranes shaped by uniaxial dry pressing. Except one composition (B1), which exhibits a slightly lower bulk density, the rest of the formed specimens show quite similar bulk density values. Assuming a constant value of true density for all starch samples of  $1.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [38] calculated porosity of dry specimens ranged from 32 to 34%, while the porosity of composition without starch (B0) is 28%. These high porosity values for the unfired specimens agree with the fact that a high amount of organic substance (starch) in the composition results in an impaired compaction behaviour of the powder during pressing operation as reported elsewhere [20,23,38,49].

*Table 7. Bulk density values of unfired support specimens.*

Composition	Dry bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
B0	$1.91 \pm 0.01$
B1	$1.52 \pm 0.01$
B2	$1.56 \pm 0.01$
B3	$1.56 \pm 0.01$
B4	$1.54 \pm 0.01$
B5	$1.54 \pm 0.01$
B6	$1.55 \pm 0.01$

The dry specimens were then sintered following the thermal cycles set out in Figure 2 for three soaking times at maximum temperature: 6, 60 and 120 minutes. Table 8 collects the properties of sintered samples for the six compositions at the intermedium soaking time (60 min): linear shrinkage, water uptake, loss on ignition, sintered bulk density. Overall all the sintering parameters in the different compositions exhibit the expected variation which corresponds to a sintering process with presence of liquid phase as a consequence of the fluxing compound (mainly  $\text{K}_2\text{O}$ ) provided by the clay mixture (see Table 2) since the fluxing contribution of the chamotte should be irrelevant due to its inert behaviour at the sintering temperature. However as easily deduced from the table data, the magnitude of the variation experienced by all these parameters with temperature also depends on the nature of the used starch. Taking into account that starch is burnout during the firing step, this variation should be attributable to the fluxing contribution of the starch ash.

*Table 8. Sintering parameters of the six ceramic membrane compositions studied at soaking time of 60 minutes (T=1160°C).*

Composition	Linear Shrinkage (%)	Water uptake (%)	Loss on ignition (%)	Sintered bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Open porosity $\epsilon_a$ (%)
B0	0.5 ±0.1	19.9 ±0.2	13.41 ±0.02	1.72 ±0.01	34.2 ±0.1
B1	2.8 ±0.3	45.2 ±0.1	30.32 ±0.02	1.22 ±0.02	55.1 ±0.2
B2	1.6 ±0.2	46.4 ±0.6	29.78 ±0.02	1.19 ±0.01	55.0 ±0.4
B3	1.9 ±0.1	44.1 ±0.5	29.29 ±0.02	1.22 ±0.01	53.8 ±0.2
B4	0.8 ±0.1	49.4 ±0.3	29.52 ±0.01	1.14 ±0.01	56.5 ±0.2
B5	2.8 ±0.1	43.5 ±0.2	30.17 ±0.01	1.23 ±0.01	53.4 ±0.1
B6	2.0 ±0.1	45.7 ±0.4	30.17 ±0.02	1.20 ±0.01	54.6 ±0.1

Variation of water uptake (a parameter very sensitive to sintering progress) with dwelling time (at firing temperature of 1160°C, Figure 4), allows to visualise the sintering behaviour of all the compositions with sintering time. Water uptake is an easy-to-determine parameter which represents the open porosity accessible to water. In addition, one further advantage of this parameter deals with the fact that the water content measurement is carried out with the whole fired specimens, what allows to minimise the experimental error in comparison with other methods in which much smaller specimens are used (such as mercury intrusion or image analysis coupled with microscopy inspection). Error bars have been also included in the representation in order to separate the effect of the microstructure reproducibility (experimental dispersion) in the following analysis. As it can be observed, whereas the initial value of water uptake obtained with the shortest dwelling time (6 min) is quite similar for all the specimens (50-53%), the curves start to diverge from 1 h soaking time. The ceramic pieces exhibit much more different values of water uptake, which ranges from 30 to 45%, for the longest dwell time. Besides, the curves also show very different profiles, since some of them keep a time dependence through the whole time range analysed (from 6 to 120 min) but others exhibit an almost steady variation with time over 60 min of sintering time. In other words: the longer the sintering time the higher the effect of the starch ash on the sintering behaviour of the ceramic membrane compositions.

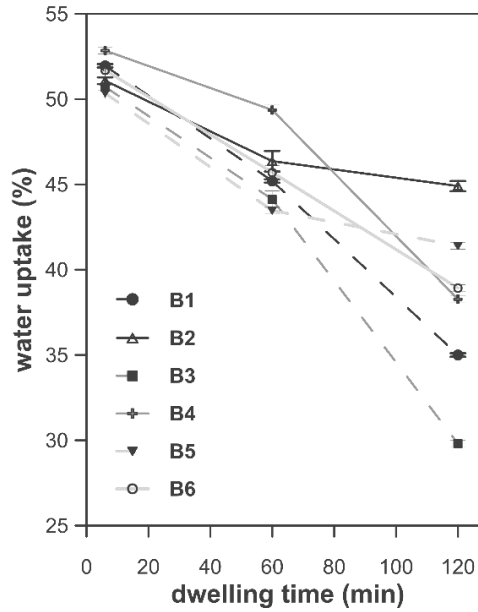
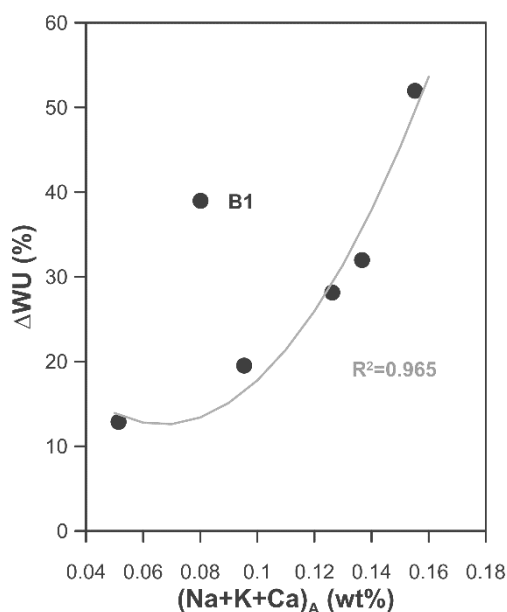


Figure 4. Water uptake of compositions at different dwelling times (T=1160°C).

As also observed in Figure 4 composition B3 (which includes the starch with the highest ash content) shows one of the largest variation in water uptake while composition B2 (which includes the starch with the lowest ash content) exhibits one of the smallest. With an attempt to correlate the sintering behaviour of these two samples, as well as the rest of compositions, Figure 5 has been plotted. This figure tries to relate the variation of water uptake between 6 and 120 min of dwelling time for all the compositions ( $\Delta WU$ , equation 2) (values directly deduced from Figure 4) against the total amount of fluxing material provided by the different ashes (values of the last row in Table 6,  $[(Na+K+Ca)_A]$ ).

$$\Delta WU(\%) = \frac{WU_6 - WU_{120}}{\overline{WU}} \cdot 100 \quad Eq. 2$$

Where  $WU_6$  is the water uptake at 6 minutes of dwelling time,  $WU_{120}$  is the water uptake at 120 minutes of dwelling time and  $\overline{WU}$  is the average value of both dwelling times (6 and 120 minutes).



*Figure 5. Relation between water uptake difference and fluxing content in the ashes.*

As it can be seen, except one composition (B1) the rest of samples shows a quadratic relation between the total amount of fluxing elements contained in the starch ash and the sintering behaviour of ceramic composition in which the starch is added, as a consequence of the fact that similar fluxing elements (Na, K and Ca) are present in the different samples of ash starch. This non-linear relationship (potential law dependence) between sintering progress and the amount of fluxing substance is not surprising since the sintering advancement depends on the amount and viscosity of the liquid phase developed during the thermal cycle, as discussed below. On other hand the reason for the lack of fit for B1 composition could be related in some extent, with the poor pressing compaction of this composition (lower unfired bulk density) as observed in Table 7. Nevertheless, the great variety of chemical elements present in starch's ashes, as well as the extremely complex mineralogy of the compounds related to these elements, makes it too difficult to establish simple correlations between chemical composition and sintering behaviour. A further research with a reduced number of starch samples of similar nature is now in progress to define these correlations with chemical composition. Nevertheless, Figures 4 and 5 clearly evidence that the effect of the starch ash cannot be underestimated when designing compositions for porous ceramic membranes.

Figure 6 shows the pore size distribution obtained by mercury intrusion for compositions B2 and B3 at the three sintering times: 6, 60 and 120 min. As observed, the curves evidence the progress of the sintering process since as the sintering time increases: i) the curves shift to the right (increasing mean pore size) and ii) the area enclosed by the curves becomes smaller (decreasing porosity). It can also be observed that pore size distribution curves of compositions B2 and B3 confirm the findings observed in Figures 4 and 5, i.e. a low and a high effect of soaking time on the sintering process as a consequence of the lower and higher impact of the ash content on the ceramic composition respectively. As observed this higher sintering sensitivity of composition B3 gives rise to enhanced pore coarsening as well as porosity decreasing with sintering time when compared with composition B2.

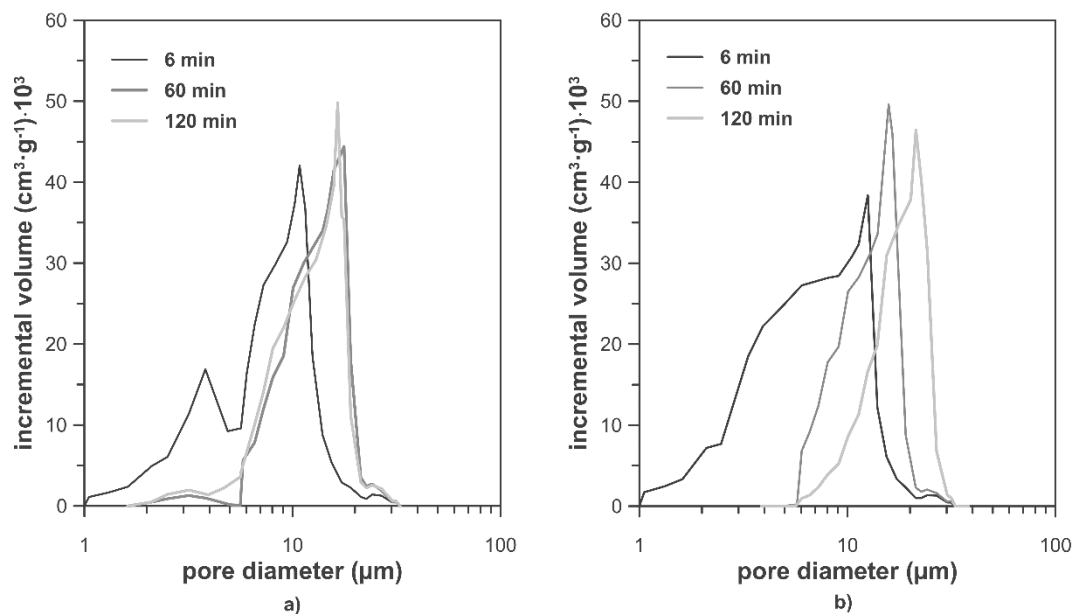


Figure 6. Pore size distribution of the ceramic membranes obtained from the 3 dwelling times (6, 60 and 120 minutes): composition B2 (a) and composition B3 (b).

The variation of the mean pore size ( $d_{50}$ ) of each ceramic membrane with sintering time (Figure 7), confirms that the mean pore size of the ceramic membranes coarsens with time as a consequence of the sintering process, which takes place in the presence of the liquid phase (provided by the alkaline and alkaline-earth oxide content in the starting raw materials). Besides, as set out above, porosity lowers with increasing sintering time [40,50,51]. The evolution with time of the mean pore size depends on the viscosity of the liquid phase during sintering (and, consequently, on the composition and temperature), reaching a value from which it does not change. On the other hand, when dwelling time increases at the same temperature, the sintering process will result in a higher degree of densification, reducing the volume of pores (and porosity) [52,53]. However, the figure also confirms that this evolution is not unique but it depends on the nature of the used starch. Thus, compositions B2 and B3 again show extreme situations in terms of sintering behaviour. Composition B3 (containing starch M3, with the highest ash content) displays the maximum variation of pore size (the highest coarsening effect); whereas composition B2 (containing starch M2, with the lowest ash content) shows quite lower sinterability (coarsening effect), although other composition (for example B1 and B6) exhibit similar variation of pore size. As set out above, with regard to water uptake variation, although the effect of starch's ash content is a key factor affecting the sintering behaviour of the ceramic composition in which the starch is added, the nature of this ash also plays an important role, which can counterbalance to some extent the effect of the amount of ash provided by the starch to the composition during the firing.

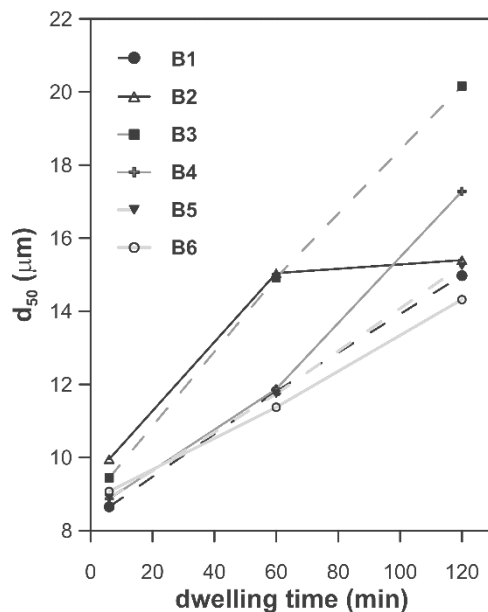


Figure 7. Evolution of the mean pore size  $d_{50}$  of the ceramic membranes obtained from the six compositions with dwelling time.

Finally, micrographs of some of the sintered membranes were taken by electron microscopy (FEG-ESEM) in back-scattered electron mode. For the sake of simplicity, only the micrographs corresponding to samples which experienced the most significant differences in sintering behaviour (at 6 and 120 min soaking time), as shown in Figure 4, are included in Figure 8. For comparison purposes the micrograph of the standard composition without any starch sintered at the same firing temperature during 60 min is included in this figure (composition B0). These samples are as follows: B2, B3 and B4. Firstly, it can be observed that, independently of the starch used, the addition of 20 wt% starch to the standard low-cost ceramic composition (B0) manages to open and connect the porous microstructure of the composition. This observation coincides with previous research concerning the addition of starch as pore former [23]. In this reported research it is stated that a minimum amount of starch (approximately 10 wt%) is indispensable for obtaining an interconnected porous network in the sintered samples. Secondly, regardless the starch added, all the compositions reveal the progress of the sintering process, as shown by previous microstructural parameters analysis (water uptake and pore size). Hence, as the sintering temperature rises, the mean pore size increases and total (open) porosity decreases. Finally, when the three specimens are compared, it can be observed that differences between the samples starts to be appreciable for the longest sintering times (120 min), as set out by the water uptake and pore size evolution with time. Thus, microstructure of B3 ceramic membrane sintered during 120 min is characterized by lower porosity but larger pores if compared with the equivalent membrane of the B2 composition. An intermediate behaviour is observed with B4 composition as expected.



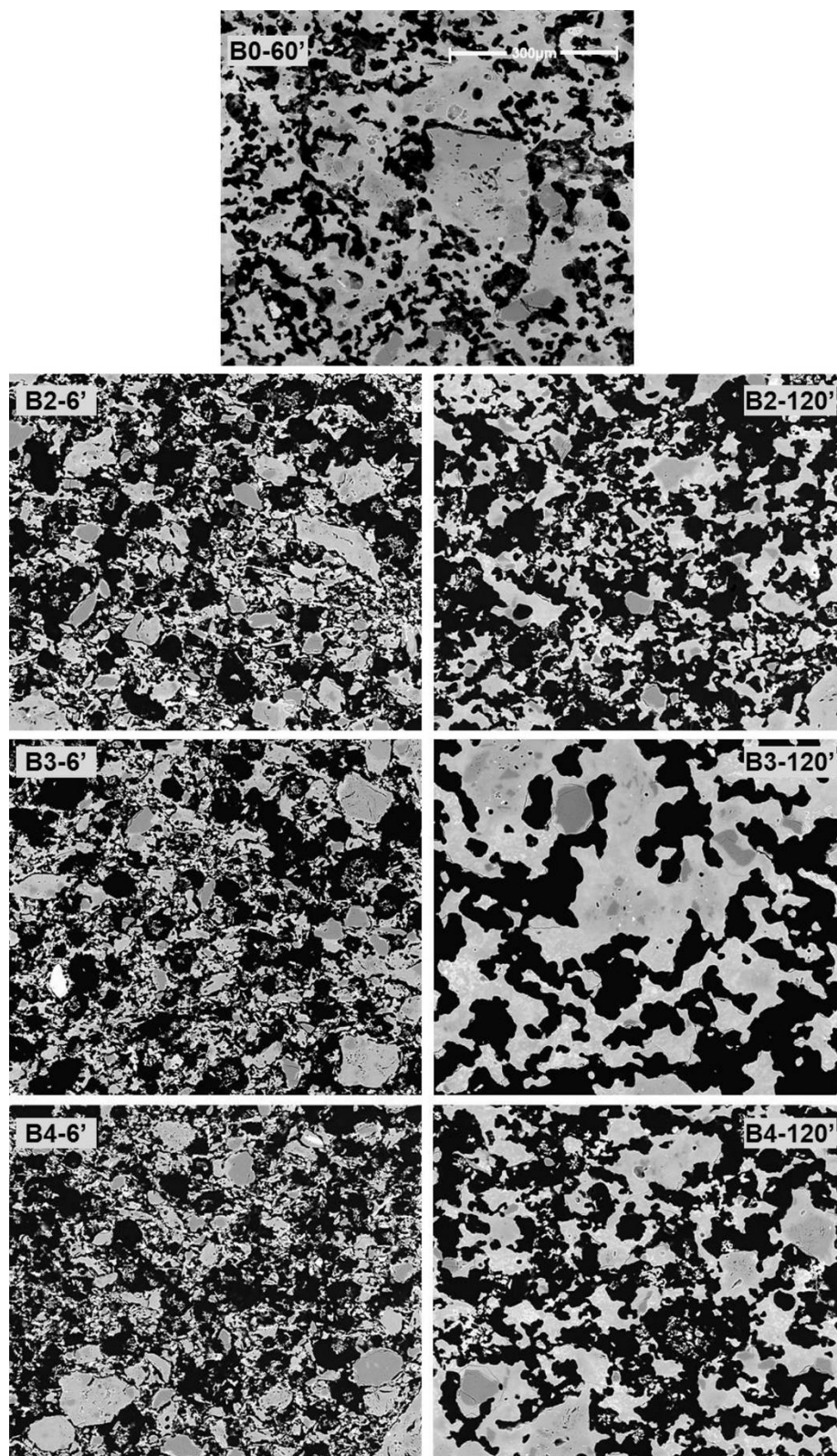


Figure 8. FEG-ESEM micrographs of supports sintered at 6 or 120 min of dwell time at maximum sintering temperature (Magnification: 400x). Samples: B2, B3 and B4.

### 3.3. Effect on water permeability of the membranes

As set out above, functionality of the membranes was assessed in terms of water permeability measurements by means of an automatic water permeameter. Table 9 presents the water permeability data of the membranes obtained from the six compositions in terms of  $K_p$  ( $m^2$ ) and  $P_e$  ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ ), together with the mean particle size of starch used in each composition.

Table 9. Water permeability of the ceramic membranes obtained from the six compositions together with the mean particle size of the starch used.

Composition	Soaking time (min)	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
$K_p \cdot 10^{-14}$ ( $m^2$ )	6	12	100	110	80	70	120	100
	60	31	180	240	250	160	220	200
	120	-	290	250	390	330	290	290
$P_e \cdot 10^2$ ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ )	6	62	200	190	130	120	210	180
	60	160	360	450	460	280	420	390
	120	-	570	490	780	690	570	560
$D_{50}$ ( $\mu m$ )	-	-	14	39	46	14	20	24

As it can be observed in the table data, the fired specimens of all the compositions experience a significant increase of permeability with sintering time. This is a direct consequence of the evolution of the fired microstructure, as set out in previous section. Hence, in all the cases, increasing sintering time leads to a less porous microstructure containing larger pores, due to the advance of the sintering process. This can be also predicted by using simple permeability models such as Hagen-Poiseuille equation, in which the flow through the porous structure depends on the porosity and two power of mean pore size [5]. This dependence of water permeability with microstructure features, which has been extensively reported in the literature, has been also demonstrated with previous low-cost ceramic membranes compositions [23,38,40].

The variation of water permeability with sintering time has been also plotted in Figure 9 to better compare the differences between the six compositions. Again, the errors bars are included in the representation. As observed, the permeability variation of sintered specimens obtained from compositions B2 and B3 follow, in great extent, what it could be expected from their microstructure development with sintering time. Thus, as set out from water uptake and pore size variations with dwelling time (Figures 4 and 6 respectively) permeability evolution of B2 and B3 compositions follow very different tendencies. B3 composition undergoes higher variation, while B2 composition gives rise to a much lower permeability variation with sintering time. For this reason, the differences in water permeability of these two compositions magnify with sintering time, resulting in much larger difference at the longest sintering time (120 min). Hence the water permeability development with sintering time can be explained by means of the microstructure features evolution and is affected in great extent by the ash content of the starch used as pore former. Again, it should be noted that the effect of the ash

content is not the only factor affecting the permeability of the membranes, but it certainly plays a significant role.

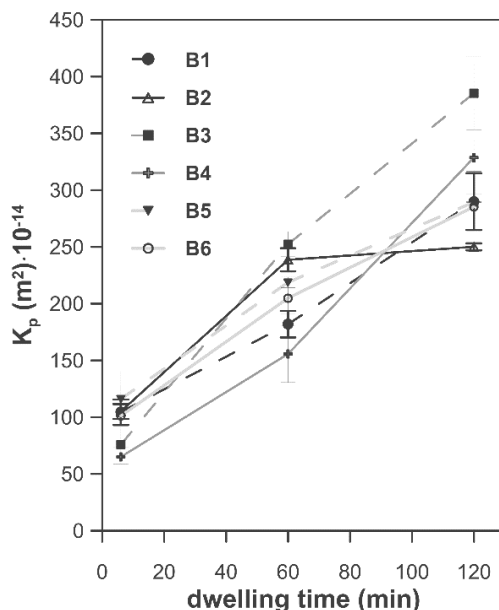


Figure 9. Variation of water permeability with dwelling time for all membrane compositions.

Although literature does not report the effect of starch ash on the ceramic membrane microstructure and characteristics, the impact of starch particle size on membrane microstructure and permeability has recently been reported. Thus by using 6 different starches of diverse particle size (from 20 to 190  $\mu\text{m}$  of mean particle size) Lorente-Ayza et al. have shown the effect of starch particle size on the water permeability of the sintered membranes obtained from similar low-cost ceramic membrane compositions [38]. These authors demonstrated that the variation of water permeability with starch particle size follows a potential law, existing a particle size threshold beyond which the permeability dramatically increases. According to these authors, this threshold lies around 50  $\mu\text{m}$ . If we have a look on our starch particle sizes (see Table 4 and Figure 3), we can observe that the particle size of the starches used in this research lies under this threshold. Therefore, it can be stated that the differences in sintering behaviour, as well as in microstructure and permeability of the compositions addressed in this research, are mostly associated with the content and nature of the starch ash.

The Hagen-Poiseuille equation [5] correlates the microstructural properties of membranes (porosity and mean pore size) with permeability by means of the following relation:

$$K_p = \frac{\epsilon_{sf} \cdot d^2}{32 \cdot \mu \cdot \tau} \quad \text{Eq. 3}$$

Where  $K_p$  is the permeability coefficient,  $d$  the pore diameter,  $\mu$  the water viscosity,  $\epsilon_{sf}$  the surface porosity and  $\tau$  the tortuosity factor. Assuming that the tortuosity can keep constant in a set of given membranes of similar starting compositions and considering  $\epsilon_{sf}$  equals to the open porosity obtained with the water uptake determination ( $\epsilon_a$ ), the model prognosticates an approximately linear relationship between  $K_p$  and  $[\epsilon_a \cdot d^2]$ .

Figure 10 plots the correlation between water permeability values of all membranes analysed in the study (compositions B1, B2, B3, B4, B5 and B6, obtained at 3 different dwelling times), the characteristic pore size  $d_{84}$  and the product  $[\epsilon_a \cdot d_{84}^2]$ . The characteristic diameter  $d_{84}$  represents the pore size above which remains the 84% in volume of the pores of the sample (measured from the total volume of intrusion) and is mainly related to finest pores of the pore size distribution. This volume of fine pores poorly contributes to the enhancement of water permeability. Although both plots are straight lines, the simpler correlation based on pore size fits better the experimental data, owing to the great variety of the samples tested in which the starting composition (starch) and sintering conditions (sintering time) have simultaneously been changed. On the other hand, Hagen-Poiseuille equation assumes that tortuosity factor essentially keeps constant for all the samples; however, this fact is not expected to be met in this type of ceramic pieces, as reported below. This finding is consistent with results obtained by the authors in previous works, which also showed the relationship between characteristic diameters and water permeability in low-cost ceramic membrane of different pore sizes [23,38,40].

