

MANUFATURA DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES

Carlos Alberto Fortulan
Rogério Akihide Ikegami
Benedito de Moraes Purquerio

LTC – Laboratório de Tribologia e Compósitos – SEM – EESC-USP,
Av. Trabalhador São-carlense, 400, CP 359, CEP 13560-970, São Carlos, SP

Renata Natsumi Haneda
Sérgio Rodrigues Fontes

NETeF – Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos – SEM – EESC-USP

Resumo

Membranas cerâmicas na forma de tubos foram manufaturadas por prensagem isostática, estudou-se a formação de porosidade e sua dimensão média e avaliou-se experimentalmente em processo de microfiltração de água residuária aplicada na retenção do grupo coliforme (*Escherichia coli*). Membranas cerâmicas na forma de tubo único ou na forma de feixe de tubos (multicanais) são intensamente estudadas e utilizadas no processo de filtração tangencial. Nos projetos de membranas desta natureza é indispensável o controle das características de porosidade, envolvendo a morfologia do meio microporoso, dimensão, distribuição e intercomunicabilidade ao longo da espessura da membrana. A seleção do processo de conformação é decisiva na obtenção dessas características. O presente trabalho conceitua a fabricação dos tubos cerâmicos por prensagem isostática com respectiva avaliação de desempenho no processo de filtração tangencial. A morfologia do meio filtrante tubular é caracterizada quanto a sua microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV); quanto porosidade através de porosimetria de mercúrio; e como membrana junto ao processo de filtração tangencial. Obtiveram-se resultados satisfatórios com tubos com porosidade aberta em torno de 38% e tamanho médio dos poros em torno de 0,45 μm , onde foram retidas 100% das bactérias (coliformes fecais).

Palavras-chave: membranas cerâmicas, prensagem isostática, filtração tangencial, cerâmicas tubulares bicamadas.

Introdução

Os processos de separação com filtração tangencial utilizando membranas têm demandado grande interesse em diversas áreas da engenharia de processos. Os processos de filtração tangencial que envolvem o uso de tecnologia de membranas movimentam atualmente mais de US\$ 1,8 bilhão (Ripperger & Altmann, 2002).

Essencialmente, o processo de separação requer a circulação do fluido por uma superfície permeável onde está suportada uma membrana seletiva, sendo o fluido sujeito a diferenças de pressões transmembrana entre 0,5 e 10,0 bar.

No processo de separação de um grande espectro de hidrocarbonetos e óleos em mistura com água, em aplicações da indústria química e petroquímica, é utilizada a tecnologia de membranas (Scott, 1995; Hyun & Kim, 1997). A purificação de efluentes de refinarias de óleos, em condições de ultrafiltração com membranas cerâmicas, foi estudada e alcançou valores da ordem de 5 mg/L de

hidrocarbonetos em água. Os parâmetros de operação em baixos valores de pressão transmembrana, 0,5 bar, foram afetados pela presença de sólidos biológicos suspensos, com ação surfactante (Elmaleh & Graffor, 1996).

Na investigação da filtração tangencial (microfiltração) para separação da fase aquosa em misturas residuárias compostas de óleo mineral e água, na forma de uma emulsão estável, é exigido o uso de membranas inorgânicas (cerâmicas) (Fontes *et al.*, 2005).

Membranas cerâmicas são aplicadas em separação de líquido e gás onde temperaturas de até 600°C são encontradas. Geralmente, um sistema de membrana cerâmica consiste no arranjo de tubos na forma de feixes, para que se tenha maximização da área superficial pelo volume empregado. Para temperaturas acima de 150°C e quando atmosferas altamente corrosivas estão presentes, é recomendável que os flanges também sejam fabricados em material cerâmico.

Membranas cerâmicas podem ser facilmente limpas por processos químicos agressivos, utilizando-se calor e vapor, o que permite a limpeza em serviço sob condições de fluxo pulsado reverso. Permeabilidade e seletividade de membranas cerâmicas podem ser escolhidas em uma larga faixa pelo controle do processamento cerâmico. A porosidade típica de uma estrutura porosa não deve ser inferior a 50%, enquanto o tamanho mínimo de um poro é determinado pela necessidade da aplicação. Para microfiltração, o processamento cerâmico deve ser controlado de tal forma que os diâmetros dos poros estejam na faixa de 0,1 a 0,5 μm (Verriga *et al.*, 1990).

Em muitas das aplicações, é desejado um fluxo turbulento do fluido durante o cisalhamento superficial no elemento tubular poroso; fluxos turbulentos aumentam a frequência de encontro entre a partícula do fluido com as paredes internas do filtro, resultando no aumento da taxa de captura (em filtração) ou na eficiência da reação (em catálises). Na filtração de gás quente ou em suporte para catálises, condições de baixa pressão são desejadas. Nessas condições, os corpos cerâmicos porosos devem ter resistência a fluxo de gás desprezível. As questões são: qual tipo de estrutura porosa da cerâmica e quais tamanhos de poros levarão ao comportamento de fluxo desejado e às interações mútuas (Verriga *et al.*, 1990).

