

Capítulo 3

Cerámicos de Reciclaje como Sistemas Inteligentes de Protección contra la Corrosión

Lizeth Concha-Guzmán¹, Estela Sarmiento-Bustos², Carmina Menchaca-Campos¹, Jorge Uruchurtu-Chavarín¹

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avda. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México

²División Académica de Mecánica Industrial, Universidad Tecnológica Emiliano Zapata del Estado de Morelos (UTEZ), Avda. Universidad Tecnológica No. 1, Col. Palo Escrito, C.P. 62760, Emiliano Zapata, Morelos.

lizeth.concha@uaem.mx, estela_sarmiento@yahoo.com.mx,
cmenchaca@uaem.mx, juch25@uaem.mx

Doi: <http://dx.doi.org/10.3926/oms.243>

Referenciar este capítulo

Concha-Guzmán, L., Sarmiento-Bustos, E., Menchaca-Campos, C., & Uruchurtu-Chavarín, J. (2015). Cerámicos de reciclaje como sistemas inteligentes de protección contra la corrosión. En Martínez Barrera, G., Hernández Zaragoza, J.B., López Lara, T., & Menchaca Campos, C. (Eds.). *Materiales Sustentables y Reciclados en la Construcción*. Barcelona, España: OmniaScience. pp. 43-59.

1. Introducción

Los inhibidores químicos, como los cromatos y nitritos, juegan un papel importante en las estrategias de protección y de mitigación para retardar la corrosión. Debido a la toxicidad de los inhibidores de corrosión ampliamente utilizados y las regulaciones ambientales cada vez más limitantes que regulan su uso y posible eliminación han sido cuestionados últimamente (Sarmiento-Bustos, González-Rodríguez, Uruchurtu-Chavarín, Domínguez-Patiño, & Salinas-Bravo, 2008; Broussard, Bramantit & Marchese, 1997; Bastos, Ferreira & Simões, 2006) debido a los efectos negativos que han causado en el ambiente.

Existe un gran interés en la sustitución de los inhibidores nocivos por alternativas no peligrosas eficaces (Raja & Sethuraman, 2008). Durante las últimas dos décadas, una extensa investigación y desarrollo han llevado al descubrimiento de nuevas clases de inhibidores de la corrosión, y la importancia en el uso de varios fármacos como inhibidores ha crecido. (Gökhan, 2011). En los últimos años muchos materiales ecológicos alternativos han sido estudiados, que van desde elementos de tierras raras (Bethencourt, Botana, Calvino & Marcos, 1998) a los compuestos orgánicos (Moretti, 2004).

Las medicinas caducadas pueden ser probadas como inhibidores de la corrosión, ya que que la sustancia activa se degrada mínimamente. Un importante estudio a este respecto es el realizado por la Food and Drug Administration (FDA) en 1985, mostrando que el 90% de los medicamentos mantiene la estabilidad a largo plazo después de la fecha de caducidad (Vaszilcsin, Ordodi & Borza, 2012). El Lansoprazol, 2-{{(3-metil-4-(2,2,2-trifluoroetoxi)-2-piridil)metil} ulfnylbenzimidazole, ver Figura1, es un derivado de bencimidazol, que se utiliza clínicamente en el tratamiento de enfermedades ulcerosas gástricas (Zhang, Sun, Wu, Lu & Guan, 2008).

La caolinita, con la fórmula química $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, es un material cerámico de origen natural, formada por superposición de láminas tetraédricas de silicio y láminas octaédricas de aluminio (Pinnavaia & Beal, 2009; Cabedo, Gimenez & Lagaron, 2004), Figura 2. Los grupos funcionales más reactivos en la caolinita son grupos hidroxilo, que son capaces de tomar parte en muchas reacciones químicas, así como en los procesos de intercambio de iones (Astruc, Joliff & Chailan, 2009). La Caolinita, es una materia prima industrial importante, por su variedad de aplicaciones, particularmente como relleno de papel, en la industria cerámica y pigmentos de revestimiento (Rissa, Lepistö & Yrjölä, 2006). Se utiliza como un extensor en pinturas y tintas de base acuosa, aditivo funcional en polímeros y componente principal en la cerámica y un mineral abundante de bajo costo. Dependiendo de la aplicación, la caolinita a menudo se modifica a partir de su estado natural mediante tratamiento físico o químico para mejorar las propiedades del material como se observa en las Figuras 1 y 2 (Xu, 2007; Chenga, Liu, Yang, Ma & Frost, 2012).

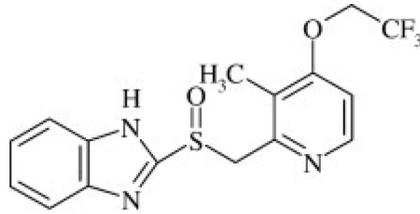


Figura 1. Estructura química del Lansoprazol

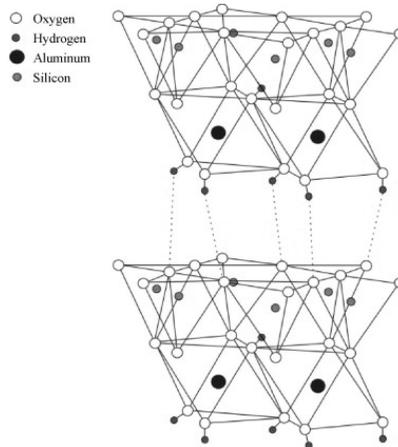


Figura 2. Estructura de la Caolinita

2. Discusión

2.1. Evaluación Electroquímica del Lansoprazol como Inhibidor de la Corrosión

Se requiere evaluar cualquier sustancia para ser utilizada como inhibidor de la corrosión y se realiza esto a partir de técnicas electroquímicas. El lansoprazol (caducado de una marca comercial de farmacia de genéricos), se disolvió en metanol para obtener las concentraciones propuestas (50, 75, 100, 125, 150 y 200 ppm).

