

Arcillas activadas para el blanqueamiento del aceite de palma y remoción del colorante azul índigo carmín del agua¹

Diego F. Montaña², Milton Rosero³, Ricardo Torres Palma⁴

Resumen

Introducción. El uso de las arcillas activadas mediante modificación química para la adsorción y remoción de analitos en diferentes matrices ha abierto una gran ventana en la investigación de las potencialidades que tienen estas en campos diferentes a los que se ya se han estudiado, debido a su excelente capacidad de intercambio catiónico y sus grandes propiedades fisicoquímicas. En este trabajo se estudia la aplicación de las arcillas naturales tipo montmorillonitas sódicas (Mt-Na) activadas mediante agentes funcionalizantes específicos. **Objetivo.** Activar una arcilla tipo Mt-Na y emplearla en el proceso de blanqueamiento de aceite de palma crudo, y para la remoción del colorante índigo carmín usado en la industria textil. **Materiales y métodos.** La arcilla fue provista por la compañía Bentominercol S.A.S. (Líbano-Tolima). El aceite crudo de palma fue adquirido en la planta

palmicultora Oleodavila en la región de Tumaco (Nariño). Los reactivos químicos usados son de grado analítico. La arcilla modificada fue caracterizada mediante rayos X, análisis térmico TGA, y espectroscopia de infrarrojo FTIR. **Resultados.** Se logró el blanqueamiento del aceite de palma crudo, obteniéndose una capacidad de blanqueamiento CB del 96 %. También fue usada en la adsorción del colorante índigo carmín en una matriz de agua preparada contaminada con dicho colorante, en donde se logró la remoción de hasta el 97 % de dicho colorante en agua. **Conclusiones.** Las arcillas tipo montmorillonita son un material de fácil modificación o funcionalización estructural, lo que permite la obtención de nuevos materiales de aplicación técnica e industrial según los resultados aquí obtenidos.

Palabras clave: arcillas, montmorillonita, adsorción, blanqueamiento, aceite de palma.

1 Artículo original derivado del proyecto financiado por la Corporación Universitaria Americana (febrero-agosto de 2019), la Universidad de Caldas de Manizales y la colaboración del grupo de investigación de polímeros LIPOL de la Universidad de Antioquia. Grupo de Investigación Aglaia.

2 Facultad de Ingeniería, Corporación Universitaria Americana, Medellín Colombia, doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Zaragoza, España, código Orcid 0000-0001-5282-7796. Departamento de Química.

3 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Caldas de Manizales, doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Zaragoza, código Orcid 0000-0001-6309-2510. Instituto de Química.

4 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Antioquia, doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Antioquia, código Orcid 0000-0003-4583-9849.

Corresponding author: e-mail address: dmontano@americana.edu.co; phone: +57(4)-4445004 Fax: +57(4)-2330120
Recibido: 20/10/2018 Aceptado: 30/08/2019

Activated clays for the bleaching of palm oil and the removal of indigo carmin blue dye from water

Abstract

Introduction. The use of clays activated by chemical modification for the adsorption and removal of analytes in different matrices has opened a great window in the investigation of their potentialities in different fields from those that have already been studied, due to their excellent capacity of cation exchange and their great physicochemical properties. In this work the application of natural montmorillonite type clays (Mt-Na) activated by specific functionalizing agents is studied. **Objective.** Activate a Mt-Na type clay and use it in the bleaching process of crude palm oil, and for the removal of the indigo carmine dye used in the textile industry. **Materials and methods.** The clay was provided by the company Bentominercol S.A.S. (Libano-Tolima). Crude palm oil was purchased from the Oleodavila palm plant in the Tumaco region (Nariño). The chemical reagents used are of analytical grade. The modified clay was characterized by X-rays, TGA thermal analysis, and FTIR infrared spectroscopy. **Results.** The bleaching of crude palm oil was achieved, obtaining a CB bleaching capacity of 96%. It was also used in the adsorption of the indigo carmine dye in a prepared water matrix contaminated with said dye, where the removal of up to 97% of said dye in water was achieved. **Conclusions.** Montmorillonite clays are a material that is easily modified or structurally functionalized, which allows obtaining new materials for technical and industrial application according to the results obtained in this study.