Baixa pressão requer poros grandes, mas transferências turbulentas também serão estimuladas por uma estrutura porosa irregular. Estruturas abertas com alta tortuosidade, juntamente com porosidade muito alta (maior que 80%), também apresentam particular interesse.

Obtenção de porosidade

Para obtenção de membranas cerâmicas são empregadas diversas técnicas. A mais difundida consiste em adicionar um componente disperso que seja degradável e volátil com a temperatura. Neste método, durante a queima, o constituinte degradável irá se decompor e deixar vazios no material. Se a concentração for maior que o limite de percolação, uma estrutura aberta e porosa pode ser assim obtida. Para componentes formadores de poros utiliza-se uma gama enorme de materiais, incluindo amido, grafite, sacarose, naftaleno, farinha de trigo, entre outros. Deve-se sempre ter o controle da pureza do material e dos materiais inorgânicos livres na degradação. Em algumas aplicações, resíduos inorgânicos podem ser planejados, e eles podem favorecer a sinterização se for finamente dispersos e reativos.

Materiais e Métodos

O método de conformação selecionado para o processamento das membranas foi o da prensagem isostática. Foram projetados tubos monocamadas e bicamadas. Nos tubos monocamadas variou-se a dimensão do particulado formador de poros. Nos tubos bicamadas, estes foram compostos por duas camadas filtrantes, a primeira no interior do tubo, com poros de 0,1 a 1,0 μm e espessura total de

100,0 μm obtidos a partir de sinterização incompleta; a segunda foi obtida com pó composto por partículas formadoras de poros, que se decompueram com a temperatura, em volume de 50% e tamanho maior que 47,0 μm .

A prensagem isostática foi escolhida para o processamento das membranas devido ao desempenho oferecido pelo processo, possibilidade de fabricação de multicamadas (duas para este projeto), homogeneidade em cada camada, transição entre camadas bem definidas e enorme flexibilidade.

Optou-se pelo uso de alumina sem incorporação de fase vítrea na efetivação dos mecanismos de sinterização para assegurar a inércia química da membrana.

O emprego de duas camadas oferece à membrana maior vida útil pré-limpeza e maior flexibilidade para o emprego em catálise (quando esta for requerida), devido à baixa resistência ao fluxo que esta opção apresenta.

Materiais

Como componente estrutural dos corpos-de-prova foi utilizada a Alumina Calcificada CT-3000 SG 200304390, produzida pela Alcoa & Chemicals Ltda., com diâmetro médio equivalente de partícula de 0,6 μm e área superficial de 6 a 8 m^2/g . Como agente formador de poros, foi utilizada a sacarose para análise (PA), Marca Synth (LABYNTH Produtos para laboratórios Ltda.). Como componente ligante da barbotina, foi utilizado o Poli-Vinil-Butiral (PVB/Butvar B-98). Como solvente foi usado o álcool isopropílico PA-ACS (Labsynth Ltda.).

No ensaio de microfiltração foi utilizada água residuária de uma cooperativa de laticínios com presença do grupo coliforme (*Escherichia coli*).

Preparação do material

A mistura, desaglomeração e homogeneização das matérias-primas utilizadas para o preparo da barbotina foram realizadas em moinho de jarros, com jarro de polietileno de alto peso molecular (HDPE) de 300,0 ml de capacidade volumétrica total, contendo como elementos de moagem de 1000,0 g de cilindros de zircônia ($\varnothing = 12,0$ mm, $h = 12,0$ mm). As partículas de sacarose foram submetidas ao processo de moagem com almofariz e pistilo e classificadas com peneira de tamanho de abertura de 47,0 μm . Após a classificação, uma amostra foi reservada; outras três amostras foram moídas em moinho de jarros, onde foram adicionados 105,0 ml de álcool isopropílico. Moeu-se a sacarose em três diferentes amostras com tempo de moagem 8, 12 e 16 horas, respectivamente.

As barbotinas foram obtidas com a introdução de alumina e PVB, resultando em uma suspensão a 30,0 vol% de sólidos (alumina e sacarose) e 70 vol% de líquido (composto por 67 vol% de álcool isopropílico e 3 vol% de PVB). Quatro formulações foram preparadas: sem moagem no jarro e com 8, 12 e 16 horas de moagem, respectivamente.

Para a fabricação da membrana do tubo bicamada, a barbotina referente à membrana, sem adição de sacarose, foi preparada na concentração de 30,0 vol% de alumina e 1,0 vol% de PVB. Esta barbotina foi reservada no estado de suspensão.