Para llevar a cabo la evaluación se realizaron curvas de polarización del acero 1018 en solución de NaCl al 3% de pH neutro con diferentes concentraciones del lansoprazol como inhibidor de la corrosión, que se muestran en la Figura 3. Se puede observar que el potencial de corrosión se hace más noble a medida que se aumenta la concentración del inhibidor, y se presenta una zona pasiva a sobre potenciales anódicos. La rama catódica presenta una corriente límite asociada a la reducción de oxígeno, con picos de reducción posiblemente de especies asociadas al inhibidor.

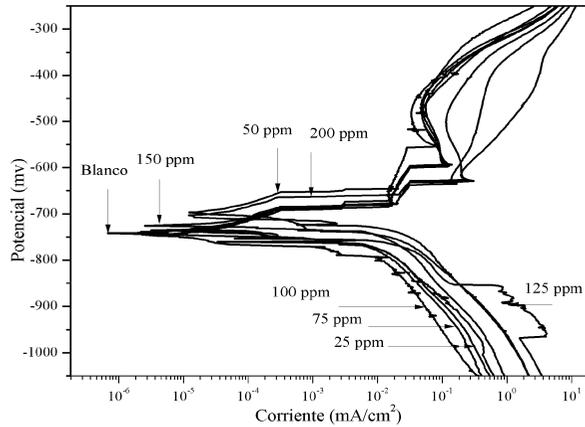


Figura 3. Curvas de polarización del acero 1018 en solución neutra con varias concentraciones del lansoprazol como inhibidor de la corrosión

Los diagramas de Impedancia electroquímica se muestran en la Figura 4, y se observa que la mejor concentración como inhibidor de la corrosión es de 150 ppm con un módulo de impedancia cerca a 1200 ohms.cm²; se esperaría que para 200 ppm la inhibición del lansoprazol mejorara, en cambio el módulo de impedancia baja hasta 70 ohms.cm². En el diagrama se observa una impedancia de alrededor de 500 ohms.cm² para 100 ppm. Para 50, 75 y 125 ppm se observa una impedancia semejante. El diagrama de ángulo de fase (Figura 4), permite determinar la concentración del inhibidor que proporciona mejores resultados presentando un comportamiento que es función de la transferencia de carga en altas frecuencias y el transporte de masa a bajas frecuencias. Esto se aprecia en los valores de la Tabla 1 donde se incluyen los parámetros de impedancia electroquímica en función de la concentración, donde se observa el mayor valor de resistencia de transferencia de carga para 150 ppm. El estudio electroquímico en función del tiempo de inmersión se realizó durante 144 horas (6 días) y la Tabla 1 presenta los parámetros electroquímicos y las eficiencias que se calcularon con la Ecuación 1.