Keywords: clays, montmorillonite, adsorption, bleaching, palm oil.

Argilas ativadas para o branqueamento do óleo de palma e remoção do corante azul índigo carmín da água

Resumo

O uso das argilas ativadas pela modificação química para a adsorção e remoção dos analitos em diferentes matrizes abriu uma grande janela na pesquisa das potencialidades que tem estas nos campos diferentes daqueles já estudados, devido à sua excelente capacidade de troca catiônica e suas grandes propriedades físico-químicas. Neste trabalho se estuda a aplicação das argilas naturais tipo montmorilonita sódica (Mt-Na) ativadas mediante agentes funcionais específicos. **Objetivo.** Ativar uma argila tipo Mt-Na e usa-la no processo de branqueamento de óleo de palma cru, e para a remoção da corante carmin de índigo usado na indústria têxtil. **Materiais e métodos.** A argila foi fornecida pela companhia Bentominercol S.A.S. (Libano-Tolima) O óleo cru de palma foi fornecido na empresa de palma Oleodavila na região de Tumaco (Nariño). Os reativos químicos usados são de grado analítico. A argila modificada foi caracterizada pelos raios X, análise térmico TGA, e espectroscopia de infravermelho FTIR. **Resultados.** Conseguiu-se o branqueamento do óleo de palma cru, se obtendo uma capacidade de branqueamento CB do 96%. Também foi usada na adsorção da corante carmin de índigo em uma matriz de água preparada contaminada com dito corante, onde conseguiu-se a remoção de até o 97% de dito colorante na água. **Conclusões.** As argilas tipo montmorilonita são um material de fácil modificação ou de funcional estruturação, o que permite a obtenção de novos materiais de aplicação técnica e industrial segundo os resultados aqui obtidos.

Palavras chave: argila, montmorilonita, adsorção, branqueamento, óleo de palma.

Introducción

Las arcillas tipo montmorillonita (Mt) son materiales laminares denominados filosilicatos pertenecientes a la familia de las esmectitas debido a su composición principalmente de silicio y oxígeno, estas están formadas por estructuras laminares de silicatos con dos hojas de tetraedros conteniendo una octaedral (TOT), (Wu, 2015; Ahn, 2016; Cottet, 2014), tienen gran abundancia en yacimientos naturales y poseen gran importancia en la industria cerámica, de pintura y de la construcción. (Chalasan, 2013; Sanabria, 2008). Adicionalmente nuevas aplicaciones muy significativas están siendo buscadas para este material (Jo, 2016; Mariño-Repizo, 2015; Carriazo, 2008), como en el área de la química analítica, como material adsorbente en la técnica de micro-extracción por membrana hueca empacada.

Estos materiales poseen en sus planos interlaminares cationes metálicos que compensan la carga parcialmente negativa que tienen los grupos silicato, estos cationes pueden ser intercambiados por cationes más compatibles como los líquidos iónicos, (Aftafa, 2014; Ahn, 2016; Mariño-Repizo, 2015), y de esta manera funcionalizar dicho material, que presenta características que lo hacen muy atractivo debido a su bajo costo y bajo impacto ambiental convirtiéndose en un eco-sorbente de características muy particulares (Takahashi, 2012; Wu, 2014; Reinert, 2012; Selvam, 2012).

El material modificado o adsorbente puede ser utilizado para la retención de agentes altamente contaminantes de aguas residuales industriales, por ejemplo, aquellas provenientes de la industria textil. (Mariño-Repizo, 2015; Montaña, 2017; Aftafa, 2014; Li, 2014; Kim, 2013; Mahmoudian, 2012; Shirini, 2015; Kim, 2012; Ranu, 2005).

También se pudo probar el material en el proceso de blanqueamiento de aceites comestibles de palma, para la remoción de agentes coloreados que no le dan buen aspecto al aceite y por tanto es rechazado a nivel comercial. Dicho proceso también mejora propiedades como el color, olor y sabor en el aceite procesado.