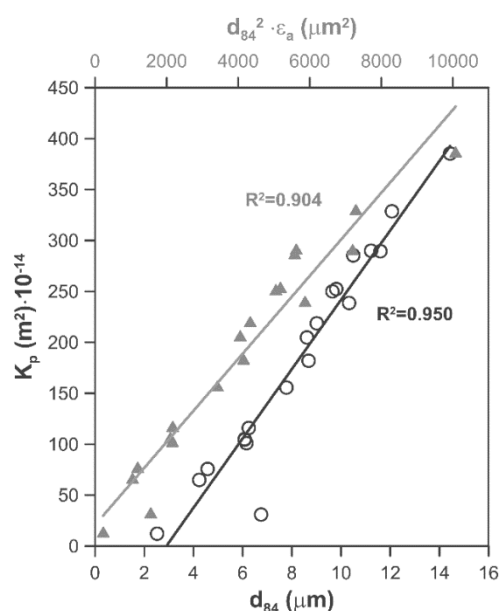


Figure 10. Plot of water permeability values ( $K_p$ ) of all the supports (B1, B2, B3, B4, B5 and B6, at 3 different dwelling times) versus  $d_{84}$  and  $(\epsilon_a \cdot d_{84}^2)$ .

### 3.4. Tortuosity estimate from a proposed model

As stated above, the Hagen-Poiseuille equation is normally used to predict the water permeability of membranes from membrane porosity and pore size [54]. However, this equation also introduces the tortuosity factor ( $\tau$ ). The tortuosity factor is defined as the ratio of the actual distance  $\Delta l$  travelled by the permeating species per unit length  $\Delta x$  of the filtrating medium. Since there are no experimental methods to directly evaluate the tortuosity, it is normally estimated by theoretical equations or empiric models [55]. In this section, the tortuosity factor has been calculated by a simple model, based on the Hagen-Poiseuille equation [Eq. 3] and the pore size distributions determined by mercury

intrusion, showed in equation 4. This model has been successfully employed in previous works with low-cost ceramic membranes [23,40,56,57].

$$\tau = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \left[ \frac{a_i}{2} (r_{i_{max}}^4 - r_{i_{min}}^4) + \frac{b_i}{3} (r_{i_{max}}^3 - r_{i_{min}}^3) \right]}{8 \cdot \mu \cdot e^2 \cdot slp}} \quad \text{Eq.4}$$

Where  $a_i$  and  $b_i$  are constants calculated from every interval  $i$  of the pore size distribution,  $r_{i_{max}}$  and  $r_{i_{min}}$  represent the maximum and minimum pore radius of every interval,  $\mu$  is the water viscosity,  $e$  the membrane's thickness and  $slp$  the straight line's slope obtained in the water permeability test.

The data have been collected from previous sections and calculated tortuosity factors have been depicted in Figure 11. Comparing composition B0 (without starch) with the other compositions, it can be stated that the addition of a pore former significantly reduces the tortuosity factor; confirming previous reported works [23,40]. Moreover, overall the longer the dwelling time the lower the tortuosity factor is. Nevertheless, the nature of the starch added to the composition significantly influences the tortuosity factor as well as its variation with dwelling time. For example, composition B3 (higher sinterability, as set out above) shows the highest value of tortuosity factor at the shortest dwelling time (6 min) and the highest variation of this factor with dwelling time. Other compositions, such as B2, B4 and B5, exhibit a lower influence of dwelling time over tortuosity factor, as expected by their sintering behaviour. In general, these findings match well the sintering behaviour as well as the microstructure observations set out above. For this reason, it can be inferred that the ash content (and ash nature) of the starch affects the microstructure features of the ceramic membranes made up of starch as pore former, resulting in water permeability variations. There is also a correspondence between permeability and tortuosity factor, which represents the development of the ceramic membrane microstructure with sintering progress.

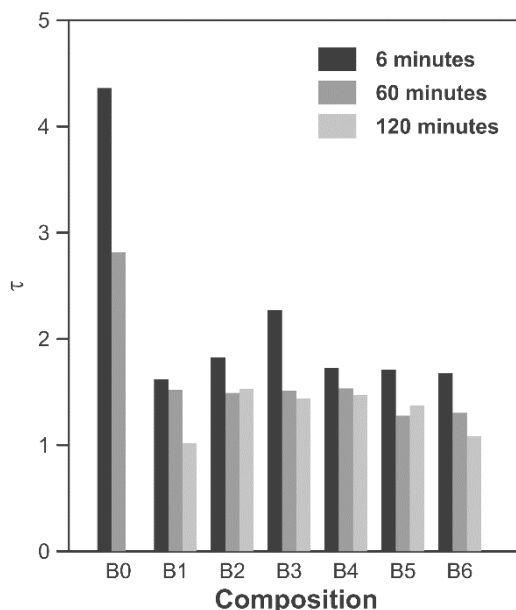


Figure 11. Variation of tortuosity with dwelling time ( $T=1160^{\circ}\text{C}$ ).

#### **4. Conclusions**

Starches are materials of natural origin which are provided by many sources. Because of this fact, they show a broad range of characteristics that influence their role as pore former in low-cost ceramic membranes' compositions. Characteristics as water content, particle size distribution, ash content or composition of the ashes vary between wide margins, changing the properties of the ceramic membranes in which starches are used, mainly in sintered state.

In this investigation, starches of different sources and similar particle size were employed as pore formers for preparing low-cost ceramic membranes by uniaxial dry-pressing. The starting composition was based on a mixture of clay, calcite and chamotte, and different starches (6 samples) were added in the same proportion. Three dwelling times at the temperature of 1160°C were tested.

The amount of ash left by the different starches ranged from 0.17 to 0.71 wt%. Besides, the analysis of these ashes revealed that they have different chemical composition, but a group of fluxing elements such as alkaline (sodium and potassium) and alkaline-earth (calcium) were main components in most of the samples. In general, it was observed that there is a certain direct relationship between sinterability (variation of open porosity and pore size with sintering time) and the total amount of fluxing elements present in the ashes. Nevertheless, owed to the complexity of the composition of the ashes, it is complicated to establish clear and simple correlations between some characteristics of the starches (chemical composition) and ceramic membrane's properties or sintering behaviour.

Finally, by means of a simple model, the tortuosity factor was calculated and it was stated that its value, as well as the influence of dwelling time over it, changed depending on the nature of the starch.

It is worth mentioning that the membranes developed in this work will be employed as supports of multilayer ceramic membranes for ultra and nanofiltration by developing thinner, selective layers, which will be addressed in future research.

#### **Acknowledgements**

This research is based upon work supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation through the National Plan for Scientific Research, Development and Technology Innovation 2008-2011 (INNACTO programme, project IPT-2011-1069-310000).

The authors wish to thank the personnel of FACSA (José Guillermo Berlanga, Ernesto Santateresa and Anna Gozalbo) and University of Zaragoza (Miguel Menendez, Joaquín Coronas, Raquel Alcalá and Olga Pérez) for their helpful aid during the execution of the present work.

## References

- [1] J.M. Benito, A. Conesa, M.A. Rodríguez, Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 (2004) 829–842.
- [2] R.W. Baker, Membrane technology and applications, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2004.
- [3] R. Mallada, M. Menéndez, Inorganic membranes synthesis, characterization and applications, 1st ed., Elsevier B.V., Oxford, 2008.
- [4] A.J. Burggraaf, L. Cot, Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [5] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [6] S. Emani, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification, Desalination. 317 (2013) 32–40. doi:10.1016/j.desal.2013.02.024.
- [7] E. Drioli, L. Giorno, Comprehensive membrane science and engineering. Vol 1: Basic aspects of membrane science and engineering, Elsevier, Kidlington, 2010.
- [8] P. Belibi Belibi, M.M.G. Nguemtchouin, M. Rivallin, J. Ndi Nsami, J. Sieliechi, S. Cerneaux, M.B. Ngassoum, M. Cretin, Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment, Ceram. Int. 41 (2015) 2752–2759. doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.090.
- [9] M. Almandoz, C.L. Pagliero, N.A. Ochoa, J. Marchese, Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications, Ceram. Int. 41 (2015) 5621–5633. doi:10.1016/j.ceramint.2014.12.144.
- [10] I. Hedfi, N. Hamdi, E. Srasra, M.A. Rodríguez, The preparation of micro-porous membrane from a Tunisian kaolin, Appl. Clay Sci. 101 (2014) 574–578. doi:10.1016/j.clay.2014.09.021.
- [11] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO<sub>3</sub>, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 1329–1340. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.007.
- [12] A. Majouli, S. Tahiri, S. Alami Younssi, H. Loukili, A. Albizane, Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan Perlite for microfiltration process. Application to treatment of industrial wastewaters, Ceram. Int. 38 (2012) 4295–4303. doi:10.1016/j.ceramint.2012.02.010.
- [13] D. Vasanth, G. Pugazhenth, R. Uppaluri, Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution, J. Memb. Sci. 379 (2011) 154–163. doi:10.1016/j.memsci.2011.05.050.
- [14] S. Khemakhem, A. Larbot, R. Ben Amar, New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: Application for the cuttlefish effluents treatment, Ceram. Int. 35 (2009) 55–61. doi:10.1016/j.ceramint.2007.09.117.

- [15] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot, Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1663–1671. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.244.
- [16] S. Bose, C. Das, Sawdust: From wood waste to pore-former in the fabrication of ceramic membrane, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4070–4079. doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.101.
- [17] J. Cao, X. Dong, L. Li, Y. Dong, S. Hampshire, Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3181–3194. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.011.
- [18] I. Jedidi, S. Khemakhem, L. Messouadi, A. Larbot, M. Rafiq, L. Cot, R. Ben Amar, Elaboration and characterisation of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2747–2753. doi:10.1016/j.ceramint.2009.03.021.
- [19] S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran, A urea crystal templating method for the preparation of porous alumina ceramics with the aligned pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1929–1934. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.031.
- [20] G.C.C. Yang, C.-M. Tsai, Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates, *Desalination*. 233 (2008) 129–136. doi:10.1016/j.desal.2007.09.035.
- [21] E. Sánchez, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón, Síntesis de membranas cerámicas para la regeneración de baños de cromado agotados, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 44 (2005) 409–414.
- [22] E. Gregorová, W. Pabst, I. Bohačenko, Characterization of different starch types for their application in ceramic processing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1301–1309. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.02.015.
- [23] M.-M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, V. Sanz, S. Mestre, Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes, *Ceram. Int.* (2015). doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.092.
- [24] F.A. Almeida, E.C. Botelho, F.C.L. Melo, T.M.B. Campos, G.P. Thim, Influence of cassava starch content and sintering temperature on the alumina consolidation technique, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1587–1594. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.006.
- [25] S. Li, C.-A. Wang, J. Zhou, Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833–8839. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.072.
- [26] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Condom, Porous ceramic membranes prepared from kaolin, *Desalin. Water Treat.* 12 (2009) 415–419. doi:10.5004/dwt.2009.1051.
- [27] M.M. Bazin, M.A. Ahmat, N. Zaidan, A.F. Ismail, N. Ahmad, Effect of starch addition on microstructure and strength of ball clay membrane, *J. Teknol. (Sciences Eng.* 69 (2014) 117–120.



- [28] G.P. Jiang, J.F. Yang, J.Q. Gao, Effect of starch on extrusion behaviour of ceramic pastes, *Mater. Res. Innov.* 13 (2009) 119–123. doi:10.1179/143307509X435664.
- [29] E. Gregorová, W. Pabst, Z. Živcová, I. Sedlářová, S. Holíková, Porous alumina ceramics prepared with wheat flour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2871–2880. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.020.
- [30] E. Gregorová, W. Pabst, Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1385–1388. doi:10.1016/j.ceramint.2006.05.019.
- [31] S. Bose, C. Das, Preparation and characterization of low cost tubular ceramic support membranes using sawdust as a pore-former, *Mater. Lett.* 110 (2013) 152–155. doi:10.1016/j.matlet.2013.08.019.
- [32] J.K. Efavi, L. Damoah, D.Y. Bensah, D.D. Arhin, D. Tetteh, Development of porous ceramic bodies from kaolin deposits for industrial applications, *Appl. Clay Sci.* 65-66 (2012) 31–36. doi:10.1016/j.clay.2012.04.010.
- [33] E. Chevalier, D. Chulia, C. Pouget, M. Viana, Fabrication of porous substrates: a review of processes using pore forming agents in the biomaterial field, *J. Pharm. Sci.* 97 (2008) 1135–1154.
- [34] M.H. Talou, M.A. Camerucci, Two alternative routes for starch consolidation of mullite green bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2881–2887. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.001.
- [35] H.M. Alves, G. Tari, A.T. Fonseca, J.M.F. Ferreira, Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 1439–1448.
- [36] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, Processing of Porous Ceramics by “Starch Consolidation,” *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 131–140.
- [37] E. Gregorová, W. Pabst, Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics—Achievements and problems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 669–672. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.048.
- [38] M.-M. Lorente-Ayza, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2333–2341. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026.
- [39] A. Diaz, S. Hampshire, Characterisation of porous silicon nitride materials produced with starch, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 413–419. doi:10.1016/S0955-2219(03)00212-7.
- [40] M.-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez, Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3681–3691. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010.
- [41] J.L. Amorós, V. Beltrán, A. Blasco, C. Feliu, M. Sancho-Tello, Técnicas experimentales del control de la compactación de pavimentos y revestimientos cerámicos, *Técnica Cerámica.* 116 (1983) 1234–1246.

- [42] A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. García-Ten, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, 2nd ed., Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, 2000.
- [43] H. Giesche, *Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview*, Part. Part. Syst. Charact. 23 (2006) 9–19. doi:10.1002/ppsc.200601009.
- [44] P. Maarten Biesheuvel, H. Verweij, Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress, *J. Memb. Sci.* 156 (1999) 141–152. doi:10.1016/S0376-7388(98)00335-4.
- [45] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, *An introduction to membrane science and technology*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, 2006.
- [46] R. Pérez-Gálvez, E.M. Guadix, J.P. Bergé, A. Guadix, Operation and cleaning of ceramic membranes for the filtration of fish press liquor, *J. Memb. Sci.* 384 (2011) 142–148. doi:10.1016/j.memsci.2011.09.019.
- [47] S. Sales, M.-M. Lorente-Ayza, J. Gilabert, E. Sánchez, S. Mestre, Efecto de las características del almidón sobre la permeabilidad de las membranas cerámicas, in: XIII Congr. Nac. Mater., Barcelona, 2014: p. 115.
- [48] M.-M. Lorente-Ayza, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Role of starch characteristics in the densification of ceramic membranes based on traditional raw materials, in: 14th Int. Conf. Eur. Ceram. Soc., Toledo (Spain), 2015.
- [49] Y. Chen, A. Burbidge, J. Bridgwater, Effect of carbohydrate on the rheological parameters of paste extrusion, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1841–1850.
- [50] S.J. Kang, *Sintering. Densification, grain growth & microstructure*, Elsevier Ltd, Oxford, 2005.
- [51] M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, 2nd ed., Marcel Dekker, INC., New York, 2003.
- [52] J.L. Amorós, M.J. Orts, A. Escardino, A. Blasco, Evolution of pore-size distribution during the firing of stoneware floor tile, in: *Qualicer'96 "IV Congr. Mund. La Calid. Del Azulejo Y Del Paviment. Cerámico,"* Castellón, 1996: pp. 737–740.
- [53] M.J. Orts, *Sinterización de piezas de pavimento gresificado*, Universitat de Valencia, 1991.
- [54] W. Li, W. Xing, N. Xu, Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes, *Desalination*. 192 (2006) 340–345. doi:10.1016/j.desal.2005.07.042.
- [55] L. Shen, Z. Chen, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 3748–3755. doi:10.1016/j.ces.2007.03.041.
- [56] S. Sales, *Intercambiadores iónicos inorgánicos nanoestructurados: síntesis e infiltración en membranas cerámicas*. PhD thesis, Universitat Jaume I, 2015.
- [57] J. Gilabert, *Relación del coeficiente de permeabilidad de membranas cerámicas con las condiciones de síntesis*. MSc thesis, Universitat Jaume I, 2012.

## 8. ARTICULO 5



## Artículo 5: Preparation of chamottes as raw material for low-cost ceramic membranes

M-M. Lorente-Ayza, M-J. Orts, A. Gozalbo, S. Mestre

International Journal of Applied Ceramic Technology, 13[6] (2016) 1149-1158

<http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12579>

### Resumen:

Las membranas cerámicas de bajo coste normalmente se preparan a partir de una mezcla de materias primas naturales, a las que se les añade un agente formador de poros, habitualmente almidón. Debido a que el generador de poros debe eliminarse completamente durante la etapa de cocción (dejando una estructura de poros interconectados), es necesario emplear tiempos de cocción elevados, aumentando de este modo el precio final de la membrana debido al incremento del coste asociado a la etapa de sinterización.

El presente trabajo analiza la síntesis de chamotas porosas como alternativa a los formadores de poros orgánicos para reducir los costes asociados a la etapa de cocción. Las chamotas se han obtenido a partir de mezclas de arcilla y almidón, empleándose diferentes tipos y proporciones de almidón, así como diferentes métodos de preparación. A continuación, se ha analizado la influencia de la composición, método de preparación y variables de procesado sobre las características de las chamotas sintetizadas y las membranas obtenidas.

Los resultados indican que no existen diferencias significativas entre las chamotas preparadas con diferentes almidones; sin embargo, el método de procesado empleado en la obtención de los aglomerados de arcilla-almidón influye sobre la porosidad de las chamotas obtenidas. Las chamotas consisten en aglomerados porosos y duros, que tienen una red de poros interconectados y su introducción en la composición de las membranas permite la considerable reducción de los ciclos de cocción, en comparación con las membranas formuladas con almidón como material formador de poros.

Las membranas cerámicas de bajo coste se conformaron por prensado de una mezcla de arcilla de color de cocción blanco, feldespato sódico y arena feldespática, a las que se les añadió varias proporciones de diferentes chamotas; las temperaturas de sinterización de las membranas estuvieron comprendidas entre 1000 y 1200°C. Se evaluó la variación de la permeabilidad al agua de las membranas con la temperatura de sinterización, observando un máximo a 1075°C. Por otro lado, al aumentar la proporción de chamota en la composición, se aprecia un aumento de permeabilidad, siendo 60% la mayor proporción empleada, debido a los problemas de procesado observados en membranas preparadas con mayores cantidades.

En conclusión, sustituyendo el almidón por las chamotas porosas sintetizadas y reduciendo el ciclo de cocción, se pueden obtener membranas cerámicas de bajo coste con una distribución de tamaño de poros estrecha y centrada alrededor de 2  $\mu\text{m}$  y valores de permeabilidad al agua aceptables.



*International Journal of Applied Ceramic Technology, 13[6] 1149-1158 (2016)*

## **Preparation of chamottes as a raw material for low-cost ceramic membranes**

### **-Chamottes for membranes-**

Maria-Magdalena Lorente-Ayza\* ; Maria-Jose Orts; Ana Gozalbo and Sergio Mestre

Departamento de Ingeniería Química, Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Castellón, 12006, Spain.

<http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12579>

### **Abstract**

Low cost ceramic membranes are usually prepared from a mixture of natural raw materials and some organic porogen agent, as starch. The fact that the porogen must be completely eliminated during firing, leaving an interconnected porous structure, impose large firing times, increasing the final price. A study about the synthesis of porous chamottes as an alternative to organic pore formers was conducted to reduce firing costs. Chamottes were obtained from mixtures of a clay and starch. Different starches were used and the influence of the composition and processing variables were studied. The viability of the porous chamottes was demonstrated.

**Keywords:** *membranes; permeability; pores/porosity; porous materials.*

### **1. Introduction**

Ceramic membranes are porous materials with controlled porosity and pore size distribution that present several advantages when compared with polymeric membranes, such as thermal, mechanical and chemical resistance<sup>1,2</sup>. Early work on ceramic membranes were based on raw materials such as alumina, zirconia, titania and silica but the cost of some of these parts was a considerable proportion of the operating cost of processes with ceramic membranes<sup>3</sup>. In consequence, efforts were made to prepare membranes or supports for layers with low cost or local raw materials. In order to create porosity, gas-forming additives or materials that are eliminated during firing are introduced into the raw materials mixture<sup>4,5</sup>. Among those pore formers there are two widely used, that is, carbonates and starch.

Monash et al.<sup>2</sup> fabricated a macroporous ceramic support, which presented high permeability and strength, using locally available low-cost raw materials (kaolin, ballclay, feldspar, pyrophyllite and quartz) and calcium carbonate with polyvinyl alcohol as a binder. Emani et al.<sup>1</sup> prepared ceramic membranes for juice filtration with mixtures

---

Supported by the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (Plan Nacional de I+D, ref. CTQ2012-37450-C02-02).

\* Corresponding author

of kaolin, quartz and calcium carbonate by uniaxial pressing, following previous research from Nandi<sup>3</sup> and Vasanth<sup>6</sup>. Resistant porous membrane supports with porosities ranging between 45 % and 52 % were prepared from an Algerian kaolin and calcite<sup>7,8</sup> that could be used for different microfiltration and ultrafiltration depositions and could replace the more expensive, commercial alumina supports. Zhou et al.<sup>9</sup> prepared low cost macroporous supports for ceramic membranes by reaction sintering from local kaolin and dolomite. The porous supports were prepared by extrusion and the final porosity and pore size was determined by the amount of dolomite and the sintering temperature.

In order to decrease the membrane cost by using regional raw materials, Almandoz et al.<sup>10</sup> prepared composite ceramic membranes (support and active layer) for application in microfiltration processes. The particle size, composition and sintering temperature of mixtures of clay, quartz, feldspar, alumina, bentonite, magnesium silicate and calcium carbonate were studied. They concluded that porosity depended on sintering temperature while pore size was mainly controlled by the particle size of the starting raw materials mixture. The use of limestone as pore generating material in mixtures of kaolin, feldspars and white clay was evaluated to obtain porous materials for environmental applications<sup>11</sup>. The three compositions tested showed porosity, pore size and permeability values that were sufficient to be used in separation processes.

Starches are widely employed to generate porosity in ceramics as they burn out around 500°C<sup>12-14</sup>, and can help in the consolidation of ceramic bodies obtained by casting processes<sup>15,16</sup>. Low cost porous support membranes with 38% porosity and acceptable water permeability values<sup>17</sup> were prepared from a mixture of Tunisian clay, kaolin and 9 wt% of corn starch. In order to obtain filters to be used in the wastewater treatment for Moroccan textile industry, membranes were prepared from clays and phosphates coming from Moroccan ores and different contents of starch<sup>18</sup>. Other pore-formers<sup>19</sup> such as sawdust have been mixed with local raw materials to prepare low cost membranes and/or membrane supports<sup>20,21</sup>. However, the use of these pore-formers that burn-out during the sintering of the ceramic membrane implies long firing cycles to prevent breakage and defects, having a negative effect on the processing cost.

Chamottes have been widely used in the ceramic industry to obtain insulating<sup>22</sup> and refractory<sup>23,24</sup> materials as they behave as an inert raw material during the firing cycle and so improve the processing by controlling the shrinkage and porosity of the final product. In order to obtain low-cost ceramic membranes by minimizing the cost of the firing step a study was conducted to determine the possibility of preparing porous chamottes to be used in low-cost membrane's synthesis as an alternative to organic pore-forming agents.



## **2. Experimental Procedure**

The clay UA-50 (Mineraria, Castellón, Spain) was selected to prepare the chamottes as it had been previously used as raw material for low-cost ceramic membranes<sup>25</sup>. The clay composition was approximately 65.6 SiO<sub>2</sub>, 22.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.6 Na<sub>2</sub>O, 2.3 K<sub>2</sub>O, 1.3 TiO<sub>2</sub>, 1.1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3 CaO and 0.5 MgO, with a loss on ignition of 6.5 (wt%).

The chamottes were obtained from a mixture of 90 wt% clay and 10 wt% starch, using three different starches: S1 (potato starch, Roquette Freres S.A., Lestrem, France), S2 (pea fiber L50M, Roquette Freres S.A., Lestrem, France) and S3 (soluble potato starch Pregeflo P100, Roquette Freres S.A., Lestrem, France). Besides, a reference chamotte, without starch, was also prepared for comparative purposes.

The particle size distribution of the starches was obtained by dry laser diffraction (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Malvern, UK) and the characteristic diameters D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, D<sub>90</sub>, D<sub>V</sub> and D<sub>S</sub> were calculated (the parameters D<sub>90</sub>, D<sub>50</sub> and D<sub>10</sub> are the cut off particle size below which 90 %, 50 % and 10 % of the total particle volume lies and the parameters D<sub>V</sub> and D<sub>S</sub> are respectively the volume mean diameter and the surface area mean diameter). The humidity was obtained from the weight loss after drying at 110 °C in an electrical oven (it was given as kg of water by 100 kg of dry solid) and the ash content was determined by calcining every starch at 1000 °C.

Several methods were used to prepare clay-starch agglomerates: a dry method (D) and three wet methods (W1, W2 and W3). The dry method (D) consisted in preparing the mixture in a blade mill (Multitrio, Moulinex International, Ecully, France) adding the starch gradually to avoid the formation of large agglomerates. Next, granulation was carried out by spraying water onto the powder mixture before introducing it in a homemade granulator. Wet methods consisted in preparing aqueous slurries by dispersion of the clay-starch mixture with a high speed disperser. Slurry solids loading was 50 wt%. The suspensions were spray dried at 200 °C in a laboratory spray dryer (W1 method) if their viscosity was adequate. When the viscosity was too high to be spray dried, the slurries were dried in an oven (W2 method) or under infrared lamps (W3 method). In both methods, W2 and W3, clay-starch agglomerates were obtained by milling the dry mixture in a blade mill and sieving through a 300 µm mesh.