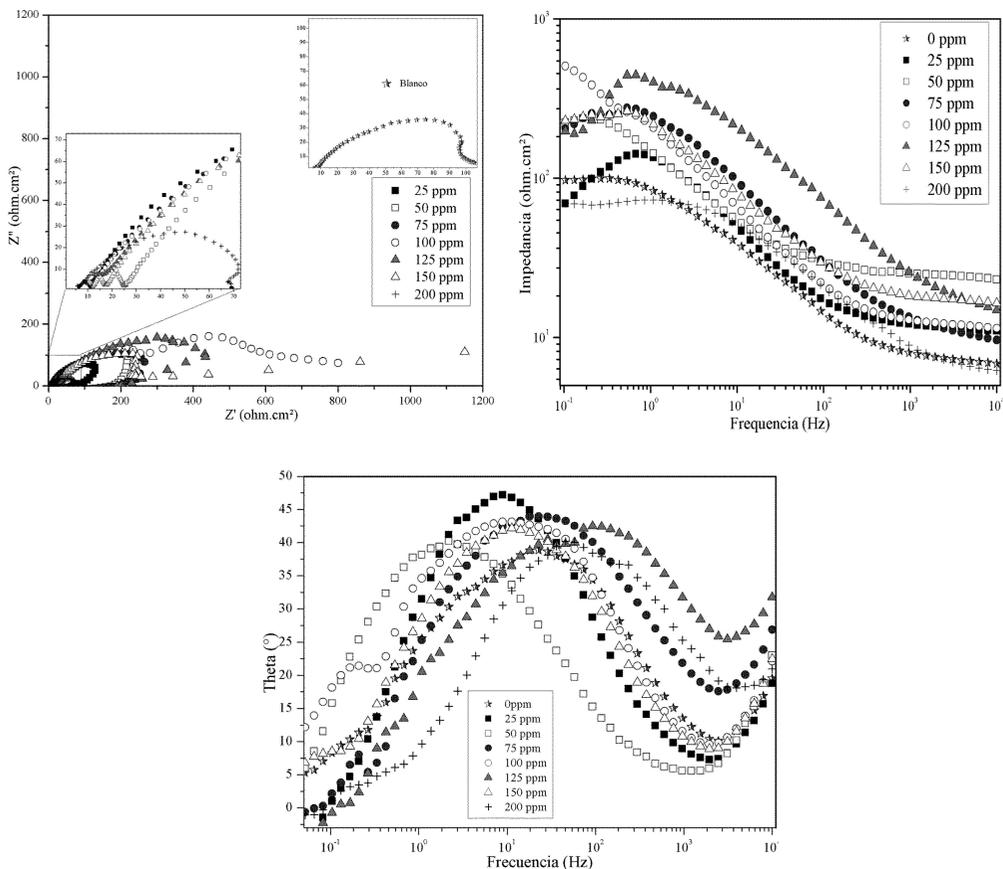


Figura 4. Diagramas EIS para el acero 1018 en solución neutra con varias concentraciones del lansoprazol como inhibidor de la corrosión

Parámetros EIS		Concentración (ppm)							
		0	25	50	75	100	125	150	200
Potencial	(mV)	-587.87	-394	-347.81	-518.5	-632.38	-522.3	-584.1	-368.6
Rsol	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	6.568	0.116	0.236	0.175	0.114	9.262	0.129	7.035
Rct	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	109	164.5	278.5	254.8	261	487.2	646.5	151.8
Cdl	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	1.126	0.16	306	40	157	0.14	10.5	0.52
Eficiencia	%	-	31.98	59.82	56.08	57	77.03	82.69	26.2

Tabla 1. Parámetros de impedancia electroquímica del lansoprazol como inhibidor de la corrosión en acero 1018 al momento de la inmersión

La Figura 5 presenta las eficiencias en función del tiempo de inmersión donde se observa el mejor comportamiento para la muestra que contiene 150 ppm, pero que disminuye después de 70 horas de inmersión. Caso contrario para las muestras de 50 y 200 ppm que aumentan y se mantienen hasta el final de la prueba.

La manera en que se evaluó la efectividad de inhibición (*EI*) del lansoprazol es mediante la ecuación:

$$EI(\%) = (Z(\text{inhib}) - Z(\text{blanco})) / (Z(\text{inhib})) \times 100 \quad (1)$$

donde:

EI es la eficiencia del inhibidor

Z(blanco) es la impedancia del sistema sin inhibidor

Z(inhib) es la impedancia del sistema con inhibidor.

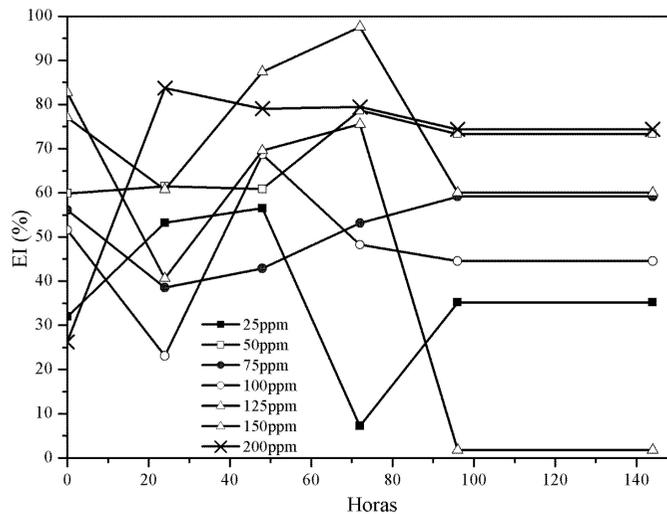


Figura 5. Eficiencia del lansoprazol después de 144 horas de prueba

2.2. Caracterización del Sistema Caolinita-Lansoprazol como Inhibidor de la Corrosión del Acero 1018

Para utilizar la caolinita como almacenador del inhibidor, primero se requiere caracterizar. Se utilizó caolinita de desecho del proceso de fabricación de artesanías de cerámica. En una cápsula de porcelana se colocó una muestra de 5 gramos de caolinita para darle tratamiento térmico a 350, 400, 450, 500 y 560°C por 24 horas. Posteriormente al tratamiento térmico, se realizó el lavado de la caolinita con: 1) agua oxigenada, 2) acetona y 3) metanol. Finalmente, cada muestra tratada se secó a 120°C por 1 hora.

Los resultados sugieren que la caolinita tratada térmicamente a 400° lavada con metanol presenta mejorías en la dispersión con una distancia interlaminar de 7.1662 Å. La Figura 6 muestra el espectro XRD de la caolinita después de dicho tratamiento, el pico característico de la caolinita se encuentra en el ángulo 12°, congruente con lo que se reporta en la literatura (Éva, Kristóf, Horváth & Vágvölgyi, 2013). Esto favorece su utilización como contenedor del inhibidor de la corrosión.