Materiales y métodos

La arcilla tipo bentonita natural proveniente del depósito del Líbano–Tolima fue provista por la compañía Bentominercol S.A.S. (Tolima). El aceite crudo de palma usado en este estudio fue comprado directamente en una planta palmicultora en la región de Tumaco (Nariño). Todos los reactivos químicos usados fueron de grado analítico.

Pretratamiento de la arcilla bentonita

Todas las muestras de arcilla tipo bentonita fueron secadas a 105 ° C por cuatro horas en un horno de secado y luego fueron molidas usando un mortero de porcelana para pasar a través de un tamiz de malla 50. Estas muestras fueron preparadas para el análisis químico, pruebas fisicoquímicas, caracterización y activación ácida.

Análisis de la arcilla bentonita

La caracterización de las muestras fue realizada en un difractómetro de rayos X con radiación de Cu K α ($\lambda = 0.1542$ nm) operado a 30 kV y 15 mA.

Las lecturas del análisis termogravimétrico (TGA) fueron conducidas en un TGAQ500 V6.7

Build 203 en el rango de temperatura de 20–800 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C. min⁻¹. El análisis de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un equipo Nicolet IS5 Thermo Scientific entre 500–4000 cm⁻¹ en modo transmitancia. Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se hicieron en un FEI Quanta 250 microscope (OR, USA).

Preparación y análisis de la activación ácida de la arcilla bentonita

La activación ácida de las arcillas tipo bentonita fue preparada (a partir de la arcilla tipo bentonita natural de arriba) con ácido sulfúrico de 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 40 % y 45 % (en masa) con agitación por 4 horas. La temperatura de la reacción fue controlada a 96–98 °C en un baño maría y la relación de arcilla tipo bentonita con la solución de ácido sulfúrico fue 1:2 (en masa).

La suspensión de arcilla tipo bentonita activada así obtenida fue lavada repetidamente con agua destilada hasta que el pH del sobrenadante alcanzará 4-5.

La arcilla filtrada fue secada a 105 °C hasta que el contenido de humedad fuera menos del 8 % de su peso. La arcilla tipo bentonita activada con ácido secada se guardó en desecador que contiene silica gel para futuros estudios de blanqueamiento de aceite de palma. Las características estructurales de dos (2) lotes diferentes de arcillas activadas vía ácido fueron estudiadas mediante patrón de DRX, FTIR, TGA y SEM.

Preparación y funcionalización de la arcilla con líquidos iónicos

La funcionalización de la arcilla tipo bentonita se realizó mediante el tratamiento

de la arcilla con líquidos iónicos derivados del imidazol en solución alcohólica con agitación constante por 1 hora. Se tomaron 5 gramos de arcilla por 15 gramos de líquido iónico para asegurar la total funcionalización (relación 1:3). Después de este tiempo, se filtra la arcilla, se lava tres veces con alcohol para eliminar líquido iónico superficial, y se seca a 110 °C por 24 horas

Dicha funcionalización se realizó con tres líquidos iónicos diferentes derivados del Hexadecil metilimidazol, variando el contraión, OH⁻, BF₄⁻, y Br⁻ para ver su efecto en la intercalación en los planos interlaminares de la arcilla, ya que todos tiene la misma longitud de la cadena alquílica, y así evaluar su capacidad adsorbente, respectivamente los líquidos iónicos son [Hexamim][OH], [Hexamim][BF₄] y [Hexamim][Br].

Blanqueamiento de aceite crudo de palma

El blanqueamiento al vacío se consiguió en un rota- evaporador el cual fue conectado a una bomba de vacío con 8.0–8.5 kPa. El fondo plano del matraz del rota- evaporador de 250 mL, con 50 g desgomados de aceite de palma en el interior, fueron evacuados hasta 8.0–8.5 kPa y precalentados hasta 65–70 °C, con agitación a 240 rpm. Después que la arcilla fuese adicionada [3 % (en masa) respecto del aceite de palma], el matraz fue evacuado una vez más y calentado luego hasta la temperatura de reacción (96–98 °C) con agitación de 240 rpm, manteniendo por 25 minutos a esta temperatura. Finalmente, la suspensión aceite/arcilla fue transferida a un matraz del equipo de filtración equipado con doble hoja de papel filtro y filtrada por succión de vacío. En la figura 1 se observa el resultado del proceso de blanqueamiento del aceite de palma natural y los resultados son verdaderamente muy reveladores de la efectividad de la arcilla activada.