Several chamottes were prepared by adding different amounts of starch, using different preparation methods and firing the clay-starch agglomerates in an electric kiln to peak temperatures from 1050 to 1200°C with a heating rate of 10 °C/min and a soaking time of 1 hour (Table I). Loss of ignition (LOI) was determined after firing to assess the complete oxidation of the starch.

Table I. List of prepared chamottes.

Chamotte Reference	Starch type	Starch content (%)	Agglomeration method	Sintering temperature (°C)
0S-D	-	0	D	1050, 1100, 1150, 1200
10S1-D	S1	10	D	1050, 1100, 1150, 1200
10S2-D	S2	10	D	1050, 1100, 1150, 1200
10S3-D	S3	10	D	1050, 1100, 1150, 1200
10S2-W1	S2	10	W1	1050, 1100, 1150, 1200
10S1-W2	S1	10	W2	1050, 1100, 1150, 1200
10S2-W2	S2	10	W2	1050, 1100, 1150, 1200
10S3-W2	S3	10	W2	1050, 1100, 1150, 1200
30S1-D	S1	30	D	1200
30S1-W2	S1	30	W2	1200

Ceramic membranes were prepared with the chamottes and a mixture of clay UA-50 (Mineraria, Spain), micronized sodium feldspar (courtesy of Pamesa S.A., Almassora, Spain) and feldspathic sand (AFS-125, Imerys, Onda, Spain) in a weight ratio of 40:40:20, respectively<sup>25</sup>. Different weight percentages of chamotte ranging from 15 to 60 wt% were added to the clay-feldspars mixture (Table II and Table III), whose composition was approximately 72.0 SiO<sub>2</sub>, 17.6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.2 Na<sub>2</sub>O, 1.5 K<sub>2</sub>O, 0.6 TiO<sub>2</sub>, 0.5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3 CaO and 0.2 MgO, with a loss on ignition of 2.9 (wt%).

Table II. Composition of the series of membranes prepared (Series 0).

Membrane	C0	A0	D0	E0	B0
Clay (%wt)	34	34	34	34	34
Na Feldspar (%wt)	34	34	34	34	34
Feldspatic sand (%wt)	17	17	17	17	17
Chamotte 10S1-W2 (%wt)	-	15	-	-	-
Chamotte 10S2-W2 (%wt)	-	-	-	15	-
Chamotte 10S3-W2 (%wt)	-	-	-	-	15
Chamotte 10S1-D (%wt)	15	-	-	-	-
Chamotte 10S2-D (%wt)	-	-	15	-	-

Table III. Composition of the series of membranes prepared (Series R, A, B and C).

Series	R		A			B			C		
	R1	R2	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Clay (%wt)	40	40	28	22	16	28	22	16	28	22	16
Na Feldspar (%wt)	40	-	28	22	16	28	22	16	28	22	16
Feldspatic sand (%wt)	20	-	14	11	8	14	11	8	14	11	8
Chamotte 10S1-W2 (%wt)	-	60	30	45	60	-	-	-	-	-	-
Chamotte 10S3-W2 (%wt)	-	-	-	-	-	30	45	60	-	-	-
Chamotte 10S1-D (%wt)	-	-	-	-	-	-	-	-	30	45	60

The membrane compositions were moistened to a water content of 0.055 kg water/dry solid kg and disk-shaped test specimens of 50 mm diameter and 3-4 mm thickness were formed by uniaxial dry pressing at 300 kg cm<sup>-2</sup> and dried in an oven at 110 °C. Specimen dimensions and bulk density of the green samples, and later of the sintered ones, were then determined by the mercury displacement method.

The green specimens were fired in a fast electric kiln (Pirometrol S.A., Castellón, Spain) at different peak temperatures, ranging from 1050 to 1125 °C (4 specimens of each composition were tested at every temperature). The heating rate was 25 °C/min, with a 60 min hold at peak temperature. The firing cycle was designed to find a compromise between the amount of porosity and mechanical strength in the sintered membranes.

The pore size distribution of the chamottes and the membranes was measured by mercury intrusion porosimetry<sup>26</sup> (AutoPore IV 9500, Micromeritics Instruments, Norcross, GA). Sample weight was about 2 g and a 130° contact angle was taken. The pore size distributions were fitted to log-normal distributions and characteristic pore diameters ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$ , and  $d_{84}$ ), were calculated. The values of  $d_{16}$  and  $d_{84}$  were considered representatives of the coarse and fine pore fraction in the distribution, respectively. The parameter  $d_{16}$  corresponds to the diameter above which 16 % of total pore volume is found and  $d_{84}$  value corresponds to the diameter above which 84 % of total pore volume is found. Surface area<sup>27</sup> (BET method: Tristar 3000 Micromeritics) of the chamottes was also determined.

Apparent porosity, measured as water uptake according to standard UNE-EN ISO 10545-3<sup>28</sup>, was also determined and the permeability coefficient for water was obtained with a liquid permeameter (LEP101-A, PMI, Itacha, NY). Additionally, the microstructure of the chamottes as well as the membranes was examined by FEG-SEM (Quanta 200F, FEI, Hillsboro, OR).

### **3. Results and discussion**

#### **3.1 Chamotte preparation**

The starches' characteristics are shown in Figure 1 and Table IV. The three starches covered a broad range of particle size, a parameter related with the pore size generated in the final product, as previously shown<sup>25</sup>.

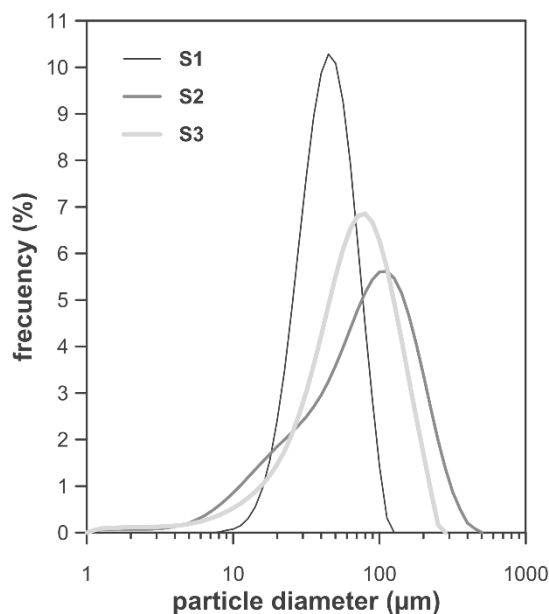


Figure 1. Starches' particle size distributions.

Table IV. Starches characterization.

Reference	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	D <sub>V</sub> (μm)	D <sub>S</sub> (μm)	Moisture (%)	Ash content (%)
S1	26	46	76	49	41	22.3	0.71
S2	16	75	184	90	35	8.7	3.53
S3	20	63	136	72	33	4.5	0.46

Agglomerates of 90 wt% clay + 10 wt% starch were fired to different maximum temperatures from 1050 to 1200 °C. The weight loss (%) was selected to monitor the starch decomposition. Table V shows the results for agglomerates prepared by dry method using the three starches S1, S2 and S3. There is no difference in weight loss for 1100 up to 1200 °C only slight variations that must be due to experimental uncertainty. Differences between series can be explained by the different origins of the starches that confer them different ash content, as it has been shown in Table IV.

Table V. Effect of the peak temperature on the weight loss of agglomerates prepared by dry method.

T (°C)	Weight loss (%)		
	10S1-D	10S2-D	10S3-D
1050	17.23	18.60	19.28
1100	18.39	18.94	19.34
1150	18.30	19.68	19.33
1200	18.18	18.94	19.37

To determine the effect of the preparation method and the type of starch used, the mean weight loss of the agglomerates obtained at 1100, 1150 and 1200 °C of peak temperature was determined and plotted for all the prepared series (Figure 2). For purposes of comparison, the data for clay agglomerates, without starch, have also been included.

Spray dried agglomerates (W1 method) could only be obtained with slips prepared with clay and the mixture 90 % clay + 10 % S2, as the other slips were too viscous to be spray dried. Results show that the weight losses are more influenced by the preparation method than by the type of starch used. The fact that wet methods give lower weight losses could be due to a partial dehydration of the starch during drying. In the case of IR drying a partial burning of the starch directly exposed to radiation was visually detected. In consequence, the weight loss tends to be slightly lower.

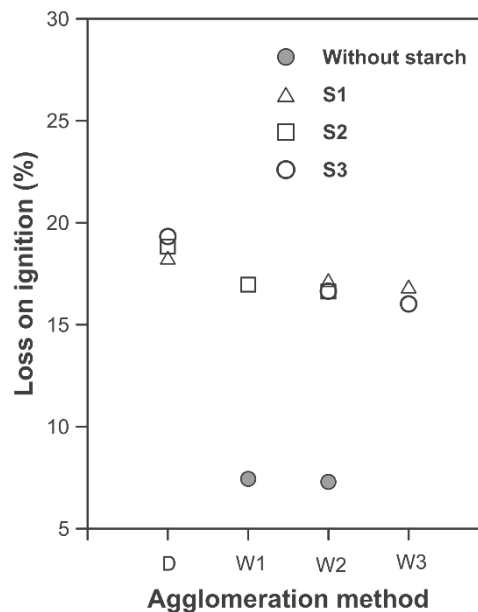


Figure 2. Mean weight loss of the agglomerates used to synthesize the chamottes.

Weight losses are representative of starch oxidation during firing but a priori have no direct relationship with the porous texture of the chamotte granules. In order to use the chamottes as raw material for membranes they must behave in an inert manner during the firing of the membranes and the degree of sintering must be low enough to avoid the collapse of pores, maintaining a connected open porosity. The sintering process must also confer to the chamotte granules a relatively high mechanical strength to avoid being crushed during the membrane shaping process.

The maximum mechanical strength was assumed to correspond to the chamottes prepared at 1200 °C. So, to evaluate the pore structure of these samples, the chamotte granules obtained at 1200 °C from agglomerates prepared by dry (D) and wet W2 methods were selected. Pore size distribution (PSD) and surface area were determined. The corresponding data are listed in Table VI. Figure 3 plots the pore size distributions of the six chamottes. The curves corresponding to chamottes prepared by dry (D) method have a higher pore volume in the range 2-20 μm, what is quite convenient to obtain an adequate permeability value. Taking into account that the dry method is

easier, more reproducible and environmentally friendlier than the wet methods, chamottes D seem to be a good option. Among these, the higher BET area and lower total pore volume obtained by mercury porosimetry of 10S1-D suggest that this chamotte must have a big amount of very small pores, that is, pores not accessible to the mercury during the porosimetry test.

Table VI. Characteristic pore diameters, total pore volume and BET surface area for chamottes obtained at 1200 °C from agglomerates prepared with 90 wt% clay + 10 wt% starch.

Chamotte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_{16}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{84}$ ( $\mu\text{m}$ )	Total pore volume $V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
10S1-D	0.43	21.75	9.10	2.88	0.641
10S2-D	0.31	23.74	12.85	6.28	0.779
10S3-D	0.37	31.94	13.53	3.60	0.769
10S1-W2	0.59	31.83	7.66	2.25	0.714
10S2-W2	0.50	22.55	8.48	2.88	0.674
10S3-W2	0.16	30.01	18.32	8.38	0.554

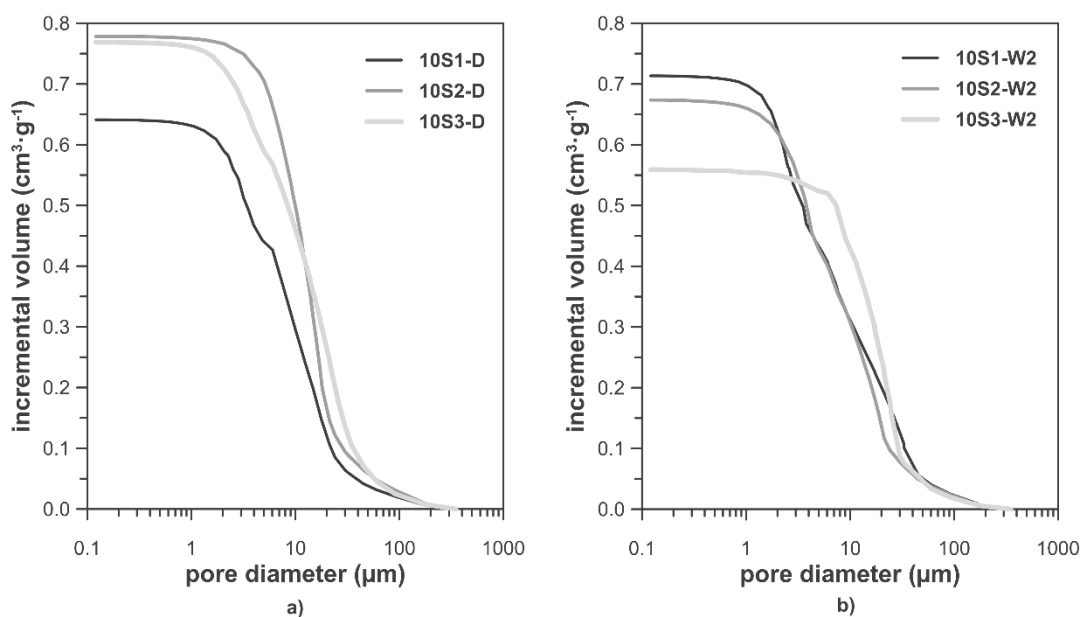


Figure 3. Pore size distribution of chamotte granules prepared with S1, S2 and S3 starches by dry (D) (a), and wet (W2) (b) method and fired at 1200 °C.

According to the PSD data (Table VI), 10S2-D, 10S3-D and 10S1-W2 chamottes have the highest total pore volume and could be successfully used to prepare membranes. BET area for 10S1-W2 is the highest but, as it has been already mentioned, this is due to a high number of small pores. When pores are taken to be cylinders a pore wall area can be calculated<sup>29</sup> based on a pore volume ( $V$ ) and a pore size ( $d$ ). An equivalent surface area has been calculated by using  $d_{84}$  (representative of small pores) and the total pore volume ( $V_{\text{T}}$ ) obtained in mercury porosimetry ( $S_{\text{CALC}}=4V_{\text{T}}/d_{84}$ ). On representing  $S_{\text{CALC}}$  values versus  $S_{\text{BET}}$  a linear trend can be observed (Figure 4) confirming that small pores are representative of specific surface area.

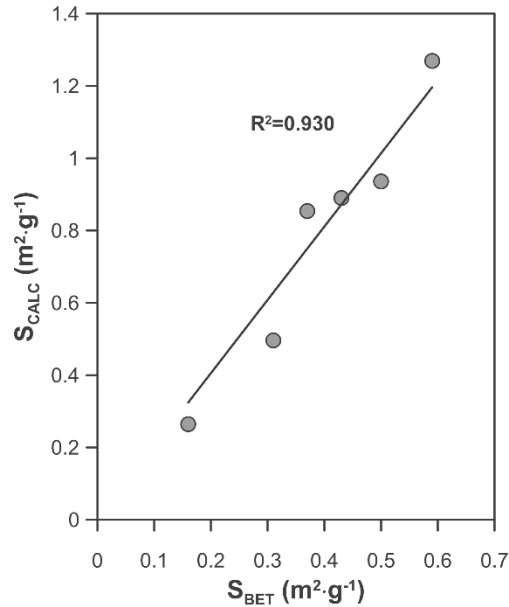


Figure 4. Equivalent surface area from mercury porosimetry versus BET area values.

In order to determine the effect of the starch content on the characteristics of the chamotte, a second series of agglomerates were prepared from mixtures of 70 wt% clay + 30 wt% starch S1, by the D and W2 method. The agglomerates were fired at 1200 °C of maximum temperature. No significant differences were found between the new chamotte granules and the previous ones, obtained with 10 wt% starch S1.

The chamottes consisted of hard porous agglomerates without important differences in microstructure (Figure 5). It seems that some granules have the pore network completely connected with the surface, but others have a more compact crust that partially blocks the connection. It was not possible to measure the proportion of every kind of granule in the chamottes. In consequence, the selection of the optimal chamotte should be addressed after analyzing its effects on the properties of the membranes.

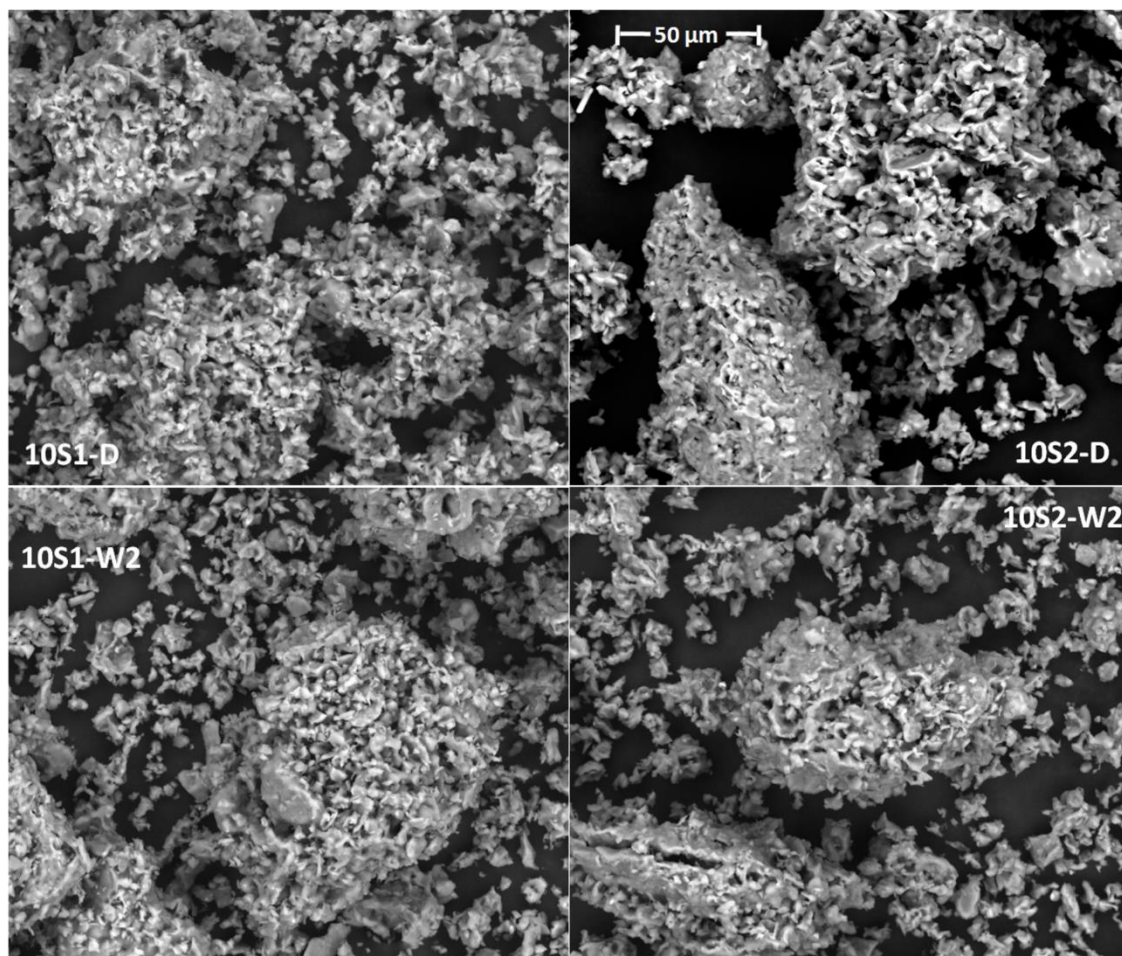


Figure 5. Microstructure of the chamottes obtained by firing at 1200 °C agglomerates prepared with starches S1 and S2 by dry (D) and wet W2 method.

### 3.2 Chamottes as raw material for membranes

Firing cycles of the membranes were much shorter when chamotte was used instead of starch as pore generator. For the same peak temperature, a membrane prepared by mixing 15 wt% starch with the remaining raw materials must be treated with a firing cycle of 6 hours. On the contrary, when the membrane is prepared by mixing chamotte with the remaining raw materials the firing cycle lasts only 2 hours.

Ceramic membranes prepared with 15 wt% of all the synthesized chamottes had green density values in the range 1.76 to 1.83 g·cm<sup>-3</sup>, lower than the membrane without chamotte (1.87 g·cm<sup>-3</sup>).

Bulk density of the membranes increased with firing temperature (Figure 6) meaning that the maximum densification has not been reached. In general, membranes with chamottes obtained by the wet method W2 give membranes with lower bulk density but there was no clear effect of the type of starch used.



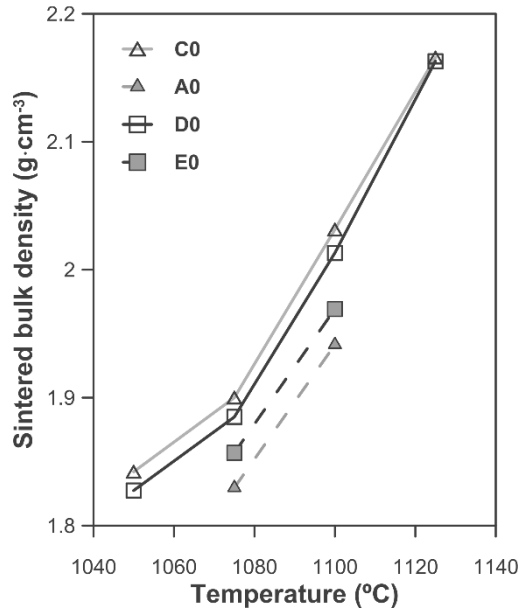


Figure 6. Bulk density of the membranes with 15 wt% chamotte.

A direct relationship between bulk densities of the membranes obtained with all the chamottes and firing cycles and open porosity, measured as water absorption, was found (Figure 7). These outcomes suggest that there is hardly any difference between using one or other chamotte, and that the firing cycle is the variable that determines the final porosity of the membrane, in the studied range. Nevertheless, the properties that decide whether the membranes are appropriate or not for filtration purposes are the permeability and the mechanical strength.

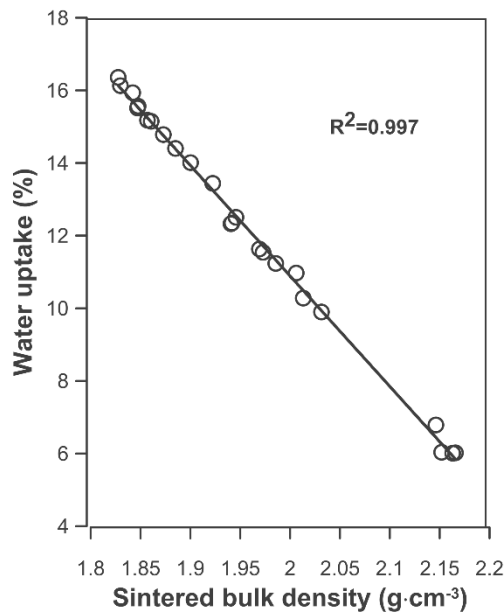


Figure 7. Open porosity, measured as water absorption, versus bulk density of membranes with 15 wt% of chamotte.

On comparing membranes obtained with the same firing cycle, no important differences in permeability were found. Even membranes prepared with chamottes from agglomerates with 30 wt% of starch (C1 and A1) had similar permeability values, contrary to what might be expected. If a high percentage of starch is used to prepare chamottes, an important fraction can remain on the surface of the clay-starch agglomerates. This starch will burn during the firing schedule without forming porosity in the chamotte granules.

Permeability values rose with temperature up to a peak value for each membrane's composition, as Figure 8 shows. This variation is due to densification of the membranes<sup>30</sup>. As firing temperature rose, liquid phase forms and small pores progressively disappeared, leading to a differential shrinkage in the sample that enlarges the biggest pores and increases permeability. At higher temperatures, when a significant amount of liquid phase forms, the initially interconnected porous system is blocked and permeability decreases. According to those findings the best membranes are those obtained with a peak temperature of 1075 °C.

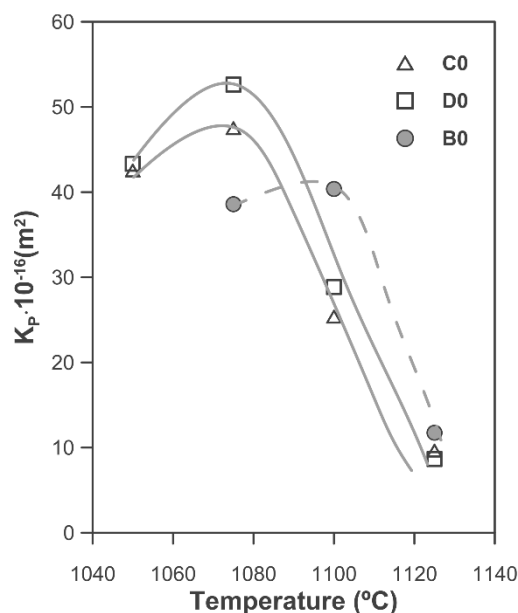


Figure 8. Variation of permeability with firing temperature for membranes prepared with 15 wt% of 10S1-D (C0), 10S2-D (D0) and 10S3-W2 (B0) chamottes.