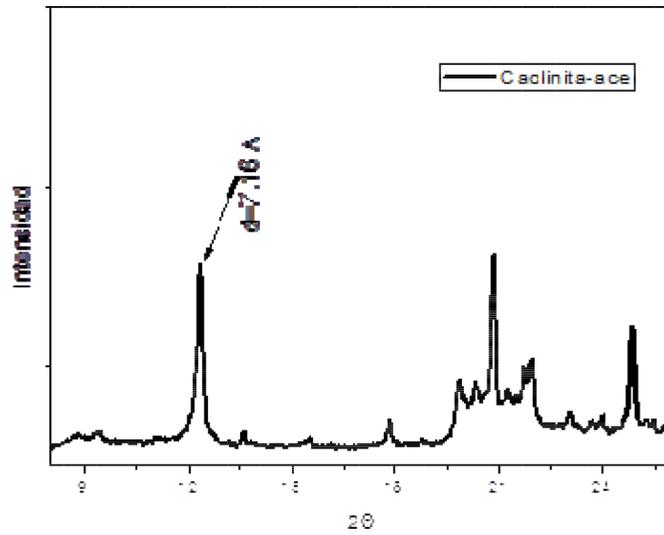


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X de muestras de caolinita después del tratamiento térmico a 400°C y del lavado

2.3. Caracterización de Tamaño de Partículas

Esta caracterización se realizó con el equipo ANALYSETTE 22 MicroTec plus de la marca Frisch, instrumento de medición de partículas por láser compacto para todas las aplicaciones de medición convencionales en el intervalo de 0,08-2000 μm a temperatura ambiente.

La Tabla 2 y la Figura 7 presentan los resultados de los tamaños de partícula de la caolinita con las condiciones de trabajo:

- Caol-est: se refiere a la caolinita obtenida de desechos del proceso de fabricación de artesanías de cerámica, Figura 7a.
- Caol-ac: es la caolinita que fue lavada con acetona, Figura 7b.
- Caol-me (OH): caolinita lavado con metanol, Figura 7c.
- Caol-Lns – ac; caolinita dopada con lansoprazol en acetona, Figura 7d.
- Caol-Lns -me (OH); caolinita dopada con lansoprazol en una solución de metanol, Figura 7e.

De acuerdo con estos resultados la caolinita dopada con el lansoprazol en metanol tiene el menor tamaño de partícula respecto a la caolinita estándar.

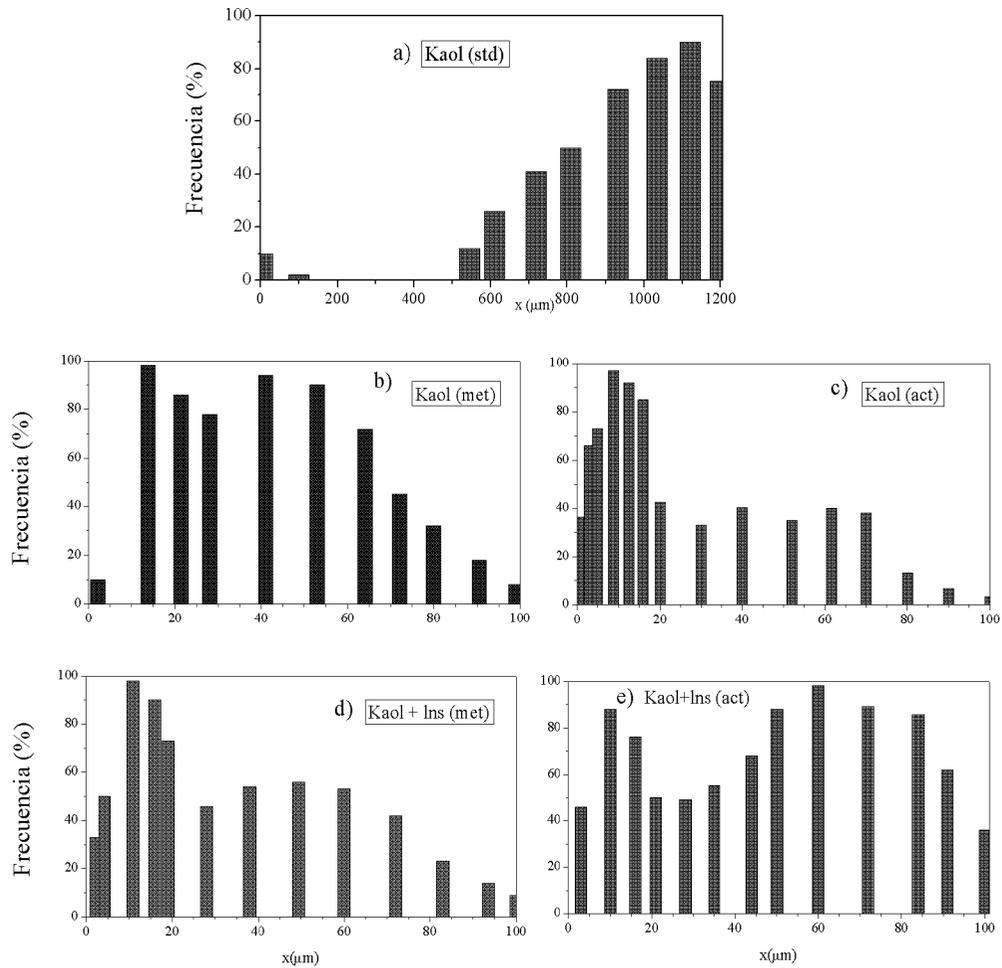


Figura 7. Comparación del tamaño de partícula de los diferentes métodos de lavado y dopado