Após a mistura dos agentes formadores de poros na barbotina, o solvente foi evaporado com o auxílio de um soprador de ar quente e, simultaneamente, desaglomerado manualmente em grãos menores até passar em malha de abertura 100,0 µm. A secagem dos grânulos foi finalizada em estufa a 80°C durante 30 minutos. As formulações utilizadas são mostradas na Tabela 1, na qual também está a denominação do tubo referente.

Conformação dos tubos

Tubo bicamada. Foi depositada uma camada inicial de alumina calcinada para isolamento físico dos materiais e do núcleo do molde (aspersão de suspensão aquosa de alumina 5SG da ALCAN a 30 vol%). Após a secagem, foi feito o mergulho do núcleo do molde dentro da barbotina da formulação “E”. Nestas condições, obteve-se um depósito de material de aproximadamente 10 µm de espessura. Após

secagem em temperatura ambiente, o núcleo foi colocado dentro do molde e este foi preenchido com o pó granulado da formulação “D”, como ilustrado na Figura 1. Em seguida, o molde foi submetido à prensagem isostática à pressão de 100,0 MPa.

Tubo monocamada. O molde isostático com o núcleo foi carregado com pós granulados das formulações A, B e C e prensados isostaticamente a 100,0 MPa.

Secagem e sinterização

Os tubos foram secos em estufa a 120°C durante 24 horas e a 150°C por mais 24 horas e envolvidos pela alumina CT3000. A secagem removeu o álcool isopropílico remanescente e auxiliou na absorção de parte da sacarose pela alumina envolvente. Esta etapa minimizou o risco de fratura do tubo durante a sinterização devido à expansão térmica da sacarose. Os tubos foram sinterizados em forno elétrico com taxas de 1°C/min desde a temperatura ambiente até 370°C; com taxas de 5°C/min até atingir a temperatura de 600°C; e com taxas de 10°C/min até 1400°C com patamar de 60 minutos para os tubos bicamadas e 1550°C com patamar de 60 minutos para os tubos monocamadas (A, B e C).

Tabela 1 Formulações.

Composição	A	B	C	D	E
Alumina vol%	40	50	50	50	100
Sacarose vol%	60	50	50	50	0
Moagem sacarose (h)	8	12	16	0	0
Tubo (obtenção)	A	B	C	Bicamada	

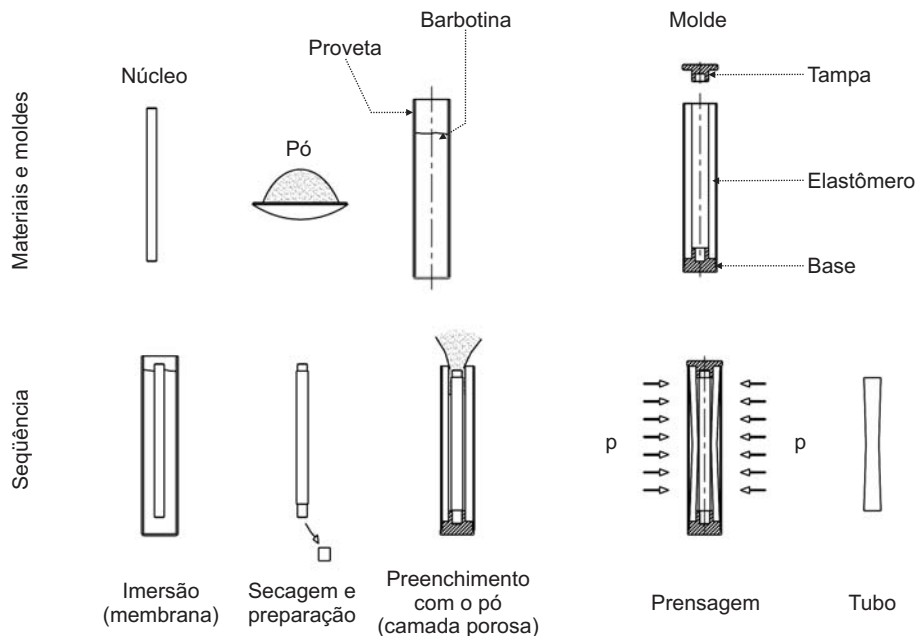


Figura 1 Ilustração do processo de prensagem isostática dos tubos bicamadas.

Ensaio

As análises macroestrutural e microestrutural dos poros foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), auxiliada pela determinação da densidade aparente e porosidade aparente através de medidas de peso por imersão, usando o princípio de Arquimedes.

Os ensaios do processo de filtração tangencial (microfiltração) foram realizados em bancada experimental.

Resultados e Discussões

Densidade aparente (D_{ap}) e porosidade aparente (P_{ap})

Através da análise realizada pelo teste de imersão (princípio de Arquimedes), obtiveram-se as médias dos valores: relação entre a densidade aparente pela densidade teórica (D_{ap}/D_{th}), porosidade aparente (P_{ap}) e porosidade fechada, as quais são apresentadas na Tabela 2.