### 3.3 Effect of the chamotte content on the membrane's properties

To study the effect of the chamotte content on the processing and the permeability of the resulting membrane, three series of membranes (A, B and C) were prepared with different chamottes. The selected chamottes were 10S1-W2, 10S3-W2 and 10S1-D. In each series the chamotte percentage ranged from 30 to 60 %wt. Besides, for comparative purposes, another series (R) was also prepared (Table III). The green density values of these membranes are given in Table VII. For each series, green density of the membranes decreased as the chamotte content increased, as a consequence of the mixed contributions of the lower apparent density of chamotte and the lower

compaction during pressing. When the results of test pieces from series A, B and C, having the same chamotte content are compared, the pieces made with the 10S1-W2 chamotte are observed to display considerably lower green densities than those prepared with the other two chamottes.

Table VII. Green densities of the four series of membranes prepared.

Membrane	R1	R2	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Green density (g·cm <sup>-3</sup> )	1.87	1.59	1.67	1.55	1.48	1.81	1.75	1.70	1.70	1.62	1.55

Figure 9 plots the bulk density of the membranes obtained at 1075 and 1100 °C of maximum firing temperature versus green density. As it was expected, there is a direct relationship between green density and bulk density of the membranes. Samples fired at 1075 °C have lower bulk densities than samples fired at 1100 °C. These results are consistent with those obtained for membranes with 15 wt% chamotte (Figure 6) and are a consequence of the pore elimination during sintering<sup>31</sup>. Raising temperature lowers specimen porosity further until maximum densification is reached. As membranes need to be porous, firing temperature should be as low as possible provided that mechanical strength would be enough to allow operation of the membrane. No problems associated with low mechanical strength were observed and consequently 1075 °C was selected as firing temperature to obtain the membranes.

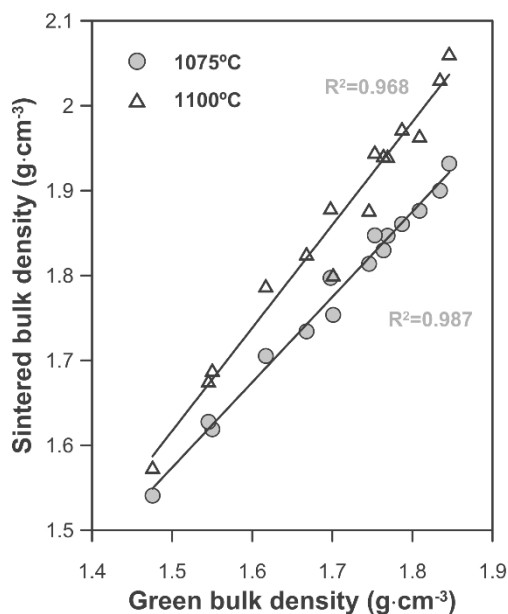


Figure 9. Bulk density of the membranes fired at 1075 and 1100 °C.

Figure 10 shows that for each series of membranes obtained at 1075 °C, open porosity, measured as water absorption, increased as chamotte content augments and that the most porous membranes correspond to series A. Water absorption includes pores opened to the surface but not necessarily all the pores measured in water absorption are interconnected in such a way that allows the water flow through the membrane. So,

in order to determine the best chamotte to prepare membranes, permeability values have to be addressed.

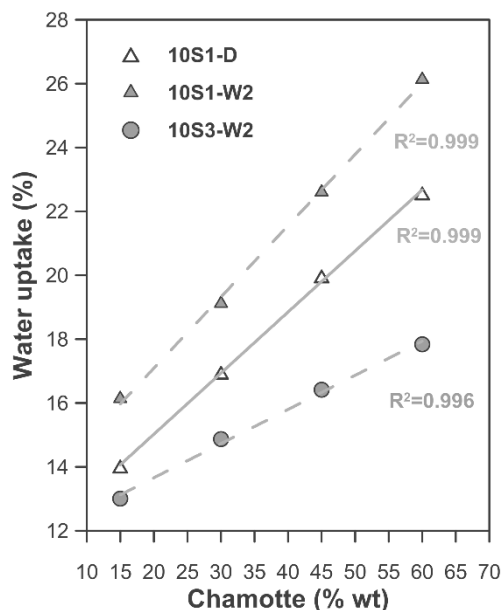


Figure 10. Variation of the open porosity of the membranes fired at 1075 °C with their chamotte content.

Figure 11 plots water permeability values of the membranes prepared at 1075 °C to visualize the effect of the chamotte content. The permeability of the R1 membrane was too low to be measured because this membrane did not contain any pore generator. It can be observed that the R2 membrane has the same permeability as the membranes prepared with 15 wt % of chamotte, which reveals the importance of including feldspar and feldspathic sand in the composition. For all the series, permeability increases with chamotte content and for values lower than 45 wt % there are no clear differences among the different chamottes, as all the values are quite similar when chamotte content is the same. However, for membranes with 60 wt% of chamotte the higher permeability corresponds to series A, that is, the membrane prepared with the 10S1-W2 chamotte. The results for membranes fired at 1100 °C showed a similar trend but the permeability values were slightly lower due to the initial formation of closed porosity that decreases the connectivity of the capillary system. On further increasing the chamotte content the resulting composition had processing problems so the upper limit of 60 wt% was established.

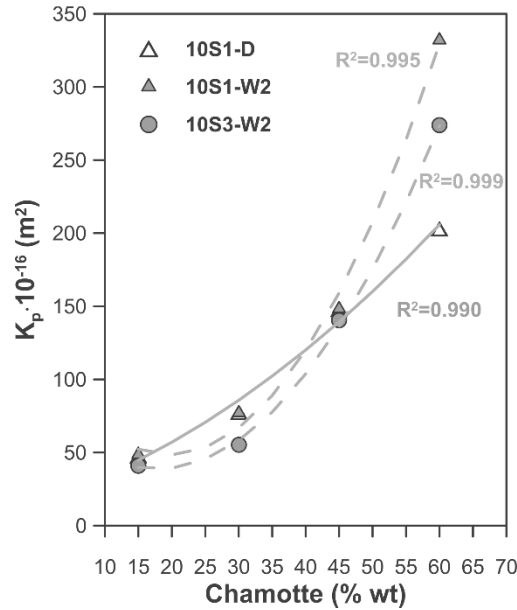


Figure 11. Variation of the water permeability of the membranes fired at 1075 °C with their chamotte content.

Pore size distribution, porosity and permeability define the performance of the membrane. Mercury porosimetry results (Table VIII) show that membranes prepared with 60 wt% chamotte and fired at 1075 °C have narrow pore size distributions centered around 2 μm what makes all of them valuable for infiltration purposes<sup>32,33</sup>.

Table VIII. Characteristic pore diameters, total pore volume, water permeability and open porosity for membranes with 60 wt% of chamotte (Sintering temperature 1075°C).

Membrane	d <sub>16</sub> (μm)	d <sub>50</sub> (μm)	d <sub>84</sub> (μm)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Water permeability (L·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	Open porosity (%)
A3	2.37	1.85	1.17	0.213	1390	35
B3	3.01	2.25	1.21	0.140	1190	26
C3	1.89	1.52	0.92	0.177	920	31

#### 4. Conclusions

In order to try and avoid burning of organic pore formers during membrane's processing, porous chamottes were prepared starting from clay and starch agglomerates. Different types and proportions of starch were used. There were no significant differences between chamottes prepared with different starches, but it was observed that the processing method to obtain the clay-starch agglomerates had influence on the porosity of the resulting chamotte. The chamottes consisted of hard porous agglomerates with an interconnected pore network and allow membranes with considerably shorter firing cycles to be made than when starch was used as the pore former.

Membranes were prepared by pressing a mixture of white clay, sodium feldspar, feldspathic sand and different proportions of chamottes and firing at peak temperatures from 1000 to 1200 °C. Permeability values increase with firing temperature up to 1075 °C and then decreased due to the membrane's densification that reduces the interconnectivity of the pore network. As the membranes had enough mechanical strength, 1075 °C was set as optimum firing temperature of the membranes.

It was shown that the permeability of the membranes increased with chamotte content and for values lower than 45 wt % there were no clear differences among the different chamottes. However, with 60 wt% of chamotte the highest permeability corresponded to the membrane prepared with the 10S1-W2 chamotte. Membranes with more than 60 wt% chamotte could not be obtained due to processing problems so the upper limit of 60 wt% was established. Low cost membranes with narrow pore size distribution centered around 2 µm can be successfully obtained with short firing cycles when porous chamottes are used instead of traditional pore formers.

### Acknowledgements

The authors wish to thank the student Thibaud Besnard from the Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges (France) for his helpful aid during the execution of the present work.

### References

- 1 S. Emani, R. Uppaluri, and M.K. Purkait, *Desalination*, 317 32–40 (2013).
- 2 P. Monash and G. Pugazhenth, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8 [1] 227–238 (2011).
- 3 B.K. Nandi, R. Uppaluri, and M.K. Purkait, *Appl. Clay Sci.*, 42 [1-2] 102–110 (2008).
- 4 Y.I. Komolikhov and L.A. Blaginina, *Refract. Ind. Ceram.*, 43 [5-6] 181–187 (2002).
- 5 S. Gupta and M.F. Riyad, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 11 [5] 817–823 (2014).
- 6 D. Vasanth, R. Uppaluri, and G. Pugazhenth, *Sep. Sci. Technol.*, 46 [8] 1241–1249 (2011).
- 7 A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, and L. Foughali, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 [5] 1329–1340 (2014).
- 8 A. Harabi, A. Guechi, and S. Condom, *Procedia Eng.*, 33 [2011] 220–224 (2012).
- 9 J. Zhou, X. Zhang, Y. Wang, A. Larbot, and X. Hu, *J. Porous Mater.*, 17 [1] 1–9 (2010).
- 10 M. Almandoz, C.L. Pagliero, N.A. Ochoa, and J. Marchese, *Ceram. Int.*, 41 [4] 5621–5633 (2015).
- 11 L. Simão, R.F. Caldato, M.D.M. Innocentini, and O.R.K. Montedo, *Ceram. Int.*, 41 [3] 4782–4788 (2015).

- <sup>12</sup> G.C.C. Yang and C.-M. Tsai, *Desalination*, 233 [1-3] 129–136 (2008).
- <sup>13</sup> S. Li, C.-A. Wang, and J. Zhou, *Ceram. Int.*, 39 [8] 8833–8839 (2013).
- <sup>14</sup> T. Wan, D. Yao, J. Yin, Y. Xia, K. Zuo, and Y. Zeng, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 12 [5] 932–938 (2015).
- <sup>15</sup> E. Gregorová, W. Pabst, and I. Boháčenko, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 [8] 1301–1309 (2006).
- <sup>16</sup> E. Gregorová and W. Pabst, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 [2-3] 669–672 (2007).
- <sup>17</sup> S. Fakhfakh and S. Baklouti, *Adv. Appl. Ceram.*, 109 [1] 31–38 (2010).
- <sup>18</sup> L. Palacio, Y. Bouzerdi, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, A. Hernandez, and J.I. Calvo, *Desalination*, 245 [1-3] 501–507 (2009).
- <sup>19</sup> E. Chevalier, D. Chulia, C. Pouget, and M. Viana, *J. Pharm. Sci.*, 97 [3] 1135–1154 (2008).
- <sup>20</sup> S. Bose and C. Das, *Mater. Lett.*, 110 152–155 (2013).
- <sup>21</sup> P. Belibi Belibi, M.M.G. Nguemtchouin, M. Rivallin, J. Ndi Nsami, J. Sieliechi, S. Cerneaux, M.B. Ngassoum, and M. Cretin, *Ceram. Int.*, 41 [2] 2752–2759 (2015).
- <sup>22</sup> M. Felipe-Sesé, D. Eliche-Quesada, and F.A. Corpas-Iglesias, *Ceram. Int.*, 37 [8] 3019–3028 (2011).
- <sup>23</sup> C.N. Djangang, A. Elimbi, U.C. Melo, G.L. Lecomte, C. Nkoumbou, J. Soro, J.P. Bonnet, P. Blanchart, et al., *Ceram. Int.*, 34 [5] 1207–1213 (2008).
- <sup>24</sup> M. Dimitrijevic, R.J. Heinemann, D. Mitrovic, and M. Gajic-Kvascev, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 12 [3] 598–607 (2015).
- <sup>25</sup> M.-M. Lorente-Ayza, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, and S. Mestre, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 [8] 2333–2341 (2015).
- <sup>26</sup> H. Giesche, *Part. Part. Syst. Charact.*, 23 9–19 (2006).
- <sup>27</sup> K.S.W. Sing, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, 241 [1-3] 3–7 (2004).
- <sup>28</sup> International Standard, *UNE-EN ISO 10545-3* (1997).
- <sup>29</sup> P.A. Webb and C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, 1997.
- <sup>30</sup> A. Escardino, J.L. Amorós, M.J. Orts, and V. Beltrán, *Sci. Whitewares II*, eds. W.M. Carty and C.W. Sinton. Wiley-American Ceramic Society, Westerville, OH, 309-318, 2000.
- <sup>31</sup> J.L. Amorós, M.J. Orts, J. García-Ten, A. Gozalbo, and E. Sánchez, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 [5] 2295–2301 (2007).
- <sup>32</sup> M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, S. Sales, and S. Mestre, *RSC Adv.*, 5 [57] 46348–46358 (2015).
- <sup>33</sup> S. Mestre, S. Sales, M.D. Palacios, M.-M. Lorente-Ayza, G. Mallol, and V. Pérez-Herranz, *Desalin. Water Treat.*, 51 [16-18] 3317–3324 (2013).





## 9. ARTICULO 6



## Artículo 6: Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes

M-M. Lorente-Ayza, O. Pérez-Fernández, R. Alcalá, E. Sánchez, S. Mestre, J. Coronas, M. Menéndez

Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 56 (2017) 29-38

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.002>

### **Resumen:**

En el presente trabajo se han caracterizado mediante diferentes métodos membranas cerámicas de bajo coste desarrolladas para tratar aguas residuales en reactores biológicos de membrana (MBR) y/o mediante tratamientos terciarios. Las membranas se prepararon mediante diferentes procedimientos (prensado uniaxial y extrusión, con o sin adición de almidón como material generador de poros). El tamaño de poro de estas membranas cerámicas simétricas se determinó mediante dos métodos diferentes: punto de burbuja y porosimetría de intrusión de mercurio. Los resultados obtenidos mediante ambos métodos mostraban concordancia, confirmando la validez del método de punto de burbuja para la medida del tamaño de poro medio de las membranas. Además, se ha estudiado la permeabilidad al aire y agua de estas membranas cerámicas, siendo la relación entre la permeabilidad de ambos fluidos consistente con el ratio de viscosidades, de acuerdo con la ecuación de Hagen-Poiseuille.



*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 56 (2017) 29-38*

## **Comparación de técnicas de medida de la porosidad en membranas cerámicas de bajo coste**

### **Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes**

M-M. Lorente-Ayza<sup>1\*</sup>, O. Pérez-Fernández<sup>2</sup>, R. Alcalá<sup>2</sup>, E. Sánchez<sup>1</sup>, S. Mestre<sup>1</sup>, J. Coronas<sup>3</sup>, M. Menéndez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (ITC). Universitat Jaume I

Campus Universitario Riu Sec. Av. Vicent Sos Baynat s/n. 12006 Castellón (España)

<sup>2</sup> Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Universidad de Zaragoza

Mariano Esquillor s/n. 50018 Zaragoza (España)

<sup>3</sup> Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Universidad de Zaragoza

Mariano Esquillor s/n. 50018 Zaragoza (España)

\*Autor para correspondencia

## **Agradecimientos**

El presente trabajo incluye resultados obtenidos en el proyecto NITRAMEM (IPT-2012-0069-310000), financiado con un importe total de 870,455.39 Euros por el Ministerio de Economía y Competitividad y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea, a través del programa INNPACTO, a los que los autores muestran su más sincero agradecimiento.

## **Resumen**

En el presente trabajo se han caracterizado mediante diferentes métodos membranas cerámicas de bajo coste desarrolladas para tratar aguas residuales en reactores biológicos de membrana (MBRs) y/o mediante tratamientos terciarios. Las membranas se prepararon mediante diferentes procedimientos (prensado uniaxial y extrusión, con o sin adición de almidón como material generador de poros). El tamaño de poro de estas membranas cerámicas simétricas se determinó mediante dos métodos diferentes: punto de burbuja y porosimetría de intrusión de mercurio. Los resultados obtenidos mediante ambos métodos mostraban concordancia, confirmando la validez del método de punto de burbuja para la medida del tamaño de poro medio de las membranas. Además, se ha estudiado la permeabilidad al aire y agua de estas membranas cerámicas, siendo la relación entre la permeabilidad de ambos fluidos consistente con el ratio de viscosidades, de acuerdo con la ecuación de Hagen-Poiseuille.

## Abstract

Several characterization methods were applied to low cost ceramic membranes developed for wastewater treatment in membrane bioreactors (MBRs) and/or tertiary treatments. The membranes were prepared by four different procedures (uniaxial pressing and extrusion, both with and without starch addition to generate pores). The pore size of these symmetric ceramic membranes was measured by two different methods: bubble point and mercury intrusion porosimetry. A good agreement between both methods was achieved, confirming the validity of the bubble point method for the measurement of the mean pore size of membranes. Air and water permeations of these ceramic membranes were also studied. The relationship between the permeation of both fluids is consistent with the ratio of viscosities, according to the Hagen-Poiseuille equation.

**Palabras clave:** membranas; porosidad; conformado; método de punto de burbuja; porosimetría de intrusión de mercurio.

**Keywords:** membranes; porosity; shaping; bubble point method; intrusion mercury porosimetry.

## 1. Introduction

Membrane bioreactors (MBR) combine a biological degradation process with the direct separation of activated sludge and liquid-solid by filtration membranes [1]. In addition, MBRs have important advantages such as space reduction relative to conventional activated sludge process, which leads to a decrease in their environmental impact, the capability of operating with higher concentrations of suspended solids, and the production of better quality effluent. However, one of the main drawbacks of MBR is membrane fouling. Despite the high cost of commonly used ceramic membranes (made of alumina, zirconia or titania), it is known that they are more hydrophilic than polymeric membranes, which means that ceramic membranes have a lower membrane fouling rate. Ceramic membranes are also more chemically, mechanically and thermally resistant. Other characteristics that influence membrane fouling are pore size and configuration (tubular, flat or hollow fiber) [2,3]. Currently, polymeric hollow fiber membranes are the most widely used in the industry because the manufacturing cost of ceramic membranes based on high purity oxides is higher than that of their polymeric counterparts. However, hollow fiber membranes are more likely to develop higher fouling rates and consequently give rise to higher maintenance costs [1]. As an alternative, low cost ceramic membranes whose composition is mainly based on clays and organic pore formers are cheaper, similar to the cost of polymeric membranes. The preparation of low cost ceramic membranes was described in a previous paper [4].

This work attempts to characterize two key parameters of low cost ceramic membranes: mean pore diameter and permeability. Several techniques can be used to measure the pore size distribution and average pore size ( $d_{50}$ ) of a membrane: nitrogen adsorption, intrusion mercury porosimetry, permporometry, the bubble point method, solute

resistance tests and electronic microscopy (SEM, TEM). In this work, we will compare the results obtained by intrusion mercury porosimetry and the bubble point method. Both are simple and rapid techniques which have been widely used to evaluate the pore size of ceramic materials. They are standardized, repeatable and reproducible test methods.

The goal of this study is to draw a comparison between the average pore size results obtained using bubble point and intrusion mercury porosimetry characterization techniques applied to a set of low cost symmetrical ceramic membranes. As mercury manipulation has been restricted, this comparison could open up an alternative to mercury intrusion. This work also addresses the relationship between the water and air permeabilities of the membranes.

## 2. Experimental method

### 2.1. Membrane preparation

Low cost ceramic membranes were prepared from raw materials normally used in the ceramic tile sector (clays, chamotte, feldspar and calcium carbonate) and organic pore formers (different starches provided by Roquette Laisa España, S.A.). The components were mixed in suitable proportions so that they could be easily processed by uniaxial dry pressing or extrusion. To obtain membranes with a broad range of porosity and pore sizes, the forming methods were combined with the addition of different proportions of starch to some compositions. Table 1 shows the compositional range used to obtain the ceramic membranes, where the proportion of clay, chamotte, feldspar, calcite and starch have been modified. Four different groups of membranes were prepared in this way, referred to as P, PS, E and ES (Table 2).

Table 1. Compositional range used to obtain ceramic membranes with very different porosity characteristics (total pore volume and size distribution).

Raw material	Compositional range (wt %)
Clay	40-85
Chamotte	0-20
Feldspar	0-15
Calcium carbonate	7-20
Starch (different sources)	0-20

Table 2. Membranes classification.

Membranes series	Forming method	Composition	Number of specimens
P	Uniaxial dry pressing	Without starch	10
PS	Uniaxial dry pressing	With starch	4
E	Extrusion	Without starch	2
ES	Extrusion	With starch	5

The process for producing the pressed membranes started with dry homogenization (manually and by means of an automatic mixer) of the different raw materials. The resulting compositions were moistened to 5.5 kg H<sub>2</sub>O/100 kg dry solid. Cylindrical test specimens, 0.7 cm thick and 5 cm in diameter, were formed from this powder by uniaxial dry pressing using an automatic laboratory press (Nannetti SpA, Italy). The test samples were oven-dried at 110°C to a constant weight.

Each batch of raw materials for the extruded membranes was kneaded to a consistency of 5 kg, determined by penetrometry (using a cylinder with 1.5 cm diameter) (Analogic penetrometer Geotester 0-6 kg, Novatest S.r.l., Italy) [5], and allowed to stand for 24 h to achieve uniform moisture in the mass. The water content of the compositions varies between 20 and 32 wt%. Test pieces 1 cm thick and 5 cm in diameter were shaped from an extruded sheet, using a laboratory auger with a de-airing chamber (Model 050C, Talleres Felipe Verdés, S.A., Spain). The test samples were weighed and afterwards dried at room temperature for 24 h, and oven-dried at 110°C to a constant weight.

After drying, all the samples were weighed and the bulk density was measured by the mercury immersion method [6]. Next, the membranes were sintered with different thermal cycles, depending on their composition and the final properties required (sintering temperatures ranged from 1060 to 1160°C and dwelling time from 6 to 120 minutes). After sintering, the membrane properties were determined. These properties included density, thickness, microstructure (observed by Scanning Electron Microscopy, FEG-ESEM Quanta 200F, FEI, USA), and air and water permeability. Moreover, the average pore diameter and pore size distribution were determined by two techniques: intrusion mercury porosimetry and the bubble point method.

The present study was carried out with a large number of membranes with different pore sizes: 15 different compositions (classified in four series, as shown in Table 2) and 36 samples were tested to compare average pore size values obtained by both methods. In order to compare the permeability for air and water, 9 different compositions and 36 tests were carried out.

## **2.2. Characterization: Bubble point and intrusion mercury porosimetry**

The bubble point method allows the determination of membrane air permeability and, unlike the most common techniques used in the study of porous solids (nitrogen adsorption and intrusion mercury porosimetry), provides information about the pores that control the permeation [7-12]. This method is used to measure pores with size above 50 nm and it is standardized by ASTM F316-03 [13], ISO 2942 [14] and ISO 4003 [15]. It consists of filling the porous structure of the membrane with a liquid and measuring the air pressure necessary to displace the liquid inside the pores. The minimum pressure necessary to blow the first observed air bubble corresponds to the largest pore size of the membrane; this value is known as the bubble point [15-18]. The mathematical relationship between pressure and pore size is given by Washburn equation:

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos\phi}{d_p} \quad [\text{Eq. 1}]$$



where  $\Delta P$  is the pressure drop (bar),  $d_p$  is the pore size ( $\mu\text{m}$ ),  $\varphi$  is the contact angle between the fluid and pore walls and  $\gamma$  is the liquid surface stress. In order to be able to use the Washburn equation, the pores are assumed to be cylindrical.

During the bubble point test, liquid intrusion will first occur through the largest pores. If the pores were cylindrical, the flow ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) through the membrane, considered as laminar, would be given by Hagen-Poiseuille equation [10, 17, 19]:

$$Q_v = \frac{n\pi r^4 \Delta P}{8\mu l} \quad [\text{Eq. 2}]$$

where  $Q_v$  is the volumetric flow through the membrane,  $\Delta P$  is the transmembrane pressure,  $n$  is the number of pores,  $r$  is the pore size,  $\mu$  is the liquid viscosity and  $l$  is the pore length. If the above equation is employed for a gas, the volumetric flow rate should be expressed at the mean pressure, i.e.  $Q_v$  should be calculated as the volumetric flow measured at  $P_m$ , where  $P_m$  is the mean pressure at both sides of the membrane. This is slightly different from the usual way of calculating the gas permeation through porous membranes (e.g. [20]). In laminar flow conditions, the molar flow rate is proportional to  $(P_1^2 - P_2^2)$ , where  $P_1$  is the pressure in the retentate and  $P_2$  the pressure in the permeate. However, if the volumetric flow measured at the mean pressure  $(P_1 + P_2)/2$  is employed, it may easily be found that this volumetric flow rate is given by equation 2, where  $\Delta P$  is  $(P_1 - P_2)$  (see Appendix). This formulation of the gas permeation allows the same equation 2 to be used for liquids and gases.