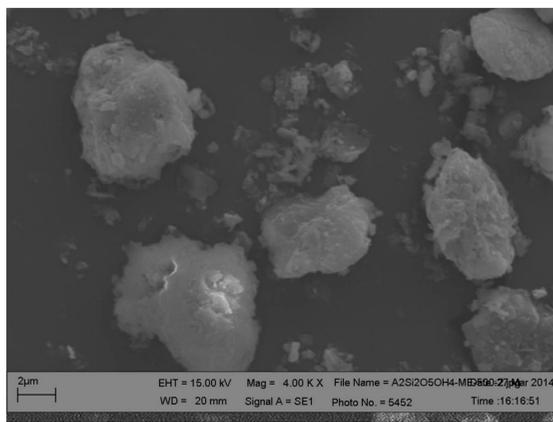
Partícula	Tamaño (μm)
Caol-est	1120
Caol-ac	66.5
Caol-me(OH):	55
Caol-Lns – ac	203
Caol-Lns -me(OH)	49.5

Tabla 2. Resultado del tamaño de partícula después de los diferentes lavados

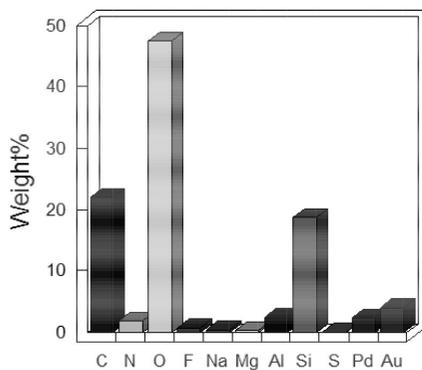
2.4. Carga del Inhibidor en las Partículas de Caolinita

Para preparar la carga del inhibidor lansoprazol ($C_{16}H_{14}N_3F_3O_2S$) en caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), se prepararon dos soluciones saturadas, la primera; 25 mg de Lansoprazol y 100 mL de metanol y la segunda 25 mg de lansoprazol, 50 mL de acetona y 50 mL de metanol.

A estas soluciones se les agregó 1.2g de caolinita para el metanol y 1.25g de caolinita para la combinación de metanol-acetona, se mantuvieron en agitación continua durante 72 horas y después de este tiempo se dejaron secar a temperatura ambiente, y finalmente se calculó la ganancia en peso de la caolinita debido al lansoprazol adsorbido.



a) Quantitative results



b) Quantitative results

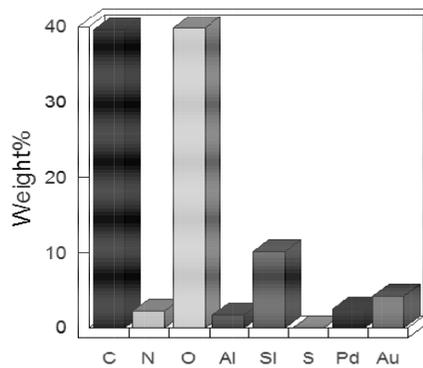


Figura 8. Composición química de caolinita cargada con el lansoprazol en metanol (a) y en metanol-acetona (b)

Para la caolinita tratada en la mezcla de metanol se obtuvo un 7.7% de ganancia en peso, correspondiente al lansoprazol adsorbido. Mientras que para el caso donde se utiliza la solución metanol-acetona, la ganancia en peso fue de 13.2% de lansoprazol. De acuerdo con estos resultados, la mejor carga de la caolinita fue la mezcla metanol-acetona, por lo que se considera este sistema como el adecuado para integrar el inhibidor orgánico al contenedor inteligente.

La Figura 8 muestra la imagen de la caolinita con el lansoprazol y el análisis químico elemental de los componentes del lansoprazol (azufre y nitrógeno) confirmando su presencia en la caolinita dopada. En la Tabla 3 se presenta la composición química para los materiales de referencia (caolinita y lansoprazol) y para la caolinita dopada con diferentes concentraciones de lansoprazol en los diferentes medio probados.

Elemento	Caolinita	Lansoprazol	Caolinita-lansoprazol (metanol)	Caolinita- lansoprazol (metanol- acetona)
	Peso (%)			
Carbono	7.63	74.7	39.54	21.95
Nitrógeno	-	0.65	2.2	1.79
Oxígeno	56.33	12.25	39.81	47.54
Flúor	-	1.04	-	0.71
Azufre	-	1.27	0.01	0.03
Silicio	30.96	-	10.13	18.71
Aluminio	5.09	-	1.72	2.42

Tabla 3. Composición química de la caracterización EDS, de la carga del lansoprazol en la caolinita

2.5. Preparación del Recubrimiento

El recubrimiento se prepara utilizando una pintura acrílica comercial, que hace la función de barrera física entre el metal y el medio agresivo, a esta se agregaron diferentes concentraciones de caolinita conteniendo el inhibidor adsorbido. La tabla 4 presenta las diferentes relaciones entre la pintura y la caolinita y el contenido de sólidos totales de la mezcla, reportada como total de sólidos.

Caolinita (%)	Caolinita (g)	Pintura líquida (g)	Pintura seca (g)	Total de sólidos (g)
2.5	0.05	6.037	1.95	2
5	0.1	5.882	1.9	2
7.5	0.15	5.727	1.85	2
10	0.2	5.572	1.8	2

Tabla 4. Preparación de la pintura con caolinita a diferentes porcentajes

2.6. Transparencia del Recubrimiento Compuesto

La Figura 9 presenta los asentamientos obtenidos tras una semana de reposo de la pintura conteniendo las diferentes concentraciones de caolinita. Se puede observar que la muestra que contiene el 2.5% de caolinita, la sedimentación es casi nula, por consecuencia es la de mayor transparencia. Las de 5 y 7 % presentan características similares en cuanto a sedimentación y transparencia. Y la de 10% presenta la mayor sedimentación y opacidad.