Observa-se que a introdução de 50% em volume de agentes formadores de poros foi reduzida a 21,69%, 38,65% e 32,60% de porosidade, respectivamente, nos tubos bicamadas, B e C e de 60% para 45,09 no tubo A. A sinterização foi suficiente para eliminar parte considerável dos poros, porém não gerou quantidade expressiva de poros fechados, mesmo com os tubos sinterizados a 1550°C. Nota-se concentração de porosidade aparente relativamente

superior no tubo B; isto se deve à melhor distribuição granulométrica da sacarose moída em 12 h.

Análise termogravimétrica (ATG) da sacarose

A curva termogravimétrica obtida da sacarose é apresentada na Figura 2. Nela destaca-se o intervalo de temperatura de maior perda de massa, que representa a faixa de temperatura em que a sacarose sofre decomposição e o pico da derivada termogravimétrica (DTG) do maior evento de decomposição se dá entre 243°C até temperatura superior a 600°C com pico de derivada em 256°C.

Programação da curva de sinterização

A programação do forno com base na análise termogravimétrica da sacarose está apresentada na Figura 3. Nela é apresentada uma condição favorável para degradação e remoção da sacarose nas temperaturas em que este fenômeno ocorre com intensidade. Os tubos bicamadas foram sinterizados a 1400°C com patamar de 1 hora nesta temperatura. A temperatura de 1400° foi selecionada para que a camada membrana, na qual não foi adicionada sacarose, tivesse sua porosidade determinada pela sinterização incompleta. Já os tubos A, B e C foram sinterizados a 1550°C com patamar de 1 hora nessa temperatura.

Tabela 2 Densidades e porosidades medidas.

	Tubo bicamada	Tubo A	Tubo B	Tubo C
Dap/Dth (%)	78,31	55,14	60,88	67,00
Porosidade aparente (%)	17,22	45,09	38,65	32,6
Poros fechados (%)	4,47	0,23	0,47	0,4
Diâmetro médio da sacarose moída (μm)	–	1,91	1,56	1,44

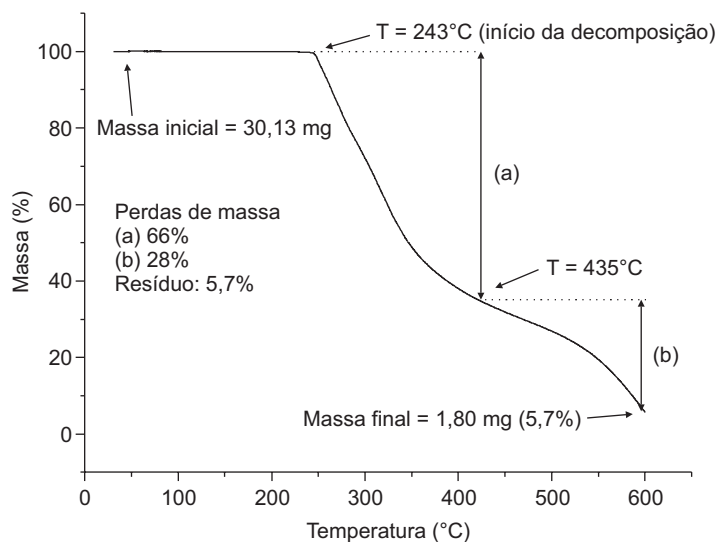


Figura 2 Curva termogravimétrica ATG de partículas de sacarose.

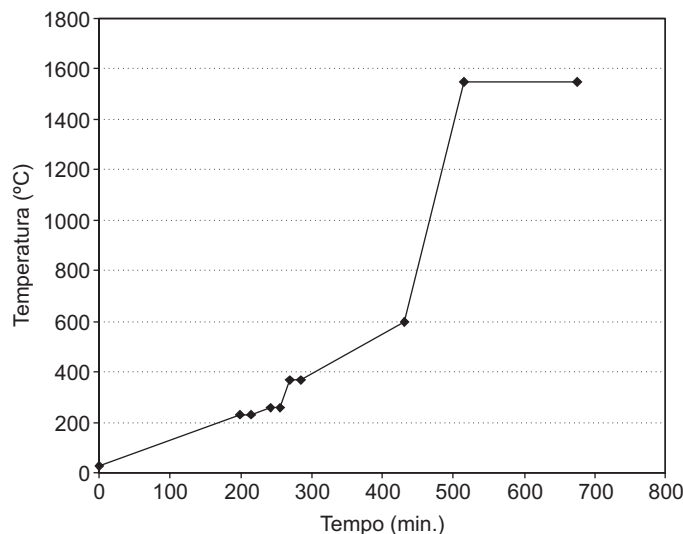


Figura 3 Curva de aquecimento do forno para sinterização dos corpos-de-prova.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4 ilustra imagens da seção de uma das membranas tubulares bicamada onde se observam três camadas distintas. Uma camada externa bastante porosa de aproximadamente 1300,0 μm de espessura, uma camada intermediária de aproximadamente 30,0 μm de espessura e uma camada interna de aproximadamente 40,0 μm de espessura. Esta última é apenas uma camada auxiliar de processamento, não sendo considerada membrana. Através da análise das imagens verificou-se que cerca de 75% dos poros dessa membrana em particular apresentam tamanho médio entre 5,0 e 60,0 μm .