The average pore size ( $d_{50}$ ) is calculated using equation 1 from the pressure at the intersection point of the line that represents 50% of the air flow ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) through the dry membrane vs the applied pressure with the equivalent curve for the wet membrane (Figure 1). The pore sizes corresponding to 16% and 84% of the dry flow (named  $d_{16}$  and  $d_{84}$ ) are calculated in the same manner, giving an insight into the standard deviation of the pore size distribution.

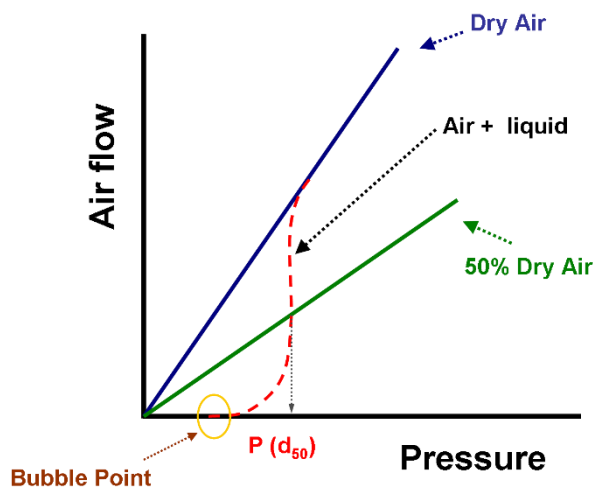


Figure 1. Air flow-pressure representation.

Intrusion mercury intrusion porosimetry is also based on the Washburn equation, but in this technique mercury is the liquid used to fill the pores. By this method the mercury intrusion volume is recorded as a function of pressure or pore size [8, 21]. This technique

is normalized within DIN 66133 and ISO 15901 [22], but restrictions on the use of mercury may lead to its disappearance in the near future. Finally, the total volume of pores ( $V_f$ ) and characteristic pore diameters ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$  and  $d_{84}$ ) are calculated from experimental data.

The main difference between both methods is that the bubble point, besides being a non-destructive technique, measures the air flow through the pores, while intrusion mercury porosimetry records the intrusion volume of mercury coming into the membrane pores. Intrusion mercury porosimetry works with higher pressure, which is considered a limitation because it can lead to sample deformation in the case of polymeric membranes [9]. Another limitation in the case of asymmetric membranes is the inability of this method to distinguish between the pores which determine the flux (usually in the selective layer) and the larger pores in the support [23]. In addition, intrusion mercury porosimetry also measures pores that do not participate in the permeation (non-connected pores).

### 2.2.1. Bubble point

In order to measure the pore size of the membranes by the bubble point method, two sets of air flow measurements were carried out. The first was performed with the dry membrane, measuring the air flow through the membrane while the transmembrane pressure (TMP) was gradually increased. A second set of measurements was performed with the same procedure, but the porous network of the membrane was previously filled with water (surface tension at the water/air interface,  $\gamma$ , is 72.75 mN/m at 20°C [24]); this method is based on the fact that an air bubble will penetrate through the pore when its radius is equal to that of the pore, meaning that the contact angle is 0° (and  $\cos \phi=1$ ) [25]. For this procedure, a steel module suitable for disk ceramic membranes with a diameter of 5 cm was made and a set-up was designed as shown in Figure 2. The sealing between the membrane and the module was made with Viton o-rings.

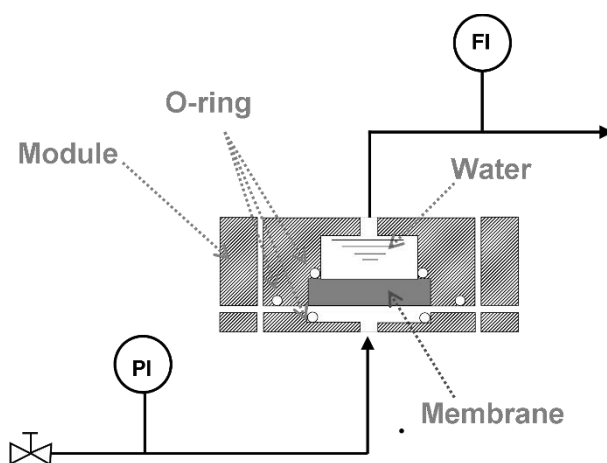


Figure 2. Scheme of the bubble point experimental equipment.

### 2.2.2. Intrusion mercury porosimetry

The pore size distribution for each membrane was also obtained by intrusion mercury porosimetry (Autopore IV 9500, Micromeritics Inc. USA). This technique is based on the measurement of the intrusion volume of a non-wetting liquid in order to calculate data

related with the pore structure of the sample. Thus, the equipment continuously registers the variation of the intrusion volume of the mercury inside the sample depending on the pressure applied over the sample. Next, it calculates the pore diameter with the intrusion pressure, by means of the Washburn equation (surface tension at the mercury/air interface,  $\gamma$ , is 487 mN/m at 20°C and contact angle,  $\phi$ , is 135°), obtaining a graphic of cumulative pore volume versus pore size. Finally, the characteristic pore diameters ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$  and  $d_{84}$ ) are calculated from experimental data.

### **2.3. Permeability: air and water**

Air and water permeabilities were calculated by measuring the fluid flow ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) through the membrane at room temperature while the applied pressure was gradually increased. The permeation was determined from the slope of the straight line obtained from the graphical plot of the air/water flux against applied pressure, per membrane area unit ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ). Air permeability was measured in the same module as described for the bubble point measurements, while water permeability was determined by means of two different pieces of equipment: an automatic liquid permeameter (LEP-1101-A, PMI, Ithaca, NY, USA) for membranes with higher permeability and a manual liquid permeameter for membranes with lower permeability.

## **3. Results and discussion**

### **3.1. Membrane structure (SEM)**

Micrographs of polished sections of examples of the four types of membranes described in Table 2 are shown in Figure 3. It can be seen that a continuous porous structure was created, the pores being larger when starch was employed as the pore generator in the preparation of the membrane (membranes PS and ES, compared with those without starch addition, P and S). The addition of starch increases porosity and pore size as well as pore connectivity, owed to the increase in the amount of interconnected pores created by starch burnout, which should result in an increase in permeability. This effect has been reported previously in the literature. Starch additions greater than 10 wt% have been shown to increase the amount of interconnected pores created by starch burnout during the sintering step [4, 26-28].

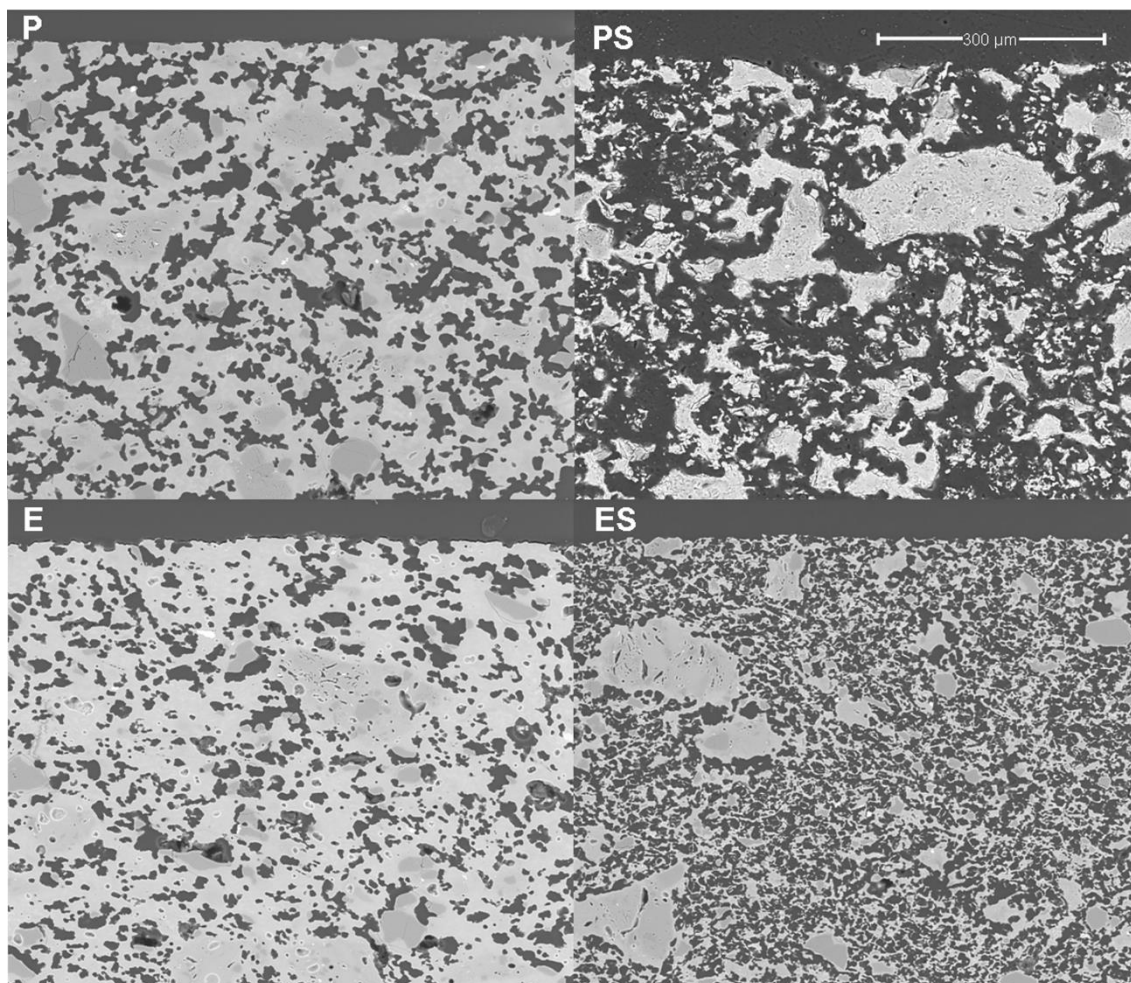


Figure 3. FEG-ESEM micrographs of pressed and extruded membranes, with and without starch addition (Magnification: 400x). Pores present a dark color in the micrographs.

Samples obtained by extrusion (E and ES) have a lower pore size than the pressed samples owing to the different shaping processes (see Figure 3). Figure 4 shows the microstructures of two membranes of the same composition (high clay content and no starch), which have been obtained by extrusion and pressing. As can be seen, they differ mainly in the oriented and scarcely connected pore structure which is typical from the extruded materials. Pores from the pressed membrane are rounder and highly connected, whereas pores from the extruded membrane show a long shape and reduced connection. This characteristic microstructure is more evident in the surface of the membranes, where the oriented clay particles create a superficial layer that closes many pores near the surface. This effect has already been observed by several authors [4,29,30], who have reported that clay products manufactured by extrusion have a microstructure characterized by an orientated pore distribution. This is a consequence of the movement of the colloidal clay particles travelling through the auger extruder during the shaping step. Moreover, these pores have a reduced connectivity. In short, both the shaping method and the starch addition have a great influence on the microstructure of the support, modifying the pore size, porosity and pore connectivity and, consequently, the permeability, as it will be explained in the section 3.3.

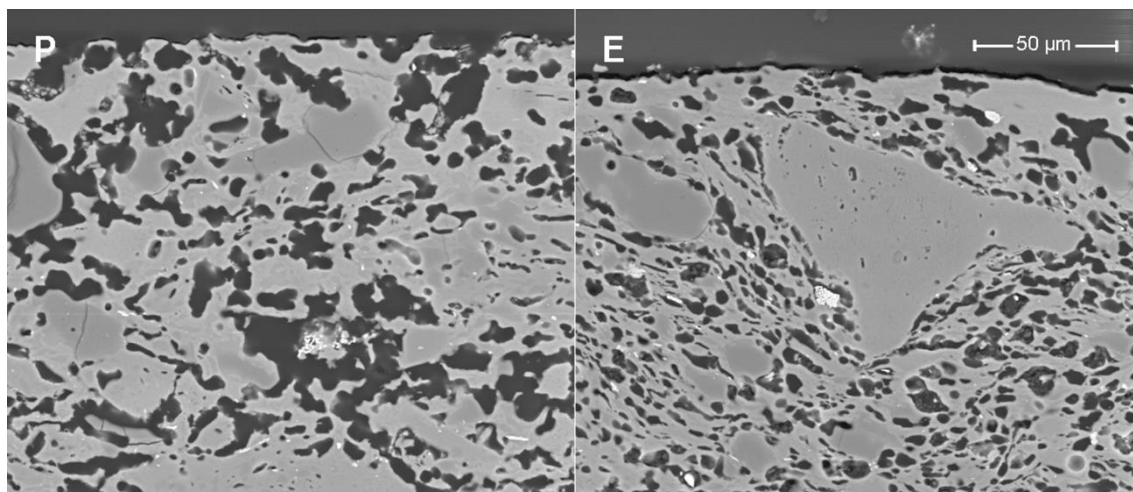


Figure 4. FEG-ESEM micrographs of pressed and extruded membranes with higher clay content (Magnification: 1500x). Pores present a dark color in the micrographs.

### 3.2. Bubble point and Intrusion Mercury Porosimetry

A graphical representation of the mean pore size obtained from the bubble point and intrusion mercury porosimetry characterization shows an approximate linear relationship between both methods with a coefficient  $R^2$  of 0.93 (Figure 5) and a slope close to 1 (0.84). This suggests that both methods provide mean pore diameters of the same order in spite of the differences in the experimental approach. Small differences between the mean pore size measured by both methods are expected since in the bubble point method the mean pore diameter corresponds to a flow of a value of half as great as that in the absence of water (as it has been explained in Figure 1), while in intrusion mercury porosimetry the mean pore diameter corresponds to the cut off pore size under which 50% of the total pore volume lies. In addition, since the real pores are not cylindrical, parallel and equal, the differences in both methods would affect the calculation of the mean value in different ways. The bubble point method measures pores that affect the liquid flow, which are pores that are connected to the surface and between them, but closed pores are not measured. On the other hand, intrusion mercury porosimetry technique measure all pores that mercury can reach with pressure, both open and non-connected pores. Moreover, because of the high pressures used, intrusion mercury porosimetry technique is able to reach smaller pores, which are no measurable for the bubble point method. Deviation between both methods have also been found by other authors, but the nature of the measured material affects to this deviation: Bhatia et al. [31] found that the mercury pore-size distributed results showed much larger pores in the geotextiles than did the bubble point method, whereas Calvo et al. [9] observed that mean pore diameters were lower for the intrusion mercury porosimetry curves when polycarbonate filters were analyzed.

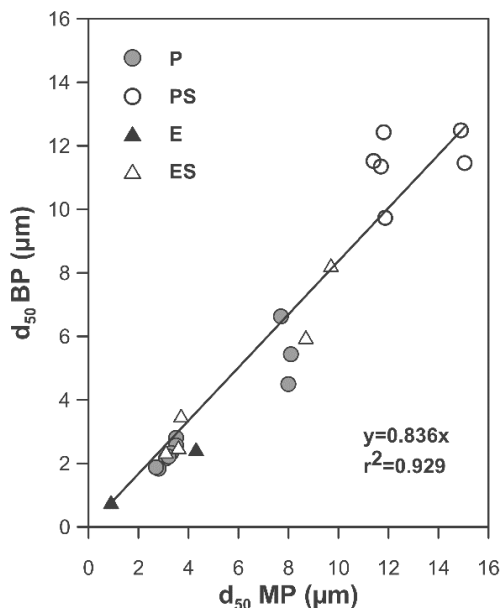


Figure 5. Comparison of average pore size measured by bubble point (BP) and intrusion mercury porosimetry (MP) methods (2 samples evaluated for each point).

The good agreement, in spite of the differences between both methods, can be considered as confirmation of the validity of the bubble point method; which allows the replacement of intrusion mercury porosimetry technique by bubble point method to reduce the mercury use in characterization laboratories.

Finally, it is worth noting that the extruded samples show results closer to the linear relationship than the pressed samples. This could be due to the different microstructure that both shaping methods give to the supports, as described in section 3.1. Supports obtained by means of the addition of starch in their composition also show a higher deviation from the linear relationship, probably owing to the fact that the big pores generated by the starch provide higher variability, being higher the error associated to the measurement. As it has been stated before, intrusion mercury porosimetry provide the same status to all pores; on the other hand, bubble point method measures the effective diameter, which is affected by the pore size, since it influences the necessary energy to empty the pores. This has also been reported by Calvo et al. [9], who observed a better accordance for both characterizations (pore size distributions obtained by intrusion mercury porosimetry and bubble point method) when pore size decreased.

The comparison between characteristic diameters ( $d_{16}$  and  $d_{84}$ ) calculated by bubble point method and intrusion mercury porosimetry shows the same trend than  $d_{50}$ , so it has not been plotted in the present paper. A good agreement was achieved between the values obtained by these two different methods, which again is confirmation of the validity of the bubble point method. It is clear that the agreement was achieved because these membranes are symmetric. In the case of asymmetric membranes, the measurement of pore size distribution by intrusion mercury porosimetry would not reflect the size of the pores controlling the flow. In addition, the  $d_{84}$  pores generate the worst correlation ( $R^2=0.919$ ). This could be explained by the fact that mercury intrusion

can measure very small and non-connected pores that take no part in the permeation, as it has been described previously.

### 3.3. Air-water permeability

According to equation 2, a plot of the air flow (using the volume measured at the mean pressure) vs the transmembrane pressure ( $\Delta P$ ) should show a straight line (Figure 6.a). The slopes of these lines allow the permeation of each membrane to air to be calculated. On the other hand, water permeability is calculated by means of the slope of the straight line that appears when the water flow is represented versus  $\Delta P$  (Figure 6.b). As Figures 6.a) and 6.b) show, pressed membranes show higher slopes (and permeabilities) than the extruded membranes. The permeability of the membranes obtained by uniaxial pressing is higher than those obtained by extrusion, confirming the results on microstructural features set out in section 3.1: extruded membranes have smaller and less connected pores than pressed ones, which provokes a reduction in water and air permeability, effect that have been reported by the authors in previous works about low-cost ceramic membranes [4].

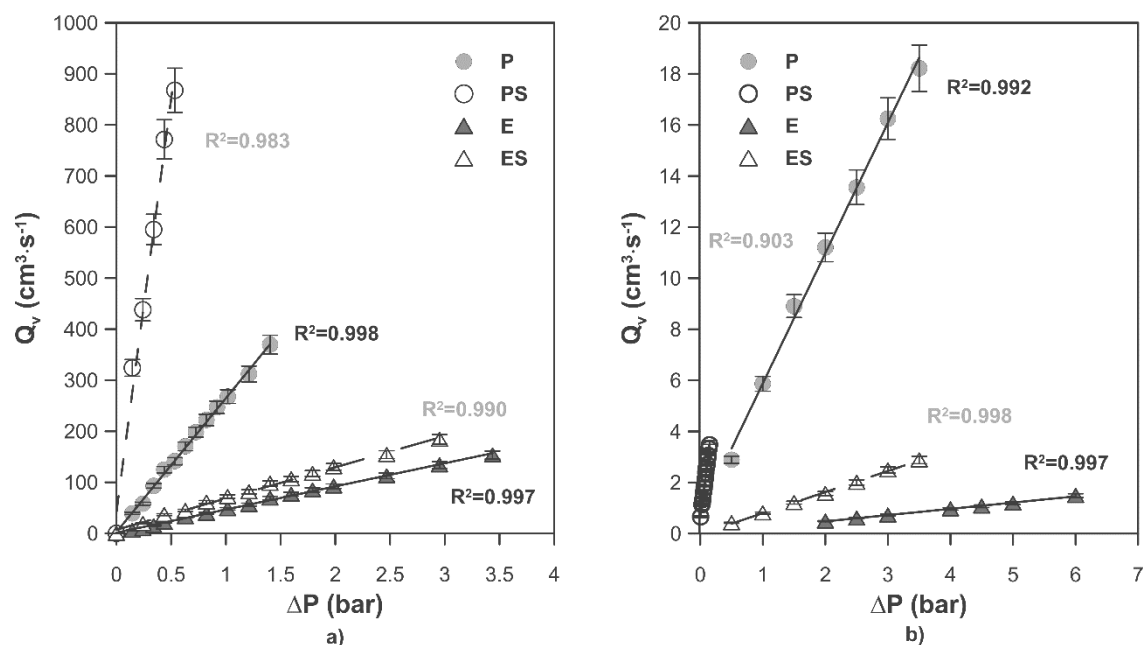


Figure 6. Plot of air flow (measured at the mean pressure) (a) and water flow (b) vs transmembrane pressure for one example of each kind of membranes (1 sample evaluated for each curve).

The addition of starch to the initial composition greatly improves the permeability, because compositions with starch have higher slopes than those without starch, as can be seen in Figures 6.a) and 6.b). The results are consistent with the microstructure observed in section 3.1, where it has been stated that the addition of starch to the membrane's composition increase the pore size and the connectivity of the pores, owed to the porosity created when starch is burnt out during the sintering step, increasing the membrane's permeability (air and water). This is especially effective for starch percentages higher than 10 wt%, since a connected coarse pore network is developed, as has been detailed in previous works [32].

A graphical representation of air and water permeability obtained from the experimental values shows a linear relationship between both measurements with a coefficient  $R^2$  of 0.96 (Figure 7). As has been pointed out previously, samples with higher permeability (membranes PS, shaped by pressing and with starch addition) do not follow the general trend as well as the rest of the samples. This is expected, since these samples exhibit permeability values that are twice or three times higher than those of the rest of the samples. Moreover, mean pore size of PS samples follow the same pattern, since they do not fit to the general trend as well as the other compositions. Similar conclusions have been found in previous researches carried out by the same authors [4].

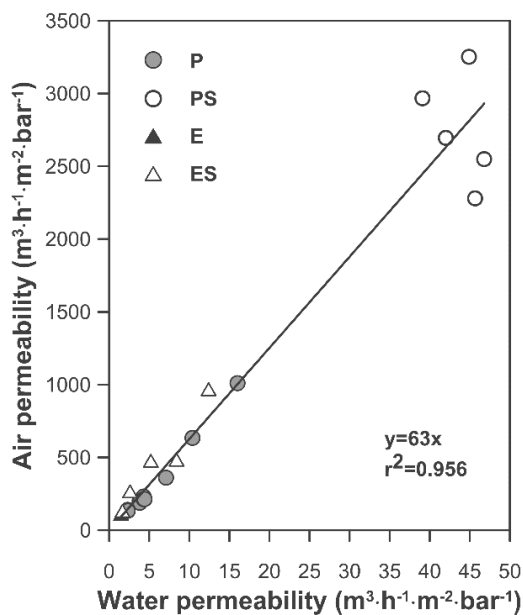


Figure 7. Comparison between water and air membrane permeabilities (2 samples evaluated for each point).

The slope of the straight line in Figure 7 (value 63) confirms the relationship between both measurements. The relationship between air and water permeabilities is close to the theoretical value of 56 calculated for the ratio of air and water permeation from the Hagen-Poiseuille equation, using the viscosities of air ( $1.837 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ ) and water ( $1.002 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ ) at 20°C (equation 3).

$$f_{theor} = \frac{J_{air}}{J_{water}} = \frac{\mu_{water}}{\mu_{air}} \quad [\text{Eq. 3}]$$

where  $f$  is the ratio of air and water permeation,  $J$  is the flux and  $\mu$  is the viscosity of every fluid (air or water).

This good agreement between the ratio of permeabilities for air and water with the ratio of viscosities suggests that it could be possible to estimate the permeability for a fluid from the permeability experimentally measured with the other and vice versa, as Table 3 confirms.



Table 3. Examples of permeability estimation based on equation 3 for comparisons of each series (comp.=composition, perm.=permeability, exp.=experimental, calc.=calculated).

Comp.	Exp. air perm. ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ )	Calc. air perm. ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ )	Deviation ratio (%)	Exp. water perm. ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ )	Calc. water perm. ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ )	Deviation ratio (%)
P	231	269	17	4.3	3.7	14
PS	2280	2859	25	46.0	36.0	20
E	112	93	17	1.5	1.8	21
ES	483	526	9	8.4	7.7	8

Finally, the influence of the pore size (obtained by the bubble point method and intrusion mercury porosimetry) over the water and air permeability coefficient ( $K_p$ ) has been evaluated. As reported in a previous research study [33], the Hagen-Poiseuille (equation 4) relates the permeability coefficient with the pore radius ( $r$ ), the water viscosity ( $\mu$ ), the surface porosity ( $\varepsilon_{sf}$ ) and the tortuosity factor ( $\tau$ ):

$$K_p = \frac{\varepsilon_{sf}}{8\mu\tau} r^2 \quad [\text{Eq. 4}]$$

Assuming that the ratio  $\varepsilon_{sf}/\tau$  varies little between the membranes, the model predicts an approximately linear relationship between  $K_p$  and  $r^2$ . This relationship has been represented in Figure 8 for both  $d_{16}$  (a) and  $d_{50}$  (b), obtained by the bubble point method. The correlation is slightly better with the mean diameter ( $d_{50}$ ) obtained with the bubble point method, which indicates that  $d_{50}$  is a good parameter for defining the properties of the support as a membrane. The differences found between this trend and the trend obtained in the referenced work [33], where the correlation was slightly better with the  $d_{16}$  parameter (obtained with the mercury porosimeter), may be due to the different measuring techniques. Since mercury porosimeter measures all the pores of the membrane (connected and non-connected), the pore diameter  $d_{16}$  represents the pores of bigger diameter, which are the pores that have higher influence over the fluid permeability. On the other hand, bubble point method measures the pores that participate in the fluid flux, so the  $d_{50}$  is representative of the effective pore size. This possibly explains the differences obtained in the diameter that correlates better with the permeability.