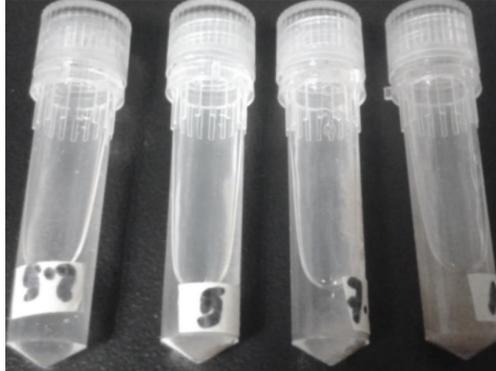


Figura 9. Transparencia de la pintura después de una semana de asentamiento de la caolinita dopada con el lansoprazol

En la Figura 10 se presentan imágenes de microscopía óptica de la pintura con las diferentes concentraciones de caolinita y se comparan con una muestra de pintura sola.

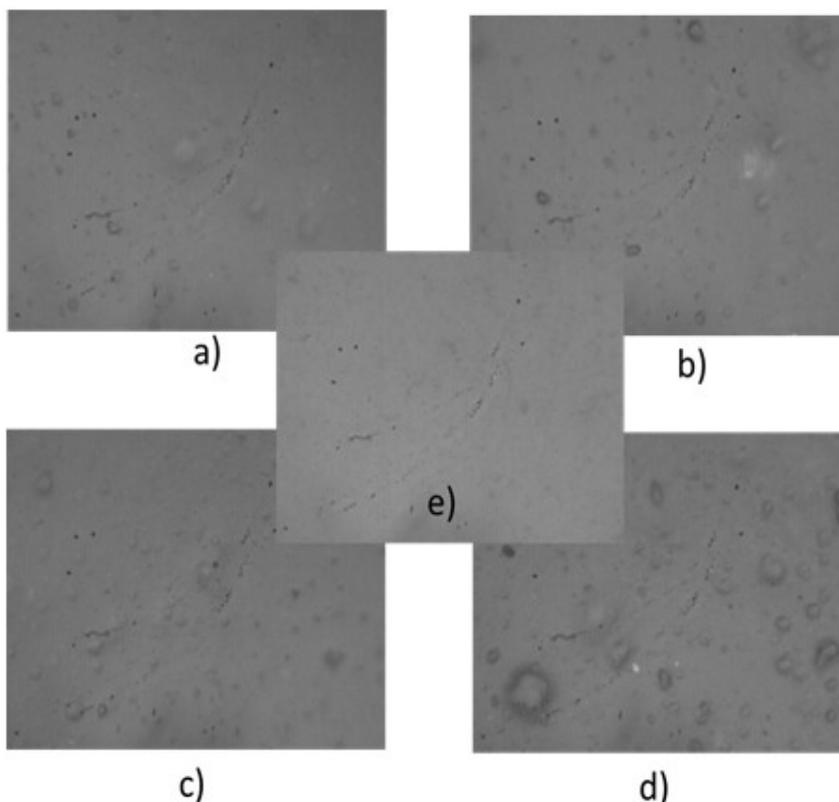


Figura 10. Película con diferentes concentraciones de partículas: 2.5% (a), 5%(b), 7.5%(c), 10% (d) de caolinita y película de referencia (sin partículas) (e)

2.7. Evaluación Electroquímica

Para evaluar la eficacia del sistema inteligente de protección contra la corrosión, se prepararon muestras de acero al carbón, aplicando sobre ellas una capa de pintura con pincel fino. Las muestras se sumergieron en una solución de sulfato de sodio 1M conteniendo 3% de cloruro de sodio v/p.

En la Tabla 5 se presentan los valores calculados para preparar las mezclas de pintura-sistema inteligente utilizadas en la evaluación electroquímica de la pintura conteniendo caolinita dopada con inhibidor.

Porcentaje en solidos	Caolinita + inhibidor (g)	Caolinita (g) 86.8%	Inhibidor (g) 13.2%	ppm
2.5	0.0125	0.0109	0.0017	1.7
5	0.025	0.0217	0.0033	3.3
7.5	0.0375	0.0325	0.0049	4.9
10	0.05	0.0434	0.0066	6.6

Tabla 5. Parámetros para realizar las pruebas de Polarización

Se realizaron curvas de polarización (Figura 11) y de acuerdo con los resultados de las diferentes concentraciones en partes por millón (ppm) del lansoprazol, se obtuvieron los parámetros electroquímicos de la Tabla 6, y se observa que para 1.7 ppm se encuentra la menor velocidad de corrosión que es de 0.131 mA/cm² y la mayor velocidad de 0.41 mA/cm² en 3.3 ppm.