Os tubos monocamada são apresentados na Figura 5. Para o tubo com sacarose moída 8 horas (Figura 5a) observam-se grandes vazios e regiões densas, embora o tamanho médio da sacarose seja em torno de 1,91 μm , e a distribuição granulométrica é mais aberta, havendo partículas de grandes dimensões que prevalecem no volume. Nos tubos com sacarose moída 12 e 16 horas, a distribuição é mais uniforme, com distribuição de vazios menores e mais homogêneos no tubo com sacarose moída por 16 horas, assim, a maior distribuição volumétrica do agente formador de poros nestes diminui o contato físico entre as partículas de alumina, inibindo o crescimento dos grãos de alumina e a eliminação dos poros.

Resultados da microfiltração

A Figura 6 apresenta os resultados desses ensaios. Foram efetuados ensaios de vazão transmembrana (ou filtrado, J) em função do número de Reynolds ($Re = \rho \cdot v \cdot D / \mu$). O processo de filtração tangencial foi conduzido utilizando-se um tubo bicamada de 22,0 cm de comprimento e diâmetro interno de 7,0 mm. Para análise do desempenho do tubo bicamada no processo utilizou-se uma bancada experimental disponível no Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos da Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

Tratando-se de uma mistura (água residuária) de baixa concentração de sólidos suspensos foi utilizada água de torneira decorrente da circulação na lavagem do sistema de filtração no ensaio de permeação (Figura 6). As condições de operação foram em regime de escoamento turbulento com velocidade média entre 2,4 m/s e 3,9 m/s, para valores de pressão de 2, 3, 4 e 5 bar, respectivamente.

Observa-se na Figura 6 significativa elevação nos valores de “J” para valores de Reynolds maiores que 22000. O aumento da pressão transmembrana conduz ao aumento de “J”, porém indicando saturação no valor de 5 bar. Este comportamento é normalmente observado em alguns processos, podendo-se concluir que não é conveniente operar com elevadas pressões, maiores que 5 bar (Zeman & Zydney, 1996). Os maiores valores absolutos de “J” foram obtidos para Reynolds próximos a 28000 e são típicos nos processos de tratamento de águas residuárias com baixa concentração de sólidos suspensos (Afonso *et al.*, 2002). Afonso *et al.* (2002) encontram valores da vazão transmembrana (J) da ordem de 100 L/h.m² no tratamento de águas de abastecimento, como ocorre neste trabalho para Re maior que 26000 e pressão transmembrana maior que 2 bar.

Os tubos monocamadas A, B e C foram processados com maior porosidade para melhorar o desempenho da vazão transmembrana. Ensaios preliminares mostraram que o tubo A não reteve satisfatoriamente as bactérias, portanto, foi descartado. Os tubos B e C tiveram sucesso na retenção das bactérias e foram avaliados quanto à porosimetria por intrusão de mercúrio, resultados apresentados na Figura 7. As Figuras 7a e 7b apresentam para os tubos B e C a distribuição dos diâmetros dos poros. O “pico” na Figura 7a indica a presença de poros no meio microporoso no valor nominal de 0,45 μm . Na Figura 7b, o “pico” indica a presença de poros no meio microporoso no valor nominal de 0,36 μm .

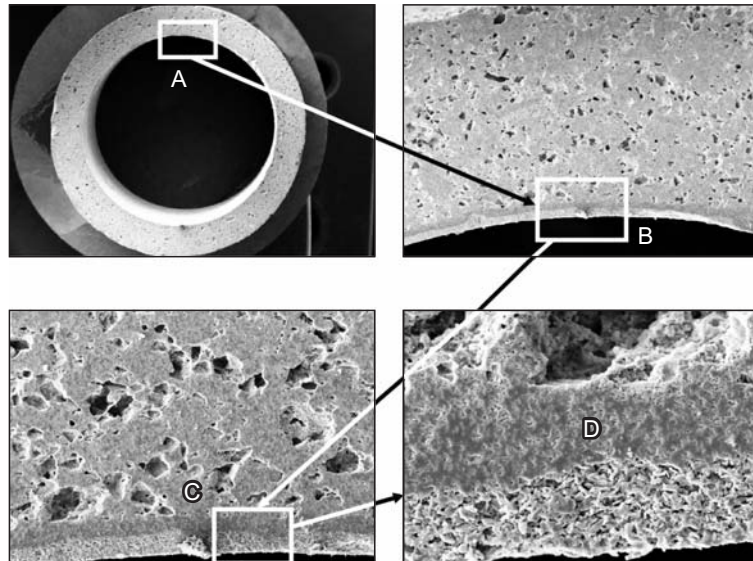


Figura 4 Imagens da seção da membrana tubular bicamada: A) imagem total da seção; B) detalhe mostrando as três camadas onde a membrana aparece ao centro; e C) e D) imagem aumentada das três camadas.