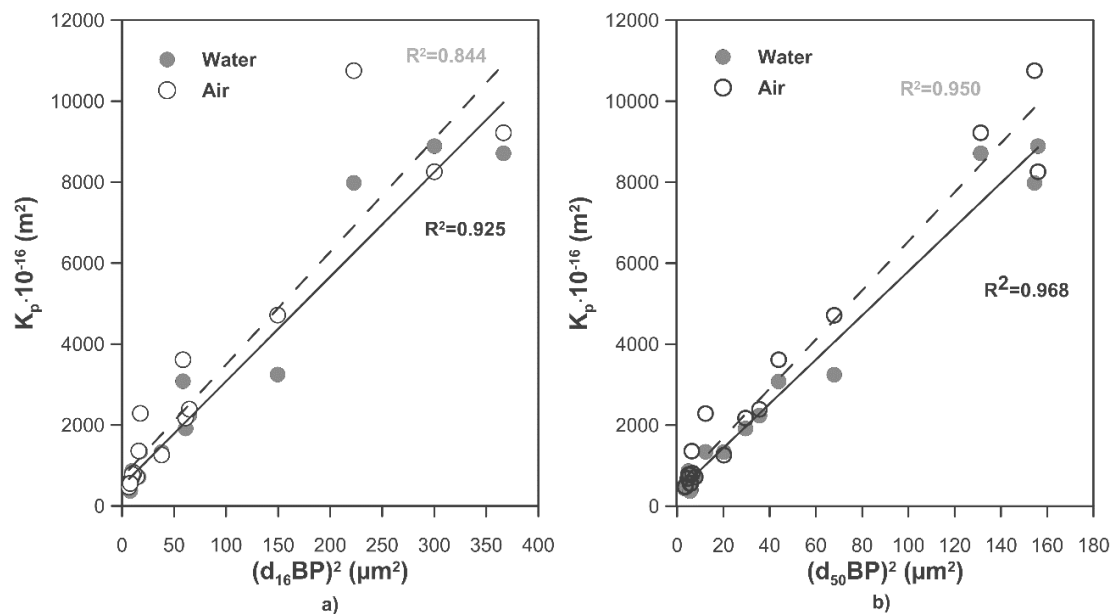


Figure 8. Comparison of water and air permeability coefficients versus  $d_{16}$  (a) and  $d_{50}$  (b) pore size measured by bubble point (BP) method (2 samples evaluated for each point).

#### 4. Conclusions

A study of the relationship between mean pore sizes measured by two different methods (bubble point and intrusion mercury porosimetry) has been carried out using a set of low cost ceramic membranes prepared using different procedures and compositions. The air and water permeabilities of the tested membranes were compared, achieving a good correlation between both experimental values. These permeabilities were related by the Hagen-Poiseuille model with the ratio of the viscosities for air and water. Moreover, both permeabilities have a relationship with the square pore diameter, as the Hagen-Poiseuille equation predicts.

SEM images showed a higher porosity of the membranes prepared with starch, which also had higher permeability. This result confirms the suitability of starch as a pore former in the preparation of low cost ceramic membranes. Membranes prepared with uniaxial pressing provided higher permeability than those obtained by extrusion, for the same composition of the starting mixture.

To sum up, a good correlation between both methods was found. The consistency between the two methods opens up the possibility of replacing mercury intrusion in some applications. Good agreement was also obtained in the measurements of the pore size distribution width ( $d_{16}$  and  $d_{84}$ ).

## References

- [1] P. Le-Clech, V. Chen, T. a G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Memb. Sci.* 284 (2006) 17–53. doi:10.1016/j.memsci.2006.08.019.
- [2] S. Judd, The status of membrane bioreactor technology, *Trends Biotechnol.* 26 (2008) 109–116. doi:10.1016/j.tibtech.2007.11.005.
- [3] A. Drews, Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures, *J. Memb. Sci.* 363 (2010) 1–28. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.046.
- [4] M.-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez, Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3681–3691. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010.
- [5] F.A. Andrade, H.A. Al-Qureshi, D. Hotza, Measuring the plasticity of clays: A review, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 1–7. doi:10.1016/j.clay.2010.10.028.
- [6] J.L. Amorós, V. Beltrán, A. Blasco, C. Feliu, M. Sancho-Tello, Técnicas experimentales del control de la compactación de pavimentos y revestimientos cerámicos, *Técnica Cerámica.* 116 (1983) 1234–1246.
- [7] R.I. Peinador, J.I. Calvo, P. Pradanos, L. Palacio, A. Hernandez, Characterisation of polymeric UF membranes by liquid–liquid displacement porosimetry, *J. Memb. Sci.* 348 (2010) 238–244. doi:10.1016/j.memsci.2009.11.008.
- [8] J.I. Calvo, A. Bottino, G. Capannelli, A. Hernandez, Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid–liquid displacement porosimetry, *J. Memb. Sci.* 310 (2008) 531–538. doi:10.1016/j.memsci.2007.11.035.
- [9] J.I. Calvo, A. Hernandez, P. Pradanos, Pore size distributions in microporous membranes II. Bulk characterization of track-etched filters by air porometry and mercury porosimetry, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (1995) 467–478.
- [10] A. Hernandez, P. Pradanos, J.I. Calvo, L. Palacio, Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 38 (1999) 185–192. <http://ceramicayvidrio.revistas.csic.es/index.php/ceramicayvidrio/article/viewArticle/956>.
- [11] A. Hernandez, J.I. Calvo, Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method, *J. Memb. Sci.* 112 (1996) 1–12.
- [12] K. Li, *Ceramic membranes for separation and reaction*, John Wiley, Hoboken, NJ, 2007.
- [13] ASTM International, ASTM F316-03, Standart test methods for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test, ASTM F316-03. (2003).
- [14] International Standard, Hydraulic fluid power -- Filter elements -- Verification of fabrication integrity and determination of the first bubble point (ISO 2942), ISO 2942. (2004).

- [15] International Standard, Permeable sintered metal materials: Determination of Bubble Point Test Pore Size (ISO 4003), ISO 4003. (1977).
- [16] J.M. Benito, A. Conesa, M.A. Rodríguez, Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 (2004) 829–842.
- [17] J. Yu, X. Hu, Y. Huang, A modification of the bubble-point method to determine the pore-mouth size distribution of porous materials, Sep. Purif. Technol. 70 (2010) 314–319. doi:10.1016/j.seppur.2009.10.013.
- [18] E. Jakobs, W. Koros, Ceramic membrane characterization via the bubble point technique, J. Memb. Sci. 124 (1997) 149–159.
- [19] C. Agarwal, A.K. Pandey, S. Das, M.K. Sharma, D. Pattyn, P. Ares, a. Goswami, Neck-size distributions of through-pores in polymer membranes, J. Memb. Sci. 415-416 (2012) 608–615. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.055.
- [20] K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, R.J. Van vuren, A.J. Burggraaf, Gas separation mechanisms in microporous modified  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes, J. Memb. Sci. 39 (1988) 285–300. doi:10.1016/S0376-7388(00)80935-7.
- [21] K.S. McGuire, K.W. Lawson, D.R. Lloyd, Pore size distribution determination from liquid permeation through microporous membranes, J. Memb. Sci. 99 (1995) 127–137. doi:10.1016/0376-7388(94)00209-H.
- [22] International Standard, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Mercury Porosimetry (ISO 15901), ISO 15901. (2006) 28.
- [23] T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, M. Asaeda, Permporometry characterization of microporous ceramic membranes, J. Memb. Sci. 186 (2001) 257–265. doi:10.1016/S0376-7388(00)00692-X.
- [24] N.B. Vargaftik, B.N. Volkov, L.D. Voljak, International Tables of the Surface Tension of Water, 12 (1983) 817–820. doi:10.1063/1.555688.
- [25] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [26] G.C.C. Yang, C.-M. Tsai, Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates, Desalination. 233 (2008) 129–136. doi:10.1016/j.desal.2007.09.035.
- [27] H.M. Alves, G. Tarì, A.T. Fonseca, J.M.F. Ferreira, Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 1439–1448.
- [28] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, Processing of Porous Ceramics by “Starch Consolidation,” J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 131–140.
- [29] K.J. Krakowiak, P.B. Lourenço, F.J. Ulm, Multitechnique Investigation of Extruded Clay Brick Microstructure, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3012–3022. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04484.x.

[30] P. Maillard, J.E. Aubert, Effects of the anisotropy of extruded earth bricks on their hygrothermal properties, *Constr. Build. Mater.* 63 (2014) 56–61. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.001.

[31] S.K. Bhatia, J.L. Smith, Comparative study of bubble point method and mercury intrusion porosimetry techniques for characterizing the pore-size distribution of geotextiles, *Geotext. Geomembranes.* 13 (1994) 679–702. doi:10.1016/0266-1144(94)90068-X.

[32] M.-M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, V. Sanz, S. Mestre, Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes, *Ceram. Int.* (2015). doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.092.

[33] M.-M. Lorente-Ayza, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2333–2341. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026.

## Appendix

The Hagen-Poiseuille (equation 2) was deduced for a non-compressible fluid. For a compressible fluid it can be expressed as:

$$Q_v = \frac{n\pi r^4}{8\mu} \frac{dP}{dl} \quad [A.1]$$

Since the gas is compressible, the volumetric flow varies with the pressure, and it is preferable to give the volumetric flow as a function of the molar flow. According to the ideal gas equation we have:

$$PQ_v = FRT \quad [A.2]$$

where F is the molar flow. Substituting equation A.2 in equation A.1 we obtain:

$$FRT = \frac{n\pi r^4}{8\mu} \frac{PdP}{dl} \quad [A.3]$$

By separating variables and integrating, with  $P_2$  and  $P_1$  as the pressure in retentate and permeate side respectively, we obtain:

$$F = \frac{n\pi r^4}{16RT\mu} \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{l} \quad [A.4]$$

Equation A.4 has been extensively used to describe the laminar flow in a porous membrane (e.g.). However, if the volumetric flow measured at the mean pressure ( $P_m = (P_1 + P_2)/2$ ) is defined by:

$$Q_m = \frac{FRT}{P_m} \quad [A.5]$$

It is possible to rewrite equation A.4 as:

$$Q_m = \frac{n\pi r^4}{8\mu} \frac{(P_2 - P_1)}{l} \quad [A.6]$$

Thus equation A.6 allows the same form of the Hagen-Poiseuille equation employed for liquids (equation 2), but using as volumetric flow the value calculated at the mean pressure in the membrane (equation A.5).

## 10. DISCUSSION





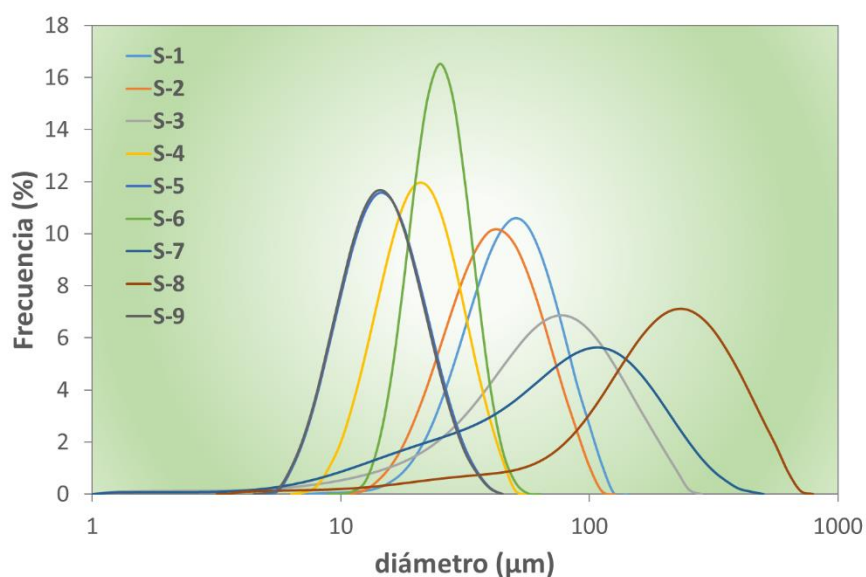
De las publicaciones presentadas en los apartados anteriores se infiere la notable influencia que numerosos factores ejercen sobre las características de las membranas cerámicas de bajo coste. A continuación, se discuten en detalle los factores que se han revelado como más relevantes en la obtención de membranas cerámicas de bajo coste, así como las propiedades de las membranas obtenidas en el presente trabajo. Finalmente, se ha realizado una evaluación del coste de las membranas.

## 10.1. Almidón como generador de poros

### 10.1.1. *Características de los almidones utilizados e influencia sobre las propiedades de las membranas*

El almidón se utiliza habitualmente en la formulación de membranas cerámicas como material generador de poros, que, al oxidarse, crea una red de poros interconectados que permite el flujo de fluido por el interior de la membrana. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, debido a que esta sustancia procede de fuentes naturales (patata, guisante, maíz, trigo, etc.) y está sujeta a diferentes procesos de extracción y acondicionamiento, presenta un amplio intervalo de características que pueden afectar a las propiedades finales de las membranas obtenidas. A continuación, se resumen las principales características de la totalidad de los almidones empleados en el presente trabajo, con el objetivo de mostrar la amplia variabilidad de éstas.

La Figura 27 y Tabla 27 muestran los resultados obtenidos en la distribución de tamaño de partícula (apartado 3.1.2.1). Se observa que, tanto el tamaño de partícula, como la amplitud de la distribución varían considerablemente entre las diferentes muestras, estando el diámetro medio de partícula comprendido entre 14 y 190  $\mu\text{m}$  y el diámetro superficial entre 13 y 95  $\mu\text{m}$ . De este modo, al añadir estos almidones a una composición, solamente las membranas sintetizadas con los almidones S-3, S-7 o S-8 deberían presentar un valor de la permeabilidad al agua significativamente superior, ya que, de acuerdo con los resultados obtenidos en el artículo 3 (apartado 6), el almidón debe poseer un tamaño de partícula suficientemente grande ( $D_s > 50 \mu\text{m}$ ) como para afectar significativamente a la permeabilidad de la membrana.



**Figura 27. Distribución de tamaño de partícula diferencial de los diferentes almidones.**

**Tabla 27. Diámetros característicos de los diferentes almidones.**

Almidón	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	D <sub>v</sub> (μm)	D <sub>s</sub> (μm)
S-1	26	46	76	49	41
S-2	22	39	67	42	35
S-3	20	63	136	72	33
S-4	12	20	31	21	18
S-5	9	14	23	15	13
S-6	17	24	33	25	23
S-7	16	75	184	90	35
S-8	57	190	393	211	95
S-9	9	14	22	15	13

Por otra parte, en el artículo 4 (apartado 7), también queda reflejada la importancia de las cenizas generadas por los almidones sobre las propiedades de las membranas obtenidas. En la Tabla 28 se detalla el contenido de humedad de cada uno de los almidones (en las condiciones de recepción) y la proporción de cenizas generadas tras la calcinación de los almidones a 1000°C (según el ciclo indicado en el apartado 3.1.2.4). Se aprecia que ambos parámetros varían considerablemente entre los almidones utilizados, estando el contenido de humedad comprendido entre 8 y 23% aproximadamente y el de cenizas entre 0,1 y 3,5%. Tal y como se concluye en el artículo 4, al emplear almidones que generen mayor contenido de cenizas, las membranas obtenidas presentan una mayor variabilidad de sus propiedades y microestructura al modificar las variables del tratamiento térmico de sinterización (como el tiempo de permanencia).

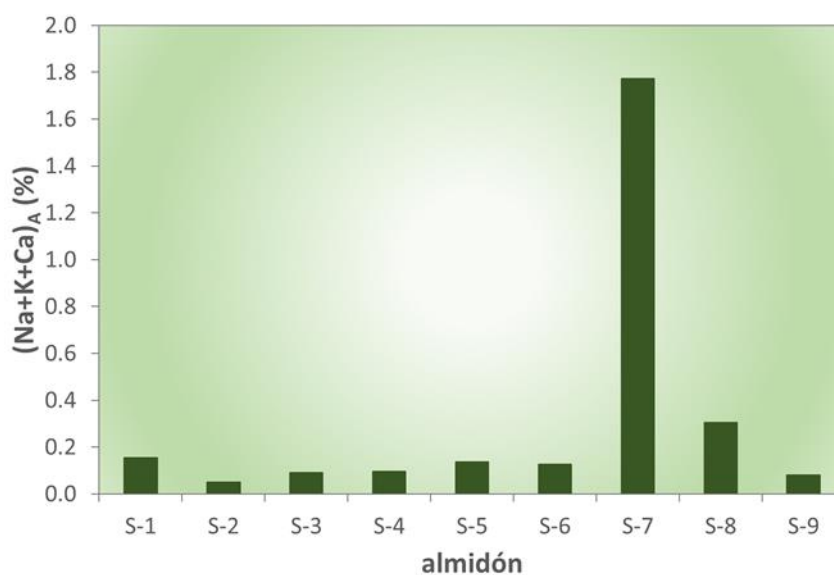
Tabla 28. Contenido en humedad y en cenizas de los almidones.

Almidón	Contenido de humedad (%)	Contenido de cenizas (%)
S-1	22,3	0,71
S-2	16,8	0,17
S-3	14,6	0,37
S-4	14,7	0,37
S-5	9,9	0,49
S-6	14,6	0,29
S-7	8,7	3,53
S-8	9,9	0,83
S-9	14,6	0,32

Finalmente, también es un factor a considerar la composición de las cenizas generadas por los almidones en su influencia sobre las propiedades y microestructura de las membranas sintetizadas. La Tabla 29 detalla el porcentaje de los elementos identificados en cada una de las cenizas. Debido a la gran variedad de elementos y amplitud en sus porcentajes, en la Figura 28 se ha representado el contenido de elementos fundentes (sodio, potasio y calcio) que aporta cada una de las cenizas, teniendo en cuenta el contenido de cenizas de cada almidón. Se observa que el almidón S-7 es el que más cantidad de elementos fundentes aporta, seguido por el S-8 y S-1, por lo que se prevé que generen membranas cuyas propiedades sean más sensibles a las modificaciones del ciclo térmico.

Tabla 29. Análisis elemental de las cenizas obtenidas tras la calcinación de los diferentes almidones (% en peso).

Elemento	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
Na	0,9	5,1	11	14	2,2	26	10	33	10
Mg	1,7	2,0	1,6	0,8	1,1	1,3	3,4	0,6	2,5
Al	-	0,2	0,4	-	<0,1	0,2	<0,1	-	0,3
Si	0,3	0,8	0,4	0,3	0,4	0,9	0,3	0,2	0,9
P	20	23	17	20	20	8,3	3,1	4,6	24
S	-	-	-	-	-	0,8	1,2	4,6	-
K	6,8	22	5,4	7,6	24	16	34	1,7	12
Ca	14	3,4	8,4	4,0	2,1	2,1	5,9	2,1	3,2
Cu	1,7	1,4	0,6	4,1	1,5	0,5	-	3,1	2,0
Zn	1,3	1,2	0,5	2,8	1,1	0,5	-	2,8	1,6



**Figura 28.** Contenido total de los elementos fundentes aportados por las cenizas de los almidones.

### 10.1.2. Proporción de almidón

La proporción de almidón introducido en la composición condiciona en gran medida las propiedades de las membranas cerámicas sintetizadas. Como se ha detallado en el artículo 2 (apartado 5), las propiedades de las membranas evolucionan considerablemente al aumentar la proporción de almidón en la composición:

- ✓ La porosidad de las membranas aumenta linealmente con la proporción de almidón.
- ✓ La distribución de tamaño de poro se modifica, aumentando la fracción de poros de gran tamaño.
- ✓ Aumenta considerablemente la permeabilidad al agua, estando este valor prácticamente determinado por el contenido en almidón, a partir de cierta proporción.
- ✓ Se reduce la tortuosidad de la red porosa generada.

En concreto, en el artículo 2 se pone de manifiesto la existencia de una porosidad crítica (correspondiente a un contenido de almidón de 10,2 % en peso), a partir de la cual los poros de gran tamaño generados por el almidón se interconectan, generando una red porosa accesible al flujo de fluidos, lo cual se traduce en un aumento drástico de la permeabilidad al agua. Este comportamiento se ha modelizado mediante la teoría del medio efectivo (EMA), determinándose la existencia de un límite de percolación de la porosidad, correspondiente a un valor de porosidad crítica de 51.6%. Para valores inferiores a dicho límite, la permeabilidad al agua muestra una relación lineal con la porosidad abierta. No obstante, al superar la porosidad crítica, la dependencia sigue una relación escalar. De este modo, la dependencia de la permeabilidad al agua con la porosidad (y, consecuentemente, con la proporción añadida de almidón) presenta dos tramos, que se modelizan con las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon < \varepsilon_c \rightarrow a + b \cdot \varepsilon$$

$$\varepsilon \geq \varepsilon_c \rightarrow a + b \cdot \varepsilon + c \cdot (\varepsilon - \varepsilon_c)^t$$

Donde a, b y c son constantes,  $\varepsilon$  es la porosidad abierta,  $\varepsilon_c$  la porosidad crítica y t el exponente crítico.

### 10.1.3. Introducción de chamotas porosas como sustitutas del almidón

Pese al uso generalizado de almidones para la formación de la red porosa en las membranas de bajo coste, el empleo de un material orgánico que debe oxidarse cuidadosamente durante el tratamiento térmico obliga a la utilización de ciclos de cocción extremadamente largos para calcinar el almidón completamente y obtener membranas libres de defectos. Esto influye negativamente en el coste del proceso, ya que aumenta considerablemente los gastos asociados a la etapa de sinterización.

Con el objetivo de reducir los tiempos de cocción, se han introducido chamotas porosas para sustituir al almidón en composiciones de membranas cerámicas de bajo coste, reduciendo los ciclos de cocción de 6 a 2 horas.

Las chamotas porosas, que se sintetizan a partir de mezclas de arcillas y almidón, se generan previamente a su introducción en la composición de las membranas, pudiendo almacenarse de forma análoga al resto de materias primas empleadas en la composición de la membrana. En el artículo 5 (apartado 8) se observó que las propiedades de las chamotas, que consisten en aglomerados porosos y duros con una red de poros interconectados, no se ven influenciadas por el tipo de almidón empleado en su síntesis, pero sí lo hace el método de procesado por el cual se obtienen (vía seca, vía húmeda con diferentes tipos de secado, etc.,). Por otro lado, las propiedades de las membranas obtenidas empleando dichas chamotas en lugar de formadores de poros orgánicos sí dependen del tipo y proporción de chamota, así como de la temperatura de sinterización de la membrana, aumentando la permeabilidad de la membrana al aumentar la proporción de chamota introducida (hasta un máximo del 60% de chamota introducida, proporción máxima que es posible introducir sin la aparición de problemas de procesabilidad).

## 10.2. Influencia del método de conformado

Las membranas cerámicas estudiadas en el presente trabajo se han conformado mediante dos técnicas ampliamente utilizadas en la industria de fabricación de baldosas cerámicas: prensado y extrusión. Las membranas obtenidas mediante extrusión presentan tamaños de poro y permeabilidades al agua menores que aquellas obtenidas por prensado, debido a la plasticidad de las arcillas empleadas en las composiciones, que permite una mayor compactación de la pasta extrudida. Asimismo, las membranas obtenidas mediante extrusión presentan una microestructura en la cual los poros están orientados y presentan una menor conectividad, tanto entre ellos como con la superficie de la membrana. Debido a las diferencias en microestructura obtenidas entre ambos procesos, las membranas obtenidas por prensado presentan una menor tortuosidad que aquellas obtenidas por extrusión. Estos resultados se describen en profundidad en el artículo 1 (apartado 4).

### 10.3. Influencia de las variables de sinterización

Las membranas que poseen almidón en su composición deben someterse a un ciclo de cocción lento, especialmente a temperaturas inferiores a 500°C, para evitar la aparición de defectos (desconchados, grietas, etc.,) debidos a la combustión excesivamente rápida del almidón. No obstante, una vez superada esta zona, las variables de sinterización que mayor influencia ejercen sobre las propiedades finales de las membranas cerámicas de bajo coste son la temperatura máxima de sinterización y el tiempo de permanencia a dicha temperatura. Estas variables se determinan en función de la naturaleza de las materias primas que intervienen en la formulación de las membranas cerámicas, y el grado de variación de las propiedades de las membranas dependen, asimismo, de la composición de ésta. No obstante, la tendencia general sigue un patrón determinado, que se comenta a continuación.

Al incrementar la temperatura de sinterización o el tiempo de permanencia a dicha temperatura, se consigue un mayor grado de sinterización de la membrana, lo cual repercute en las propiedades más importantes de las membranas cerámicas (porosidad, tamaño de poro, permeabilidad, etc.,) de la siguiente manera:

- Disminuye la porosidad y el volumen total de poros
- Aumenta el tamaño de los poros
- Aumenta la permeabilidad al agua, debido a que su valor depende de la porosidad y el diámetro de poro
- Reduce el factor de tortuosidad
- Aumenta la resistencia mecánica

### 10.4. Características de las membranas obtenidas y técnicas de medida

Las propiedades más importantes que definen a una membrana porosa son su porosidad, distribución de tamaño de poro y permeabilidad.