Figura 1. Resultado del proceso de blanqueamiento del aceite de palma mediante la utilización de la arcilla activada.

Análisis del desempeño del blanqueamiento del aceite de palma

El blanqueamiento de aceites por adsorción remueve algunos pigmentos. Se sabe bien que los carotenoides son el color de pigmento rojo amarillo predominante y el color verde es causado principalmente por la clorofila en aceites vegetales. En este sentido, la longitud de onda a la máxima absorbancia y los valores de absorbancia de la clorofila y carotenos fueron obtenidos con un espectrofotómetro UV-VIS (Cintra20, GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Australia). La capacidad de blanqueamiento (CB) fue evaluada por monitoreo de la absorbancia a cada longitud de onda máxima, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$CB = \frac{A_{\lambda}^{\circ}(\text{aceite desgomado}) - A_{\lambda}^{\circ}(\text{aceite blanqueado})}{A_{\lambda}^{\circ}(\text{aceite desgomado})}$$

Donde $A_{\lambda}A_{\lambda}$ es la densidad óptica a la longitud de onda λ

pH del aceite de palma

Se midió el potencial de la actividad de hidrogeno pH tanto en la muestra de aceite blanqueado y aceite desgomado con potenciometría usando electrodo de vidrio a una solución del 10 % en isoctano de cada uno de los aceites testeados.

Remoción del colorante aniónico índigo carmín en una muestra de agua utilizando la arcilla modificada.

Se empaquetó una jeringa de 5 cm con la arcilla modificada, y a través de ella se hicieron pasar 5 ml de una solución de agua contaminada con el colorante azul índigo carmín (5 ppm), y los resultados son excelentes, pero mucho mejor con la modificada con [Hexamin][BF₄], la cual logra retener hasta un 97% del agente contaminante en un tiempo de 20 minutos, tal como se muestra en la figura 2.

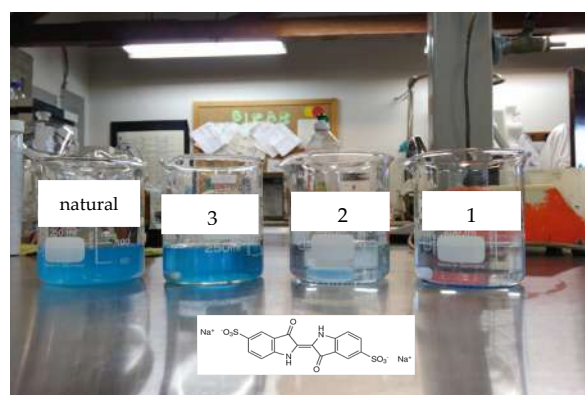


Figura 2. Resultados de adsorción del colorante índigo carmín mediante la arcilla modificada con líquidos iónicos (natural, arcilla modificada 1 ([Hexamim][BF₄], arcilla modificada 2 ([Hexamim][Br]), arcilla modificada 3 ([Hexamim][OH]).

En la anterior figura se observa cómo el agua está contaminada al principio en el primer vaso con la muestra, en donde la arcilla sin

funcionalizar no logra adsorber el colorante contaminante. Mientras que en el recipiente 1 se observa con claridad cómo el agua ha logrado salir casi limpia sin contaminante.

Cuantitativamente estos resultados se observan en la figura 3, en donde se utilizó la técnica de absorción química para determinar la concentración de colorante en cada caso.