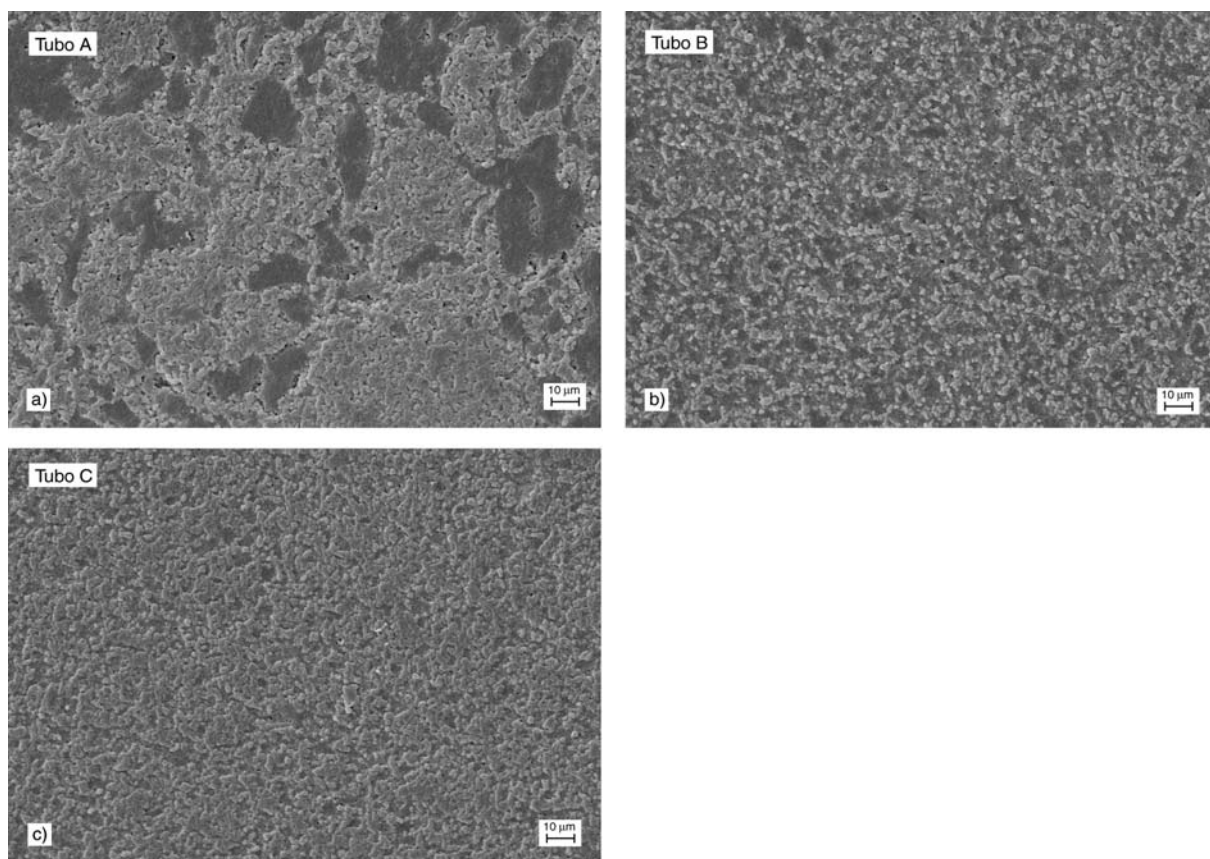


Figura 5 Imagem da seção dos tubos: a) tubo A; b) tubo B; c) tubo C. Nas imagens as regiões mais escuras são relativas à resina epóxi que foi infiltrada para estabilidade mecânica durante o processo de polimento da amostra.