En el presente trabajo, la porosidad (abierta) de las membranas se ha evaluado mediante dos técnicas: porosimetría de intrusión de mercurio (apartado 3.3.6) o determinación de la absorción de agua y densidad aparente (apartado 3.3.4.3). Los valores obtenidos por ambas técnicas son comparables, pero no coincidentes (por lo que no pueden compararse directamente porosidades obtenidas mediante diferentes técnicas). Las membranas cerámicas de bajo coste sintetizadas en el presente trabajo abarcan porosidades comprendidas entre 20 y 70%.

El tamaño de poro puede evaluarse mediante diferentes técnicas, tales como la porosimetría de intrusión de mercurio (apartado 3.3.6) o el punto de burbuja (apartado 3.3.7). La comparación entre los resultados obtenidos mediante ambas técnicas se ha detallado en el artículo 6 (apartado 9), concluyéndose que los valores de diámetros característicos ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{84}$ ) son comparables, pero no coincidentes. Los diámetros medios de las membranas cerámicas obtenidas están en un intervalo comprendido entre 0,2 y 20  $\mu\text{m}$ .

La permeabilidad al agua se evalúa mediante la aplicación de la ley de Darcy (apartado 1.4.1), pudiéndose emplear diferentes equipos, en función de las propiedades de las membranas analizadas (apartado 3.3.8.1). La permeabilidad al agua puede expresarse como  $K_p$  [ $m^2$ ] o como  $P_e$  [ $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ ] o [ $m^3 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ ]; ambos parámetros no son directamente comparables, ya que  $K_p$  tiene en cuenta el espesor de la membrana, mientras que  $P_e$  se define como el flujo que atraviesa la membrana por unidad de área y presión, no considerándose la influencia del espesor. Debido a que  $P_e$  es el parámetro utilizado habitualmente en la industria y las publicaciones especializadas en membranas, se ha analizado la variación de ambos parámetros. Las membranas sintetizadas en el presente documento presentan valores de  $K_p$  comprendidos entre  $1,2 \cdot 10^{-14}$  y  $400 \cdot 10^{-14} m^2$  y valores de  $P_e$  comprendidos entre 450 y 78000  $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ . Finalmente, en el artículo 6 (apartado 9) se ha constatado la relación lineal entre la permeabilidad al agua y al aire de una membrana.

Según la clasificación de las membranas en función de su tamaño de poro (apartado 1.1.1.1), las membranas obtenidas en el presente trabajo corresponden al intervalo de microfiltración, pudiendo también emplearse como soportes para la posterior aplicación de capas selectivas y, de este modo, poder usarse en ultrafiltración. Por otro lado, según Mulder [5], las membranas cerámicas comerciales de microfiltración (fabricadas a partir de óxidos metálicos) presentan permeabilidades al agua superiores a 50  $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ , por lo que la totalidad de membranas obtenidas en este documento estarían dentro de dicha clase.

## 10.5. Evaluación de costes de las membranas obtenidas

Tal y como se ha comentado en el apartado 1.3.1, el interés de las membranas cerámicas de bajo coste radica en sus elevadas prestaciones (comparadas con las membranas poliméricas) unido a su reducido coste (al compararlas con las membranas cerámicas comerciales basadas en óxidos de metales). Debido a que su ventaja se basa en su menor precio, se ha considerado conveniente realizar un análisis de los costes de las membranas cerámicas analizadas en el presente documento. Para ello, se ha tomado el mismo espesor para todas las composiciones, y se han utilizado precios comerciales de las materias primas (valores de agosto 2016 en Castellón). No obstante, debido a la complejidad en el cálculo del coste final de las membranas, ya que debería tenerse en cuenta los costes del proceso (conformado, secado, sinterización, rectificado, empaquetado, etc.), así como los costes indirectos (mano de obra, mantenimiento, limpieza, etc.), se ha realizado el cálculo del coste teniendo en cuenta la composición y las propiedades de las membranas. Por otro lado, a modo comparativo, se ha calculado el coste de una membrana compuesta en su totalidad por alúmina. Finalmente, debido a que los precios encontrados en las referencias bibliográficas se dan en  $\$/m^2$ , se ha establecido esta moneda para calcular los costes de las membranas que se detallan en la Tabla 30 (cotización de septiembre 2016, 1 € = 1,12 \$).

En la Tabla 30 se aprecia que el coste de las membranas basadas en materias primas de bajo coste es, aproximadamente, entre 6 y 10 veces inferior al coste de la membrana de alúmina (membranas analizadas en los artículos 1, 3 y 4). Esta diferencia aumentaría al tener en cuenta el coste del proceso, ya que para obtener membranas de alúmina es

necesario aplicar mayores presiones y emplear temperaturas de sinterización más altas, además de necesitar mejores herramientas de corte, etc.

Por otro lado, las membranas del artículo 2, basadas en mezclas alúmina-caolín, tienen un precio entre 2 y 4 veces inferior a las membranas de alúmina, lo cual, unido a las menores presiones necesarias en su compactación (debido a la plasticidad del caolín), marcan una notable diferencia con las membranas de alúmina, aunque las temperaturas de sinterización empleadas sean similares.

Además, se observa que los costes de las membranas estudiadas se encuentran en el intervalo de menor precio proporcionado en la bibliografía, entre 4-10 \$/m<sup>2</sup> (apartado 1.3.1).

**Tabla 30. Coste correspondiente a las materias primas de las membranas estudiadas (\$/m<sup>2</sup>).**

Referencia	Membranas sin almidón	Membranas con almidón
<b>alúmina</b>		14,2
<b>Artículo 1</b>	2,5	1,8
<b>Artículo 2</b>	6,1	6,2-4,0
<b>Artículo 3</b>	1,9	1,5
<b>Artículo 4</b>	2,4	1,7

Finalmente, si se emplearan chamotas porosas para sustituir total o parcialmente el almidón (artículo 5, apartado 8) podría aumentarse el margen de precios, debido a la reducción de los costes asociados a la aplicación de un ciclo de cocción más rápido. Para ello, también debería tenerse en cuenta el precio de las chamotas procesadas.



# 11. CONCLUSIONES



En este trabajo se han desarrollado membranas cerámicas basadas en materias primas de bajo coste empleadas habitualmente en la industria de baldosas cerámicas. Las principales conclusiones que se pueden extraer de este estudio son:

- El método de conformado de las membranas (prensado en seco o extrusión) influye notablemente sobre las propiedades de éstas. Las membranas obtenidas mediante extrusión poseen tamaños de poro y permeabilidades al agua inferiores que aquellas conformadas por prensado, debido a la plasticidad de las arcillas empleadas en las composiciones, que permite la mayor compactación de la pasta obtenida. Asimismo, las membranas obtenidas mediante extrusión presentan una microestructura en la cual los poros están orientados y presentan una menor conectividad, tanto entre ellos como con la superficie de la membrana.
  
- Se ha evaluado la influencia de la naturaleza, características y proporción del almidón empleado para generar porosidad.  
Al aumentar la proporción de almidón en la composición, aumenta la porosidad de las membranas, el tamaño de poro y la permeabilidad al agua, disminuyendo la tortuosidad calculada.  
El tamaño de partícula del almidón influye sobre las propiedades de las membranas cerámicas, aumentando la permeabilidad al agua y la porosidad a medida que aumenta el tamaño de partícula del almidón y se mantiene constante su proporción. La distribución de tamaño de poro vira hacia mayores diámetros, tendiendo a una forma bimodal. También se observa que el efecto del tamaño de partícula del almidón sobre las propiedades de las membranas se intensifica para almidones cuyo tamaño de partícula es superior a 50  $\mu\text{m}$ .  
Las cenizas generadas por los almidones también ejercen una influencia significativa sobre las propiedades de las membranas cerámicas, especialmente en aquel intervalo de tamaños de partícula del almidón en el que se observan menores diferencias entre las membranas, es decir, para almidones con tamaño de partícula inferior a 50  $\mu\text{m}$ . En general, se observa una relación entre la cantidad de elementos fundentes aportados por las cenizas y las propiedades de las membranas, aunque debido a la complejidad que presentan las composiciones de las cenizas, es complicado establecer una relación simple entre la cantidad y composición de las cenizas y las propiedades de las membranas cerámicas.
  
- Se han preparado chamotas porosas como alternativa al almidón en la composición de las membranas cerámicas, evaluándose la influencia del método de preparación y composición de las chamotas, así como del porcentaje introducido en la composición de las membranas.  
El tipo y proporción de almidón empleado no afectan significativamente a las propiedades de las chamotas, aunque el método de procesado influye sobre su porosidad.

Al introducirlas en composiciones cerámicas sustituyendo al almidón, se acorta considerablemente el ciclo de cocción y los costes asociados a éste. Además, el comportamiento de las diferentes chamotas preparadas es similar. Se observa que, al introducirlas en una proporción del 15% en peso en la composición, la permeabilidad al agua presenta un máximo alrededor de 1075°C para todas las membranas preparadas. Por otro lado, la permeabilidad al agua aumenta al incrementar la proporción de chamota introducida en la composición hasta un 60% en peso (máximo porcentaje que puede introducirse en la composición sin provocar problemas durante el procesado).

- Se ha establecido una relación entre el tamaño de poro obtenido mediante la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio y el punto de burbuja en las membranas cerámicas de bajo coste, así como entre la permeabilidad al agua y al aire.

Se ha evaluado y comparado las técnicas de caracterización empleadas para determinar el tamaño de poro y la permeabilidad de las membranas. Se ha establecido una relación aproximadamente lineal entre los diámetros de poro característicos obtenidos mediante ambas técnicas ( $d_{50}$ ,  $d_{16}$  y  $d_{84}$ ), así como entre la permeabilidad al agua y al aire. Se ha constatado la relación entre el tamaño de poro y la permeabilidad para un elevado número de muestras de diferente naturaleza (diferente composición y método de procesado).

- Se ha desarrollado y aplicado un método simple de estimación de la tortuosidad, basado en la ecuación de Hagen-Poiseuille y la distribución de tamaño de poro obtenida mediante porosimetría de intrusión de mercurio.

El factor de tortuosidad se ve influenciado por todas aquellas variables que afectan a las propiedades de las membranas cerámicas: cantidad, porcentaje y tipo de almidón, tipo de procesado cerámico, temperatura máxima de sinterización y tiempo de permanencia a dicha temperatura, etc.

- Finalmente, se ha realizado un análisis del límite de percolación, basado en la teoría del medio efectivo (“Effective Medium Approximation”, EMA) y concluyéndose que la porosidad crítica calculada corresponde a un contenido de almidón de 10,2 % en peso, para la composición evaluada. Este porcentaje corresponde al límite mínimo de porosidad para el cual los poros empiezan a estar interconectados, creando una red porosa por la que puede circular el fluido.

En resumen, se han preparado membranas cerámicas a partir de materias primas de bajo coste, tales como caolines, arcillas, feldspatos, etc. Estas membranas se han conformado por prensado o extrusión, se han sinterizado con diferentes ciclos de cocción y se han caracterizado, dedicando especial atención a la determinación de la distribución de tamaño de poro, porosidad, permeabilidad al agua y a la observación de su microestructura.

## 12. TRABAJO FUTURO



Esta tesis se ha centrado en el análisis de las variables que influyen significativamente sobre las propiedades de membranas cerámicas de bajo coste, tales como su composición, las características del material formador de poros, el proceso de obtención, ciclo de sinterización, etc. Asimismo, se han desarrollado métodos para la evaluación de las características de las membranas que no pueden determinarse mediante técnicas analíticas de forma simple, tal y como el factor de tortuosidad o el límite de percolación. Finalmente, se han evaluado las técnicas empleadas habitualmente en la caracterización de membranas cerámicas, analizando la correspondencia entre diferentes técnicas y la influencia de la muestra analizada sobre el resultado obtenido.

Las materias primas y los materiales generadores de poros empleados en el presente estudio son materias primas naturales o de síntesis. No obstante, existe una gran variedad de residuos procedentes de procesos agroindustriales que podrían incluirse en la composición de membranas cerámicas de bajo coste, especialmente como sustitutos de los materiales generadores de poros (orgánicos e inorgánicos), tales como residuos de la industria maderera, del mármol, etc. El presente estudio podría ser el punto de inicio para el desarrollo de composiciones basadas en residuos para la fabricación de membranas cerámicas de bajo coste.

Las membranas obtenidas en esta tesis pueden emplearse como membranas de microfiltración o como soportes para la posterior deposición de capas selectivas, ya que sus tamaños de poro y porosidades se encuentran en dicho intervalo. Para la correcta aplicación de capas selectivas sobre un determinado soporte, es de vital importancia conocer las propiedades del soporte. Además, las propiedades de las capas están influenciadas por las propiedades de los soportes sobre los cuales se obtienen. De este modo, la investigación realizada en el presente estudio supone un primer paso para la aplicación de capas selectivas, basadas asimismo en materias primas de bajo coste, sobre las membranas desarrolladas. Estas membranas compuestas podrían aplicarse en un mayor número de procesos, englobados en el intervalo de ultrafiltración.

Finalmente, con respecto a la aplicación de las membranas desarrolladas, se ha centrado especialmente en la incorporación de materiales inorgánicos con propiedades de intercambio iónico para la obtención de membranas de intercambio iónico y en su aplicación en reactores biológicos de membranas. No obstante, las membranas sintetizadas podrían emplearse en numerosos sectores industriales, por lo que el presente estudio podría ser el punto de inicio para la búsqueda de diferentes aplicaciones.





## 13. ANEXO



Aceptación de los coautores de que el doctorando presente el trabajo como tesis y renuncia expresa de estos a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.



Dr. Sergio Mestre Beltrán, con DNI 25390684H, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- M-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez. Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes. *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (2015) 3681-3691. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010>
- M-M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, V. Sanz, S. Mestre. Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes. *Ceramics International*, 41 (2015) 13064-13073. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.092>
- M-M. Lorente-Ayza, M. J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. *Journal of European Ceramic Society*, 35 (2015) 2333-2341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>
- M-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, V. Sanz, E. Sánchez. On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low cost ceramic membranes. *Ceramics International*, In Press, Corrected Proof, Available online 7 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.046>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 19 de Octubre

de 2016



Dr. Sergio Mestre Beltrán, con DNI 25390684H, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- M-M. Lorente-Ayza, M-J. Orts, A. Gozalbo, S. Mestre. Preparation of chamottes as raw material for low-cost ceramic membranes. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, In Press, Corrected Proof, Available online 9 August 2016. <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12579>
- M-M. Lorente-Ayza, O. Pérez-Fernández, R. Alcalá, E. Sánchez, S. Mestre, J. Coronas, M. Menéndez. Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, In Press, Corrected Proof, Available online 29 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.002>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 19 de Octubre

de 2016



Dr. Enrique Javier Sánchez Vilches, con DNI 22541691N, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- M-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, M. Menéndez, E. Sánchez. Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes. *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (2015) 3681-3691. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010>
- M-M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, V. Sanz, S. Mestre. Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes. *Ceramics International*, 41 (2015) 13064-13073. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.092>
- M-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, V. Sanz, E. Sánchez. On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low cost ceramic membranes. *Ceramics International*, In Press, Corrected Proof, Available online 7 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.046>
- M-M. Lorente-Ayza, O. Pérez-Fernández, R. Alcalá, E. Sánchez, S. Mestre, J. Coronas, M. Menéndez. Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, In Press, Corrected Proof, Available online 29 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.002>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 19 de Octubre

de 2016



Dra. Ana Gozalbo Nebot, con DNI 73383948X, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- M-M. Lorente-Ayza, M-J. Orts, A. Gozalbo, S. Mestre. Preparation of chamottes as raw material for low-cost ceramic membranes. International Journal of Applied Ceramic Technology, In Press, Corrected Proof, Available online 9 August 2016. <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12579>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 19 de Octubre

de 2016



Dra. María José Orts Tarí, con DNI 21984098P, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- M-M. Lorente-Ayza, M. J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. *Journal of European Ceramic Society*, 35 (2015) 2333-2341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>
- M-M. Lorente-Ayza, M-J. Orts, A. Gozalbo, S. Mestre. Preparation of chamottes as raw material for low-cost ceramic membranes. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, In Press, Corrected Proof, Available online 9 August 2016. <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12579>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 19 de Octubre

de 2016





Dr. Vicente Sanz Solana, con DNI 22545079L, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- M-M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, V. Sanz, S. Mestre. Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes. *Ceramics International*, 41 (2015) 13064-13073. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.092>
- M-M. Lorente-Ayza, S. Mestre, V. Sanz, E. Sánchez. On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low cost ceramic membranes. *Ceramics International*, In Press, Corrected Proof, Available online 7 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.046>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 20 de Octubre

de 2016



Dr. Valentín Pérez-Herranz , con DNI 22.553.934-L , autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- M-M. Lorente-Ayza, M. J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. Journal of European Ceramic Society, 35 (2015) 2333-2341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 19 de octubre

de 2016



Joaquín Coronas Ceresuela , con DNI 73193078V , autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- Título: *Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes. Comparación de técnicas de medida de la porosidad en membranas cerámicas de bajo coste.*

Autores: Maria-Magdalena Lorente-Ayza, Olga Pérez-Fernández, Raquel Alcalá, Enrique Sánchez, Sergio Mestre, Joaquin Coronas, Miguel Menéndez

Revista: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

Available online 29 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.002>

Y para que conste firmo el presente documento,

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "J. Coronas", written in a cursive style.

Castelló de la Plana, a 4 de octubre

de 2016



Miguel Menéndez Sastre, con DNI 17864851S, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- Título: Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes

Autores: Maria-Magdalena Lorente-Ayza, Sergio Mestre, Miguel Menéndez, Enrique Sánchez

Revista: Journal of the European Ceramic Society, 35, 3681 -3691 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010>

- Título: *Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes. Comparación de técnicas de medida de la porosidad en membranas cerámicas de bajo coste.*

Autores: Maria-Magdalena Lorente-Ayza, Olga Pérez-Fernández, Raquel Alcalá, Enrique Sánchez, Sergio Mestre, Joaquin Coronas, Miguel Menéndez

Revista: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

Available online 29 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.002>

Y para que conste firmo el presente documento,



Castelló de la Plana, 5 de octubre

de 2016



Olga Pérez Fernández, con DNI 72993480J, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- Título: Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes.  
Comparación de técnicas de medida de la porosidad en membranas cerámicas de bajo coste.  
Autores: Maria-Magdalena Lorente-Ayza, Olga Pérez-Fernández, Raquel Alcalá, Enrique Sánchez, Sergio Mestre, Joaquin Coronas, Miguel Menéndez  
Revista: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.  
Available online 29 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.002>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 10 de Octubre

de 2016



Raquel Alcalá Borao, con DNI 76971152L, autorizo al doctorando María Magdalena Lorente Ayza para la presentación de los artículos que se detallan a continuación en su Tesis doctoral. Asimismo, renuncio a poder utilizar estos artículos como parte de otra Tesis doctoral.

Relación de artículos:

- Título: *Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes. Comparación de técnicas de medida de la porosidad en membranas cerámicas de bajo coste.*

Autores: María-Magdalena Lorente-Ayza, Olga Pérez-Fernández, Raquel Alcalá, Enrique Sánchez, Sergio Mestre, Joaquín Coronas, Miguel Menéndez

Revista: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

Available online 29 September 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.002>

Y para que conste firmo el presente documento,

Castelló de la Plana, 11 de Octubre

de 2016

## 14. BIBLIOGRAFÍA





- 
- [1] S. Judd, B. Jefferson, *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*, Elsevier Ltd, Oxford, 2003.
- [2] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, *An introduction to membrane science and technology*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, 2006.
- [3] A. Basile, F. Gallucci, *Membranes for membrane reactors: Preparation, optimization and selection*, Wiley, Chichester, 2011.
- [4] A.J. Burggraaf, L. Cot, *Fundamentals of Inorganic Membranes*, Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [5] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [6] J.M. Benito, A. Conesa, M.A. Rodríguez, *Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización*, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 (2004) 829–842.
- [7] R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2004.
- [8] R. Mallada, M. Menéndez, *Inorganic membranes synthesis, characterization and applications*, 1st ed., Elsevier B.V., Oxford, 2008.
- [9] S.P. Nunes, K.V. Peinemann, *Membrane technology in the chemical industry*, Wiley, Weinheim (Alemania), 2001.
- [10] A. Tolkou, A. Zouboulis, P. Samaras, *The incorporation of ceramic membranes in MBR systems for wastewater treatment: Advantages and patented new developments*, Recent Patents Eng. 8 (2014) 24–32.
- [11] Y. Wei, W. Yang, J. Caro, H. Wang, *Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors*, Chem. Eng. J. 220 (2013) 185–203. doi:10.1016/j.cej.2013.01.048.
- [12] A. Hernandez, P. Pradanos, J.I. Calvo, L. Palacio, *Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación*, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 38 (1999) 185–192.
- [13] S.-T. Hwang, *Inorganic membranes and membrane reactors*, Korean J. Chem. Eng. 18 (2001) 775–787. doi:10.1007/BF02705597.
- [14] S. Benfer, P. Árki, G. Tomandl, *Ceramic membranes for filtration applications - Preparation and characterization*, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 495–500. doi:10.1002/adem.200400577.
- [15] C.C. Wei, O.Y. Chen, Y. Liu, K. Li, *Ceramic asymmetric hollow fibre membranes- One step fabrication process*, J. Memb. Sci. 320 (2008) 191–197. doi:10.1016/j.memsci.2008.04.003.
- [16] X. Tan, S. Liu, K. Li, *Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes*, J. Memb. Sci. 188 (2001) 87–95. doi:10.1016/S0376-7388(01)00369-6.
- [17] J. De Jong, N.E. Benes, G.H. Koops, M. Wessling, *Towards single step production of multi-layer inorganic hollow fibers*, J. Memb. Sci. 239 (2004) 265–269.

- doi:10.1016/j.memsci.2004.02.039.
- [18] M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, CRC Press, Florida, USA, 1998.
- [19] W. Li, W. Xing, N. Xu, Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes, *Desalination*. 192 (2006) 340–345. doi:10.1016/j.desal.2005.07.042.
- [20] J. Marchese, M. Almandoz, M. Amaral, L. Palacio, J.I. Calvo, P. Pradanos, A. Hernandez, Fabricación y caracterización de membranas cerámicas tubulares para microfiltración, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 39 (2000) 215–219.
- [21] S. Emani, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for mosambi juice clarification, *Desalination*. 317 (2013) 32–40. doi:10.1016/j.desal.2013.02.024.
- [22] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot, Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1663–1671. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.244.
- [23] F. Akhtar, Y. Rehman, L. Bergström, A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength, *Powder Technol.* 201 (2010) 253–257. doi:10.1016/j.powtec.2010.04.004.
- [24] R. Bejjajoui, A. Benhammou, L. Nibou, B. Tanouti, J.P. Bonnet, A. Yaacoubi, A. Ammar, Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite, *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 336–340. doi:10.1016/j.clay.2010.06.004.
- [25] Y. Dong, J. Diwu, X. Feng, X. Feng, X. Liu, G. Meng, Phase evolution and sintering characteristics of porous mullite ceramics produced from the flyash-Al(OH)<sub>3</sub> coating powders, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 651–657. doi:10.1016/j.jallcom.2007.06.043.
- [26] J. Zhou, X. Zhang, Y. Wang, A. Larbot, X. Hu, Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite, *J. Porous Mater.* 17 (2010) 1–9. doi:10.1007/s10934-008-9258-z.
- [27] M.R. Weir, E. Rutinduka, C. Detellier, Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay mineral, *J. Memb. Sci.* 182 (2001) 41–50.
- [28] Y. Dong, S. Chen, X. Zhang, J. Yang, X. Liu, G. Meng, Fabrication and characterization of low cost tubular mineral-based ceramic membranes for microfiltration from natural zeolite, *J. Memb. Sci.* 281 (2006) 592–599. doi:10.1016/j.memsci.2006.04.029.
- [29] R.L. Van Mao, E. Rutinduka, C. Detellier, P. Gougay, V. Hascoet, S. Tavakoliyan, S. V. Hoa, T. Matsuura, Mechanical and pore characteristics of zeolite composite membranes, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 783–788. doi:10.1039/a806624h.
- [30] A. Guechi, A. Harabi, S. Condom, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, L.