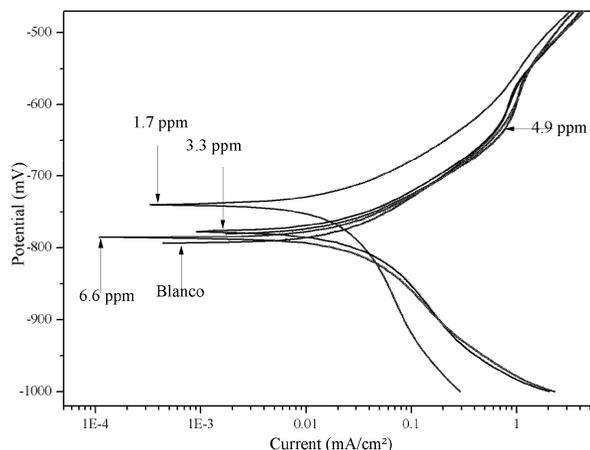


Figura 11. Curvas de polarización de acuerdo al porcentaje de ganancia máxima del inhibidor en la caolinita dopada en acero 1018 en solución simulada como atmosférica

La velocidad de corrosión i_{corr} fue calculada con:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

donde la constante de Tafel $B = 26.053$ y R_p es la resistencia a la polarización

Concentración de Inhibidor (ppm)		Ba (mV)	Bc (mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	E _{corr} (mV)	LPR (ohm/cm ²)
Blanco		120	120	0.50	-820	17.27
Lansoprazol	1.7	120	120	0.13	-737	19.94
	3.3	120	120	0.41	-780	18.48
	4.9	120	120	0.37	-783	18.92
	6.6	120	120	0.32	-785	19.6

Tabla 6. Parámetros de curvas de polarización del inhibidor en la caolinita dopada en acero 1018 en solución simulada como atmosférica

El recubrimiento compuesto de 2.5% de caolinita dopada con 1.7 ppm de lansoprazol se utilizó para realizar pruebas de Impedancia (EIS) y Ruido electroquímico (RE) en función del tiempo, durante 28 días de inmersión. Los resultados para impedancia se presentan en modo de diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase (θ), respectivamente ver Figura 12. El diagrama de Nyquist presenta un cambio en el diámetro del semicírculo, que se refleja en el diagrama de Bode, el cual presenta variación en los valores de impedancia total. El máximo observado de las curvas en el diagrama del ángulo de fase se ve desplazado hacia valores menores de frecuencia. A medida que pasa el tiempo de inmersión, la impedancia del sistema disminuye debido a la degradación de la acción protectora de la pintura como barrera, promoviendo con esto la posible actividad del inhibidor. Se puede observar que para 14 y 28 días, la impedancia del sistema se incrementa, debido posiblemente a la acción del inhibidor.

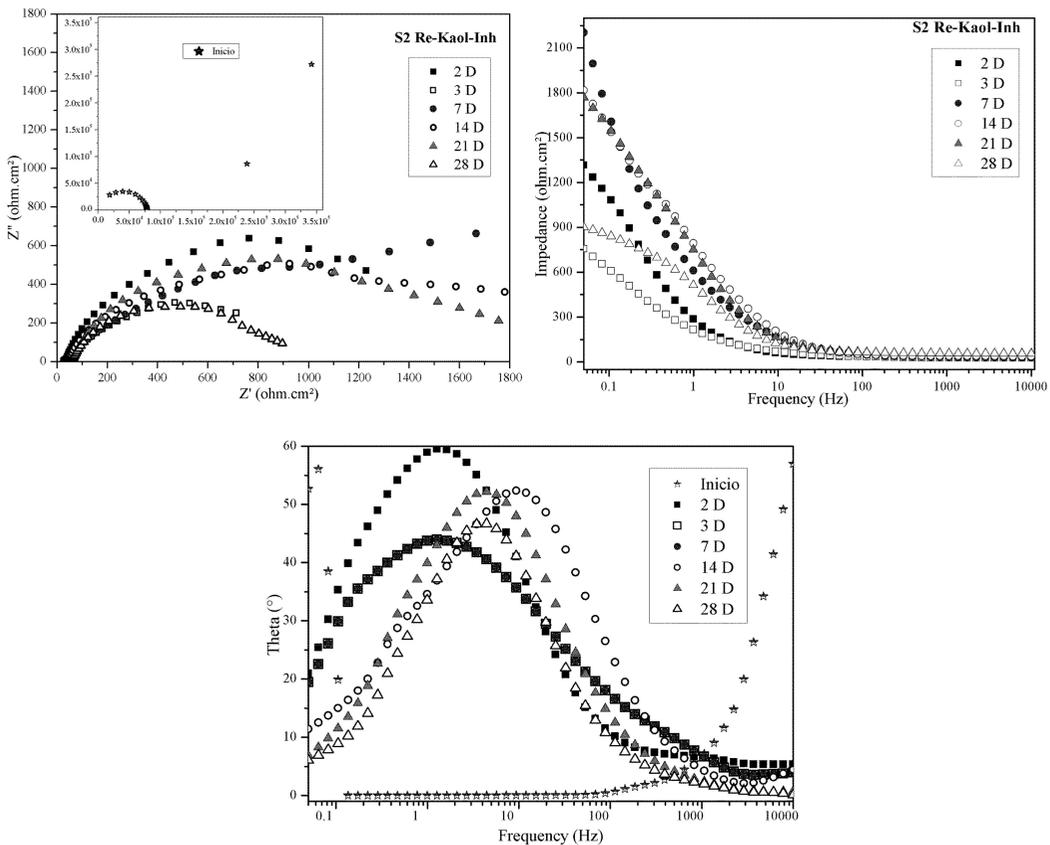


Figura 12. Evaluación electroquímica del recubrimiento compuesto de 2.5% de caolinita dopada con lansoprazol para el acero 1018

La Figura 13 presenta el potencial de corrosión y resistencia de ruido en función del tiempo para el acero 1018. Puede observarse un potencial mucho más noble por la presencia del sistema inteligente de protección contra la corrosión. Esto se corrobora con los valores de resistencia de ruido en función del tiempo de inmersión para el acero 1018, donde se observa un valor estable para la muestra con inhibidor por arriba de 10000 ohms.cm².