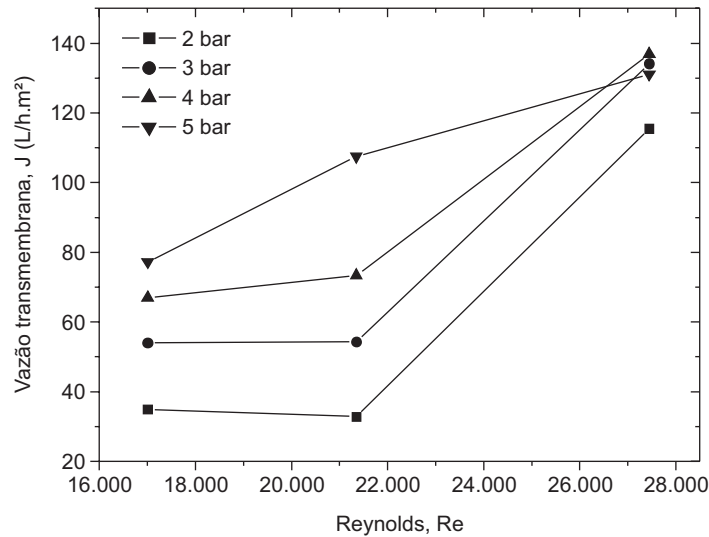


Figura 6 Vazão transmembrana em função de Reynolds para diferentes pressões de processo.

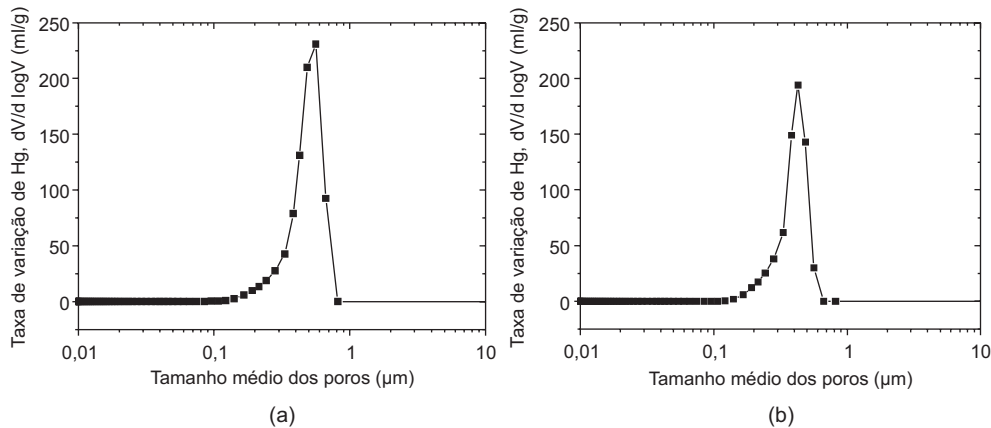


Figura 7 Determinação do diâmetro médio dos poros dos tubos cerâmicos: a) tubo B e b) tubo C.

A vazão transmembrana do tubo cerâmico B de 0,45 µm variou ao longo do processo de microfiltração tangencial de acordo com o número de Reynolds e pressão transmembrana especificados. Em escoamento turbulento com $Re \approx 25000$ (Figura 8a), a maior vazão obtida foi de 80 L/h.m², enquanto a menor foi de 20 L/h.m². Em regime de escoamento turbulento com $Re \approx 18000$ (Figura 8b), a maior vazão transmembrana obtida foi de 47 L/h.m² e a menor foi de 7,5 L/h.m². Cabe ressaltar que a estrutura microporosa de 0,45 µm do tubo “B” apresentou melhor desempenho no processo de microfiltração tangencial. Isso se deve à maior porosidade aparente volumétrica (38,65%) com tamanho médio de porosidade 0,45 µm e distribuição estreita.

O tubo microporoso B, com 0,45 µm, em escoamento turbulento de $Re \approx 25000$ e $Re \approx 17000$, em todas as variações de pressão (1 a 4 bar), apresentou 100% de

retenção de bactérias para os permeados coletados após 50 minutos do processo. Porém, em um regime de escoamento turbulento de $Re \approx 21000$, última condição testada, a retenção foi de 98%. Isso se deve ao tempo de uso dessa estrutura e também à formação da camada de polarização formada ao longo do processo. A camada de polarização que se forma na superfície da membrana acumula microrganismos que, devido ao aumento da pressão, acabam passando pelos poros.

A preocupação com a retenção de bactérias nas estruturas microporosas através do processo de microfiltração tangencial despertou o interesse em confeccionar um tubo cerâmico microporoso com tamanho médio de poros menores, sem alterar o desempenho do processo em relação à vazão transmembrana. A partir desse princípio, o tubo C com poros médios de 0,36 µm foi manufacturado, porém apresentou elevada fragilidade, inviabilizando o ensaio.