- Foughali, Elaboration and characterization of tubular supports for membranes filtration, *Desalin. Water Treat.* (2015) 1–7. doi:10.1080/19443994.2015.1021096.
- [31] B. Ghouil, A. Harabi, F. Bouzerara, N. Brihi, Elaboration and characterization of ceramic membrane supports from raw materials used in microfiltration, *Desalin. Water Treat.* (2015) 1–5. doi:10.1080/19443994.2015.1021098.
- [32] B.K. Nandi, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes, *LWT - Food Sci. Technol.* 44 (2011) 214–223. doi:10.1016/j.lwt.2010.06.026.
- [33] D. Vasanth, R. Uppaluri, G. Pugazhenthii, Influence of Sintering Temperature on the Properties of Porous Ceramic Support Prepared by Uniaxial Dry Compaction Method Using Low-Cost Raw Materials for Membrane Applications, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 1241–1249. doi:10.1080/01496395.2011.556097.
- [34] P. Monash, G. Pugazhenthii, Development of Ceramic Supports Derived from Low-Cost Raw Materials for Membrane Applications and its Optimization Based on Sintering Temperature, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2011) 227–238. doi:10.1111/j.1744-7402.2009.02443.x.
- [35] B.C. Bhide, S. a. Stern, A new evaluation of membrane processes for the oxygen-enrichment of air. II. Effects of economic parameters and membrane properties, *J. Memb. Sci.* 62 (1991) 37–58. doi:10.1016/0376-7388(91)85003-N.
- [36] W.J. Koros, R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, *J. Memb. Sci.* 175 (2000) 181–196. doi:10.1016/S0376-7388(00)00418-X.
- [37] S. Bose, C. Das, Preparation and characterization of low cost tubular ceramic support membranes using sawdust as a pore-former, *Mater. Lett.* 110 (2013) 152–155. doi:10.1016/j.matlet.2013.08.019.
- [38] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO<sub>3</sub>, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1329–1340. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.007.
- [39] R.. Kumar, A.K. Ghoshal, G. Pugazhenthii, Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment, *J. Memb. Sci.* 490 (2015) 92–102. doi:10.1016/j.memsci.2015.04.066.
- [40] D. Vasanth, G. Pugazhenthii, R. Uppaluri, Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution, *J. Memb. Sci.* 379 (2011) 154–163. doi:10.1016/j.memsci.2011.05.050.
- [41] B. Das, B. Chakrabarty, P. Barkakati, Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14326–14333. doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.125.

- [42] A. Harabi, F. Bouzerara, S. Condom, Preparation and characterization of tubular membrane supports using centrifugal casting, *Desalin. Water Treat.* 6 (2009) 222–226.
- [43] F. Bouzerara, A. Harabi, B. Ghouil, N. Medjemem, B. Boudaira, S. Condom, Elaboration and Properties of Zirconia Microfiltration Membranes, *Procedia Eng.* 33 (2012) 278–284. doi:10.1016/j.proeng.2012.01.1205.
- [44] K. Khider, D.E. Akretche, A. Larbot, Purification of water effluent from a milk factory by ultrafiltration using Algerian clay support, *Desalination.* 167 (2004) 147–151. doi:10.1016/j.desal.2004.06.123.
- [45] S. Khemakhem, R. Ben Amar, A. Larbot, Synthesis and characterization of a new inorganic ultrafiltration membrane composed entirely of Tunisian natural illite clay, *Desalination.* 206 (2007) 210–214. doi:10.1016/j.desal.2006.03.567.
- [46] P. Belibi Belibi, M.M.G. Nguemtchouin, M. Rivallin, J. Ndi Nsami, J. Sieliechi, S. Cerneaux, M.B. Ngassoum, M. Cretin, Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2752–2759. doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.090.
- [47] L. Palacio, Y. Bouzerdi, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, A. Hernandez, J.I. Calvo, Ceramic membranes from Moroccan natural clay and phosphate for industrial water treatment, *Desalination.* 245 (2009) 501–507. doi:10.1016/j.desal.2009.02.014.
- [48] M. Almandoz, C.L. Pagliero, N.A. Ochoa, J. Marchese, Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5621–5633. doi:10.1016/j.ceramint.2014.12.144.
- [49] B.K. Nandi, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 102–110. doi:10.1016/j.clay.2007.12.001.
- [50] D. Vasanth, G. Pugazhenth, R. Uppaluri, Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes, *Desalination.* 320 (2013) 86–95. doi:10.1016/j.desal.2013.04.018.
- [51] Y. Dong, X. Liu, Q. Ma, G. Meng, Preparation of cordierite-based porous ceramic micro-filtration membranes using waste fly ash as the main raw materials, *J. Memb. Sci.* 285 (2006) 173–181. doi:10.1016/j.memsci.2006.08.032.
- [52] Y. Dong, X. Feng, D. Dong, S. Wang, J. Yang, J. Gao, X. Liu, G. Meng, Elaboration and chemical corrosion resistance of tubular macro-porous cordierite ceramic membrane supports, *J. Memb. Sci.* 304 (2007) 65–75. doi:10.1016/j.memsci.2007.06.058.
- [53] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, F. Zenikheri, L. Foughali, A. Guechi, Preparation and characterization of membrane supports for microfiltration and ultrafiltration using kaolin (DD2) and CaCO<sub>3</sub>, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 5258–5265. doi:10.1080/19443994.2015.1021998.
- [54] F. Bouzerara, S. Boulanacer, A. Harabi, Shaping of microfiltration (MF) ZrO<sub>2</sub>

- membranes using a centrifugal casting method, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5159–5163. doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.141.
- [55] A. Harabi, A. Guechi, S. Condom, Production of Supports and Filtration Membranes from Algerian Kaolin and Limestone, *Procedia Eng.* 33 (2012) 220–224. doi:10.1016/j.proeng.2012.01.1197.
- [56] T. Mohammadi, A. Pak, Z. Nourian, M. Taherkhani, Experimental design in mullite microfilter preparation, *Desalination.* 184 (2005) 57–64. doi:10.1016/j.desal.2005.04.037.
- [57] I. Hedfi, N. Hamdi, M.A. Rodriguez, E. Srasra, Development of a low cost microporous ceramic membrane from kaolin and Alumina, using the lignite as porogen agent, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5089–5093. doi:10.1016/j.ceramint.2015.12.023.
- [58] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, E. Sánchez, S. Mestre, Effect of porosity on the effective electrical conductivity of different ceramic membranes used as separators in electrochemical reactors, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 536–544. doi:10.1016/j.memsci.2006.02.007.
- [59] E. Sánchez, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón, Síntesis de membranas cerámicas para la regeneración de baños de cromado agotados, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 44 (2005) 409–414.
- [60] E. Sánchez, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, H. Reyes, E. Añó, Membrane electrochemical reactor for continuous regeneration of spent chromium plating baths, *Desalination.* 200 (2006) 668–670. doi:10.1016/j.desal.2006.03.475.
- [61] E. Sánchez, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón, Ceramic membranes for continuous regeneration of spent chromium plating baths, *Key Eng. Mater.* 264-268 (2004) 2211–2214.
- [62] J.-H. Eom, Y.-W. KIM, S.-H. YUN, I.H. Song, Low-cost clay-based membranes for oily wastewater treatment, *J. Ceram. Soc. Japan.* 122 (2014) 788–794. doi:10.2109/jcersj2.122.788.
- [63] S. Fakhfakh, S. Baklouti, J. Bouaziz, Elaboration and characterisation of low cost ceramic support membrane, *Adv. Appl. Ceram.* 109 (2010) 31–38.
- [64] I. Fatimah, I. Sahroni, H.P. Putra, M.R. Nugraha, U.A. Hasanah, Ceramic membrane based on TiO<sub>2</sub>-modified kaolinite as a low cost material for water filtration, *Appl. Clay Sci.* 118 (2015) 207–211. doi:10.1016/j.clay.2015.09.005.
- [65] A. Belouatek, N. Benderdouche, A. Addaou, A. Ouagued, N. Bettahar, Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 163–168. doi:10.1016/j.micromeso.2005.06.007.
- [66] A. Potdar, A. Shukla, A. Kumar, Effect of gas phase modification of analcime zeolite composite membrane on separation of surfactant by ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 210 (2002) 209–225. doi:10.1016/S0376-7388(02)00324-1.
- [67] J.H. HA, E. OH, I.-H. Song, The fabrication and characterization of sintered diatomite for potential microfiltration applications, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7641–

7648. doi:10.1016/j.ceramint.2013.02.102.
- [68] L. Palacio, P. Pradanos, J.I. Calvo, G. Kherif, A. Larbot, A. Hernandez, Fouling, structure and charges of a composite inorganic microfiltration membrane., *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 138 (1998) 291–299. doi:10.1016/S0927-7757(97)00010-1.
- [69] N. Saffaj, S.A. Younssi, A. Albizane, A. Messouadi, M. Bouhria, M. Persin, M. Cretin, A. Larbot, Preparation and characterization of ultrafiltration membranes for toxic removal from wastewater, *Desalination.* 168 (2004) 259–263. doi:10.1016/j.desal.2004.07.006.
- [70] J.M. Benito, A. Conesa, F. Rubio, M.A. Rodriguez, Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1895–1903. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.016.
- [71] A. Majouli, S.A. Younssi, S. Tahiri, A. Albizane, H. Loukili, M. Belhaj, Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite, *Desalination.* 277 (2011) 61–66. doi:10.1016/j.desal.2011.04.003.
- [72] A. Majouli, S. Tahiri, S. Alami Younssi, H. Loukili, A. Albizane, Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan Perlite for microfiltration process. Application to treatment of industrial wastewaters, *Ceram. Int.* 38 (2012) 4295–4303. doi:10.1016/j.ceramint.2012.02.010.
- [73] L. Foughali, S. Barama, A. Harabi, F. Bouzerara, A. Guechi, B. Boudaira, Effect of sodium phosphate addition on mechanical properties of porous Sigue quartz sand, *Desalin. Water Treat.* 57 (2015) 1–6. doi:10.1080/19443994.2015.1021100.
- [74] I. Barrouk, S. Alami Younssi, A. Kabbabi, A. Albizane, M. Raquif, J. Maghnouj, M. Persin, A. Larbot, Preparazione di supporti ceramici a base di fosfato naturale del Marocco per l'elaborazione di membrane di microfiltrazione e ultrafiltrazione, *Ceram. Spec.* 3 (2009) 177–186.
- [75] I. Barrouk, S. Alami Younssi, A. Kabbabi, M. Persin, A. Albizane, S. Tahiri, New ceramic membranes from natural Moroccan phosphate for microfiltration application, *Desalin. Water Treat.* 55 (2014) 53–60. doi:10.1080/19443994.2014.915386.
- [76] S. Masmoudi, A. Larbot, H. El Feki, R. Ben Amar, Elaboration and properties of new ceramic microfiltration membranes from natural and synthesised apatite, *Desalination.* 190 (2006) 89–103. doi:10.1016/j.desal.2005.03.097.
- [77] S. Masmoudi, A. Larbot, H. El Feki, R. Ben Amar, Elaboration and characterisation of apatite based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes, *Ceram. Int.* 33 (2007) 337–344. doi:10.1016/j.ceramint.2005.10.001.
- [78] S. Masmoudi, R. Ben Amar, A. Larbot, H. El Feki, A.B. Salah, L. Cot, Elaboration of inorganic microfiltration membranes with hydroxyapatite applied to the treatment of wastewater from sea product industry, *J. Memb. Sci.* 247 (2005) 1–9. doi:10.1016/j.memsci.2004.03.047.

- [79] Y. Dong, X. Feng, X. Feng, Y. Ding, X. Liu, G. Meng, Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 599–606. doi:10.1016/j.jallcom.2007.06.023.
- [80] J. Fang, G. Qin, W. Wei, X. Zhao, Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 585–591. doi:10.1016/j.seppur.2011.06.014.
- [81] G. Qin, X. Lü, W. Wei, J. Li, R. Cui, S. Hu, Microfiltration of kiwifruit juice and fouling mechanism using fly-ash-based ceramic membranes, *Food Bioprod. Process.* 96 (2015) 278–284. doi:10.1016/j.fbp.2015.09.006.
- [82] I. Jedidi, S. Khemakhem, L. Messouadi, A. Larbot, M. Rafiq, L. Cot, R. Ben Amar, Elaboration and characterisation of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2747–2753. doi:10.1016/j.ceramint.2009.03.021.
- [83] Y. Dong, S. Hampshire, J. Zhou, B. Lin, Z. Ji, X. Zhang, G. Meng, Recycling of fly ash for preparing porous mullite membrane supports with titania addition, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 173–180. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.010.
- [84] J. Cao, X. Dong, L. Li, Y. Dong, S. Hampshire, Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3181–3194. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.011.
- [85] Q. Lü, X. Dong, Z. Zhu, Y. Dong, Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite., *J. Hazard. Mater.* 273C (2014) 136–145. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.03.026.
- [86] M. Khemakhem, S. Khemakhem, S. Ayedi, M. Cretin, R. Ben Amar, Development of an asymmetric ultrafiltration membrane based on phosphates industry sub-products, *Ceram. Int.* 41 (2015) 10343–10348. doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.101.
- [87] E. Chevalier, D. Chulia, C. Pouget, M. Viana, Fabrication of porous substrates: a review of processes using pore forming agents in the biomaterial field, *J. Pharm. Sci.* 97 (2008) 1135–1154.
- [88] S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran, A urea crystal templating method for the preparation of porous alumina ceramics with the aligned pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1929–1934. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.031.
- [89] E. Gregorová, W. Pabst, I. Boháčenko, Characterization of different starch types for their application in ceramic processing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1301–1309. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.02.015.
- [90] E. Gregorová, W. Pabst, Z. Živcová, I. Sedlářová, S. Holíková, Porous alumina ceramics prepared with wheat flour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2871–2880. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.020.
- [91] T. Zeng, X. Dong, S. Chen, H. Yang, Processing and piezoelectric properties of porous PZT ceramics, *Ceram. Int.* 33 (2007) 395–399.

- doi:10.1016/j.ceramint.2005.09.022.
- [92] J.K. Efavi, L. Damoah, D.Y. Bensah, D.D. Arhin, D. Tetteh, Development of porous ceramic bodies from kaolin deposits for industrial applications, *Appl. Clay Sci.* 65-66 (2012) 31–36. doi:10.1016/j.clay.2012.04.010.
- [93] E. Gregorová, W. Pabst, Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1385–1388. doi:10.1016/j.ceramint.2006.05.019.
- [94] M.M. Hasan, M.S. Azam, J. Nakajima, Application of a simple ceramic filter to membrane bioreactor, *Desalination.* 276 (2011) 272–277. doi:10.1016/j.desal.2011.03.062.
- [95] S. Bose, C. Das, Role of Binder and Preparation Pressure in Tubular Ceramic Membrane Processing: Design and Optimization Study Using Response Surface Methodology (RSM), *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 12319–12329. doi:10.1021/ie500792a.
- [96] S. Li, C.-A. Wang, J. Zhou, Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833–8839. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.072.
- [97] M.H. Talou, M.A. Camerucci, Two alternative routes for starch consolidation of mullite green bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2881–2887. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.001.
- [98] H.M. Alves, G. Tari, A.T. Fonseca, J.M.F. Ferreira, Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 1439–1448.
- [99] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, Processing of Porous Ceramics by “Starch Consolidation,” *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 131–140.
- [100] E. Gregorová, W. Pabst, Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics—Achievements and problems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 669–672. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.048.
- [101] G.C.C. Yang, C.-M. Tsai, Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates, *Desalination.* 233 (2008) 129–136. doi:10.1016/j.desal.2007.09.035.
- [102] T. Wan, D. Yao, J. Yin, Y. Xia, K. Zuo, Y. Zeng, The Microstructure and Mechanical Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared via Novel Aqueous Gelcasting, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 932–938. doi:10.1111/ijac.12424.
- [103] L. Amagliani, J. O’Regan, A.L. Kelly, J.A. O’Mahony, Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch, *J. Cereal Sci.* 70 (2016) 291–300. doi:10.1016/j.jcs.2016.06.014.
- [104] M.M. Bazin, M.A. Ahmat, N. Zaidan, A.F. Ismail, N. Ahmad, Effect of starch addition on microstructure and strength of ball clay membrane, *J. Teknol. (Sciences Eng.* 69 (2014) 117–120.



- [105] A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. García-Ten, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, 2nd ed., Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, 2000.
- [106] J. García-Ten, E. Sánchez, J.L. Amorós, M.C. García, *Composiciones para la fabricación de baldosas cerámicas. Influencia de los distintos componentes sobre su comportamiento en el proceso de fabricación*, *Cerámica Inf.* 243 (1998) 37–43.
- [107] V. Beltrán, E. Sánchez, J. García-Ten, F. Ginés, *Materias primas empleadas en la fabricación de baldosas de pasta blanca en España*, *Técnica Cerámica.* 241 (1996) 114–128.
- [108] C. Falamaki, M. Naimi, A. Aghaie, *Dual behavior of CaCO<sub>3</sub> as a porosifier and sintering aid in the manufacture of alumina membrane/catalyst supports*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3195–3201. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.041.
- [109] M.. Carretero, M. Dondi, B. Fabbri, M. Raimondo, *The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic–chloritic clays*, *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 301–306. doi:10.1016/S0169-1317(01)00076-X.
- [110] J.S. Reed, *Principles of ceramics processing*, 2nd ed., New York, 1995.
- [111] K.J. Krakowiak, P.B. Lourenço, F.J. Ulm, *Multitechnique Investigation of Extruded Clay Brick Microstructure*, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3012–3022. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04484.x.
- [112] P. Monash, G. Pugazhenthii, P. Saravanan, *Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications*, *Rev. Chem. Eng.* 29 (2013) 357–383. doi:10.1515/revce-2013-0006.
- [113] S.K. Hubadillah, Z. Harun, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, P. Gani, *Effect of kaolin particle size and loading on the characteristics of kaolin ceramic support prepared via phase inversion technique*, *J. Asian Ceram. Soc.* In press (2016). doi:10.1016/j.jascer.2016.02.002.
- [114] C. Falamaki, M.S. Afarani, A. Aghaie, *Initial sintering stage pore growth mechanism applied to the manufacture of ceramic membrane supports*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2285–2292. doi:10.1016/S0955-2219(03)00643-5.
- [115] B. Ghouil, A. Harabi, F. Bouzerara, B. Boudaira, A. Guechi, M.M. Demir, A. Figoli, *Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications*, *Mater. Charact.* 103 (2015) 18–27. doi:10.1016/j.matchar.2015.03.009.
- [116] N. Ahmad, N. Zaidan, *Effect of Sintering Temperature on Membrane Properties of Sayong Ball Clay*, *Appl. Mech. Mater.* 315 (2013) 349–353. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.315.349.
- [117] M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, *Synthesis of MFI zeolite membranes for water desalination*, *Desalination.* 206 (2007) 547–553. doi:10.1016/j.desal.2006.04.063.

- [118] S. Khemakhem, A. Larbot, R. Ben Amar, Study of performances of ceramic microfiltration membrane from Tunisian clay applied to cuttlefish effluents treatment, *Desalination*. 200 (2006) 307–309. doi:10.1016/j.desal.2006.03.327.
- [119] S. Khemakhem, R. Ben Amar, R. Ben Hassen, A. Larbot, M. Medhioub, A.B. Salah, L. Cot, New ceramic membranes for tangential waste-water filtration, *Desalination*. 167 (2004) 19–22. doi:10.1016/j.desal.2004.06.108.
- [120] K. Li, *Ceramic membranes for separation and reaction*, John Wiley, Hoboken, NJ, 2007.
- [121] B. Roy, S. Dey, G.C. Sahoo, S.N. Roy, S. Bandyopadhyay, Degumming, Dewaxing and Deacidification of Rice Bran Oil-Hexane Miscella Using Ceramic Membrane: Pilot Plant Study, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 91 (2014) 1453–1460. doi:10.1007/s11746-014-2473-7.
- [122] [www.rae.es](http://www.rae.es).
- [123] [www.merriam-webster.com](http://www.merriam-webster.com).
- [124] A. Majouli, S. Tahiri, S. Alami Younssi, H. Loukili, A. Albizane, Treatment of effluents coming from beamhouse section of tannery by microfiltration through Cordierite/Zirconia and Alumina tubular ceramic, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2012) 808–815.
- [125] B.K. Nandi, A. Moparthy, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 881–892. doi:10.1016/j.cherd.2009.12.005.
- [126] M. Abbasi, A. Salahi, M. Mirfendereski, T. Mohammadi, F. Rekabdar, M. Hemmati, Oily wastewater treatment using mullite ceramic membrane, *Desalin. Water Treat.* 37 (2012) 21–30.
- [127] H. Salsali, E. McBean, J. Brunsting, Virus removal efficiency of Cambodian ceramic pot water purifiers, *J. Water Health.* 9 (2011) 306–311.
- [128] J.J. Simonis, A.K. Basson, Manufacturing a low-cost ceramic water filter and filter system for the elimination of common pathogenic bacteria, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C.* 50-52 (2012) 269–276. doi:10.1016/j.pce.2012.05.001.
- [129] J. Brown, M. Sobsey, Microbiological effectiveness of locally produced ceramic filters for drinking water treatment in Cambodia, *J. Water Health.* 8 (2010).
- [130] M.J. Matteson, C. Orr, *Filtration. Principles and Practices.*, 2nd ed., Marcel Dekker, INC., New York, 1987.
- [131] M.E. Kainourgiakis, E.S. Kikkinides, A. Galani, G.C. Charalambopoulou, A.K. Stubos, Digitally reconstructed porous media: Transport and sorption properties, *Upscaling Multiph. Flow Porous Media From Pore to Core Beyond.* 58 (2005) 43–62. doi:10.1007/1-4020-3604-3\_4.
- [132] E.S. Kikkinides, K.A. Stoitsas, V.T. Zaspalis, V.N. Burganos, Simulation of structural and permeation properties of multi-layer ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 243

- (2004) 133–141. doi:10.1016/j.memsci.2004.06.019.
- [133] E. Drioli, L. Giorno, *Comprehensive membrane science and engineering*. Vol 1: Basic aspects of membrane science and engineering, Elsevier, Kidlington, 2010.
- [134] N.P. Cheremisinoff, D.S. Azbel, *Liquid filtration*, Ann Arbor Science, Massachusetts, 1983.
- [135] G.M. Laudone, C.M. Gribble, K.L. Jones, H.J. Collier, G.P. Matthews, Validated a priori calculation of tortuosity in porous materials including sandstone and limestone, *Chem. Eng. Sci.* 131 (2015) 109–117. doi:10.1016/j.ces.2015.03.043.
- [136] L. Shen, Z. Chen, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 3748–3755. doi:10.1016/j.ces.2007.03.041.
- [137] D. Stroud, The effective medium approximations: Some recent developments, *Superlattices Microstruct.* 23 (1998) 567–573. doi:10.1006/spmi.1997.0524.
- [138] S. Masturi, M.P. Aji, E. Sustini, Khairurrijal, M. Abdullah, Permeability, strength and filtration performance for uncoated and titania-coated clay wastewater filters, *Am. J. Environ. Sci.* 8 (2012) 79–94.
- [139] A. Mikrajuddin, F.G. Shi, S. Chungpaiboonpatana, K. Okuyama, C. Davidson, J.M. Adams, Onset of electrical conduction in isotropic conductive adhesives: a general theory, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999) 309–319. doi:10.1016/S1369-8001(99)00035-9.
- [140] A. Mikrajuddin, Khairurrijal, Gelation Model for Porosity Dependent Fluid Permeability in Porous Materials, *J. Mat. Dan. Sains.* 14 (2009) 15–19.
- [141] E.S. Kikkinides, K.P. Tzevelekos, A.K. Stubos, M.E. Kainourgiakis, N.K. Kanellopoulos, Application of effective medium approximation for the determination of the permeability of condensable vapours through mesoporous media, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 2837–2844. doi:10.1016/S0009-2509(97)00093-6.
- [142] A. Saburit, *Influencia del coloreado en seco sobre el procesado y propiedades del gres porcelánico*, Universitat Jaume I de Castelló, 2009.
- [143] International Standard, ISO 13320 - Particle size analysis. Laser diffraction methods, ISO 13320. (2009).
- [144] M. Viana, P. Jouannin, C. Pontier, D. Chulia, About pycnometric density measurements, *Talanta.* 57 (2002) 583–593. doi:10.1016/S0039-9140(02)00058-9.
- [145] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2004.
- [146] P.A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, Norcross, USA, 1997.
- [147] S.J.. Reed, *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in*

- geology, Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, UK, 1996.
- [148] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, 3 ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2003.
- [149] M.D. Ruiz Cruz, Mineralogía y aplicaciones de las arcillas, Servicio de Publicaciones e Intercambio Científico de la Universidad de Málaga, Malaga, Spain, 2001.
- [150] J. Bermúdez-Polonio, Métodos de difracción de rayos X-principios y aplicaciones, Ediciones Pirámide, S.A., Madrid, Spain, 1981.
- [151] International Standard, Ceramic tiles. Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. (ISO 10545-3:1995), including technical corrigendum 1:1997)., UNE-EN ISO 10545-3:1997. (1997).
- [152] F. Negre, E. Sánchez, F. Ginés, J. García-Ten, C. Feliu, Procedimiento experimental para determinar la resistencia mecánica mediante flexión por tres puntos de apoyo, Tec. Cerámica. 225 (1994) 452–463.
- [153] International Standard, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Mercury Porosimetry (ISO 15901), ISO 15901. (2006) 28.
- [154] ASTM International, ASTM F316-03, Standard test methods for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test, ASTM F316-03. (2003).
- [155] International Standard, Hydraulic fluid power -- Filter elements -- Verification of fabrication integrity and determination of the first bubble point (ISO 2942), ISO 2942. (2004).
- [156] International Standard, Permeable sintered metal materials: Determination of Bubble Point Test Pore Size (ISO 4003), ISO 4003. (1977).
- [157] S. Sales, Intercambiadores iónicos inorgánicos nanoestructurados: síntesis e infiltración en membranas cerámicas. PhD thesis, Universitat Jaume I, 2015.
- [158] J. Gilabert, Relación del coeficiente de permeabilidad de membranas cerámicas con las condiciones de síntesis. MsC thesis, Universitat Jaume I, 2012.