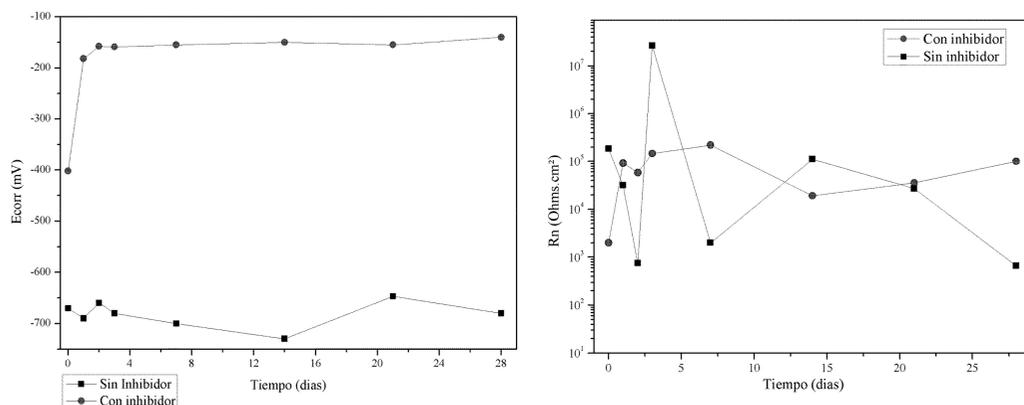


Figura 13. Potencial de corrosión y resistencia en ruido electroquímico en función del tiempo para el acero 1018 sin partículas y con 2.5% de caolinita conteniendo 1.7 ppm de Lansoprazol (inhibidor)

3. Investigaciones Futuras

Estos recubrimientos requieren pruebas en cámara de niebla y en exposición en ambiente natural para determinar su comportamiento como sistema inteligente de protección contra la corrosión.

4. Conclusiones

Los resultados presentados confirman la posibilidad de utilizar cerámicos de reciclaje como sistemas inteligentes de protección contra la corrosión, dando un valor agregado al sistema haciéndolo más amigable con el ambiente.

Agradecimientos

Al CONACYT y al PRODEP por financiar estos estudios.

Referencias

- Astruc, A., Joliff, E., & Chailan, J. (2009). Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings. *Progress in Organic Coating*, 65(1), 158-168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.11.003>
- Bastos, A., Ferreira, M., & Simões, A. (2006). Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. *Corrosion Science*, 48(6), 1500-1512. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.021>
- Bethencourt, M., Botana, F., Calvino, J., & Marcos, M. (1998). Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys. *Corrosion Science*, 11(1), 1803. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00077-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00077-8)
- Broussard, G., Bramantit, O., & Marchese, F. (1997). Occupational risk and toxicology evaluations of industrial water conditioning. *Occup. Med*, 47(6), 337-340. <http://dx.doi.org/10.1093/occmed/47.6.337>
- Cabedo, L., Gimenez, E., & Lagaron, J. (2004). Development of EVOH-kaolinite nanocomposites. *Polymer*, 45(15), 5233-5238. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.05.018>
- Chenga, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., & Frost, R. (2012). The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. *Thermochimica Acta*, 545(10), 1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005>
- Éva, M., Kristóf, J., Horváth, E., & Vágvölgyi, V. (2013). Mechanochemical intercalation of low reactivity kaolinite. *Applied Clay Science*, 13(42), 24-31.
- Gökhan, G. (2011). Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 53(12), 3873-3898. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.006>
- Moretti, G. (2004). Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid. *Corrosion Science*, 46(2), 387-403. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00150-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00150-1)
- Pinnavaia, T., & Beal, G. (2009). *Polimer-Clay nanocomposite*. Wiley, New York 2000, p. 17.
- Raja, P., & Sethuraman, M. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review. *Materials Letter*, 62(1), 113-116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>
- Rissa, K., Lepistö, T., & Yrjölä. (2006). Effect of kaolin content on structure and functional properties of water-based coatings. *Progress in Organic Coatings*, 56(2), 137-141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.009>
- Samiento-Bustos, E., González-Rodríguez, J., Uruchurtu-Chavarín, J., Dominguez-Patiño, G., & Salinas-Bravo, V. (2008). Effect of inorganic inhibitors on the corrosion behavior of 1018 carbon steel in the LiBr + ethylene glycol + H₂O mixture. *Corrosion Science*, 50(8), 2296-2303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.014>
- Vaszilcsin, N., Ordodi, V., & Borza, A. (2012). Corrosion inhibitors from expired drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 432(1-2), 241-244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.04.015>

Zeng, Y.J.; Ye, Z.Z.; Xu, W.Z.; Liu, B.; Che, Y.; Zhu, L.P.; Zhao, B.H, (2007). Study on the Hall-effect and photoluminescence of N-doped p-type ZnO thin films. *Materials Letters*, 61(1), 41-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.04.001>

Zhang, X., Sun, N., Wu, B., Lu, Y., & Guan, T. (2008). Physical characterization of lansoprazole/PVP solid dispersion prepared by fluid-bed coating technique. *Powder Technology*, 182(3), 480-485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2007.07.011>