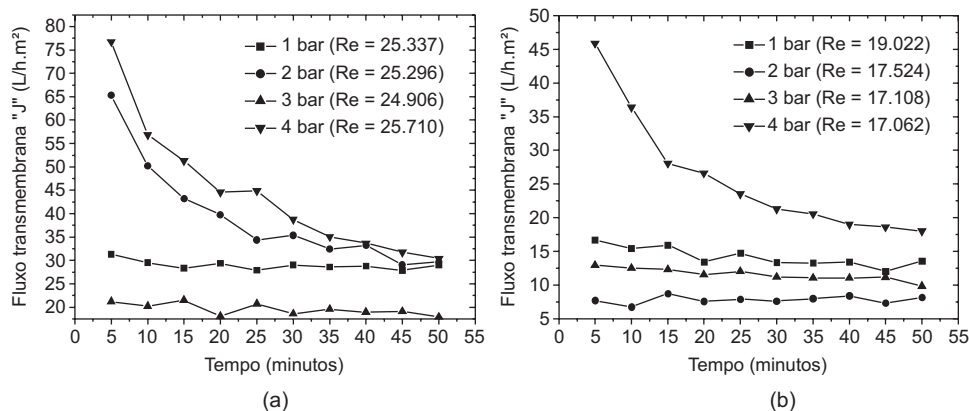


Figura 8 Gráfico da vazão transmembrana (L/h.m²) em função do tempo para o processo de microfiltração 170 mm de comprimento; 7,0 mm de diâmetro interno em escoamento turbulento de, respectivamente: a) $Re \approx 25000$ e b) $Re \approx 18000$.

Conclusões

A partir deste trabalho experimental pode-se concluir que:

- a) a membrana de alumina manufaturada na forma tubular apresentou excelente resistência mecânica e atingiu o objetivo desejado de uma estrutura estável em bicamada (membrana);
- b) o desempenho do meio microporoso tubular no processo de filtração tangencial foi satisfatório, porém acredita-se que, se produzido com superiores condições dos parâmetros de manufatura, pode vir a alcançar permeações maiores e menores pressões transmembranas;
- c) a técnica de manufatura empregada nas membranas tubulares bicamadas e monocamadas por prensagem isostática mostrou-se flexível e capaz de atender aos requisitos de projeto; o tubo bicamada com maior espessura da camada membrana pode ser obtido com o ajuste da viscosidade da barbotina, e a camada interna de apoio pode ser removida com o aperfeiçoamento da técnica;
- d) a obtenção de porosidade pela sinterização incompleta obtida com menor temperatura exige distribuição bastante uniforme da temperatura na câmara do forno e ao longo e entorno do tubo. Tem como limitante a menor resistência mecânica do tubo, principalmente quando aplicada alta porosidade. A aditivação da camada porosa com fase vítrea pode melhorar a resistência mecânica, mas atenção deve ser dada para que a difusão para a camada membrana seja minimizada;
- e) os tubos monocamadas com maior concentração de poros atendeu às expectativas em termos de vazão transmembrana e retenção das bactérias para porosidade média abaixo de 0,45 μm , porém, para os tubos C com média em torno de 0,36 μm , teve comprometimento da resistência mecânica devido ao aumento da área superficial do particulado de sacarose;
- f) nota-se um compromisso entre as características de *retenção de bactéria* \times *vazão transmembrana* \times *resistência mecânica*,

que sugere o estudo da diminuição da concentração volumétrica de sacarose C e/ou aumento da espessura da parede do tubo, respeitando o compromisso entre as características do processo.

Agradecimentos

À *Fapesp*, *CAPES* e *CNPq* pela concessão de recursos financeiros.

Referências Bibliográficas

- AFONSO, M. D.; BRITES, A. M.; MOHSEN, M. Crossflow Microfiltration of Marble Processing Wastewaters. *Desalination*, v. 149, p. 153, 2002.
- ELMALEH, S.; GHAFOR, N., Upgrading oil refinery effluents by cross-flow ultrafiltration. *Water Science and Technology*, v. 34, n. 9, p. 37-45, 1996.
- FONTES, S. R.; QUEIROZ, V. S. M.; LONGO, E.; ANTUNES, M. V. Tubular microporous alumina structure for demulsifying vegetable oil/water emulsions and concentrating macromolecular suspensions. *Separation and Purification Technology*, 2005. (in press).
- HYUN, S. H.; KIM, G. T. Synthesis of ceramic microfiltration membranes for oil/water separation. *Separation Science and Technology*, v. 32, n. 18, p. 2927-2943. 1997.
- RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. Crossflow Microfiltration – State of the Art. *Separation and Purification Technology*, v. 26, p. 19-31. 2002.
- SCOTT, K. *Handbook of industrial membranes*. Oxford: Elsevier Science Publishers, 1995.
- VERINGA, H. J.; TERPSTRA, R. A.; PHILIPSE, A. P. Applications and design of porous ceramic structures. In: DAVIDGE, R. W.; VAN DE VOORDE, M. H. *Designing with structural ceramics*. Londres: Elsevier Applied Science, 1990. p. 312-320.
- ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. *Microfiltration and Ultrafiltration – principles and applications*. New York: Marcel Dekker, 1996.