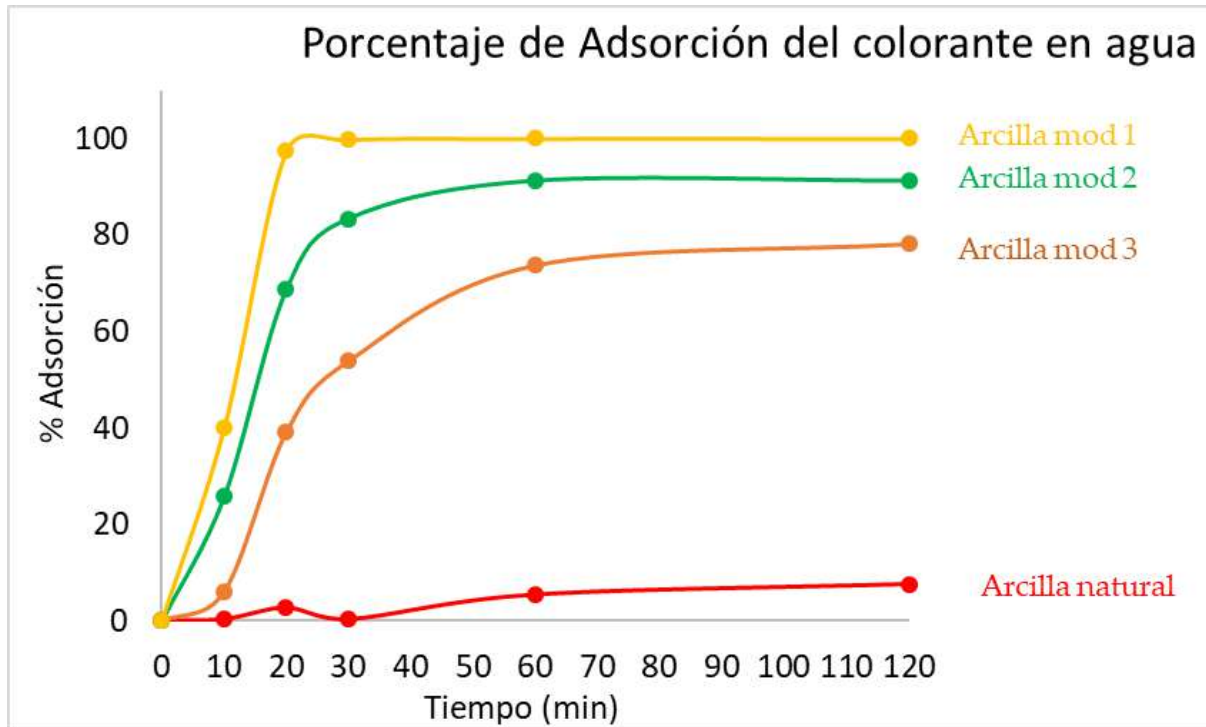


Figura 3. Porcentaje de adsorción del colorante contaminante en agua: resultados comparativos de tres arcillas modificadas con respecto a la arcilla natural sin modificar.

Resultados

Análisis de la arcilla tipo bentonita natural

La caracterización de la arcilla tipo bentonita natural se realizó por DRX, indicando que la muestra consiste predominantemente de montmorillonita, cantidades substanciales de cuarzo e impurezas de feldespato, además de cantidades menores de illita, kaolinita y yeso.

Las propiedades térmicas (TGA) de la arcilla tipo bentonita natural mostraron que la muestra a 180 ° C pierde el 5.2 % de peso y a 580 ° C se incrementa en un 3,9 % adicional,

como consecuencia de la pérdida de diferentes tipos de aguas (moléculas de agua adsorbidas y enlaces químicos de grupos OH-) en la arcilla tipo bentonita natural.

La coincidencia de espectros FTIR (figura 4) entre la arcilla tipo bentonita natural y el patrón Sigma Aldrich demuestran que el contenido de la arcilla tipo bentonita es primordialmente montmorillonita, además se aprecian seis bandas que corresponden a: 3614 y 3418 cm⁻¹ (extensión OH y de hidratación); 1641 cm⁻¹ (flexión OH y de hidratación); 1051 cm⁻¹ (extensión en el plano Si-OH); 542 cm⁻¹ (flexión Si-O) y 460 cm⁻¹ (flexión Al-OH).

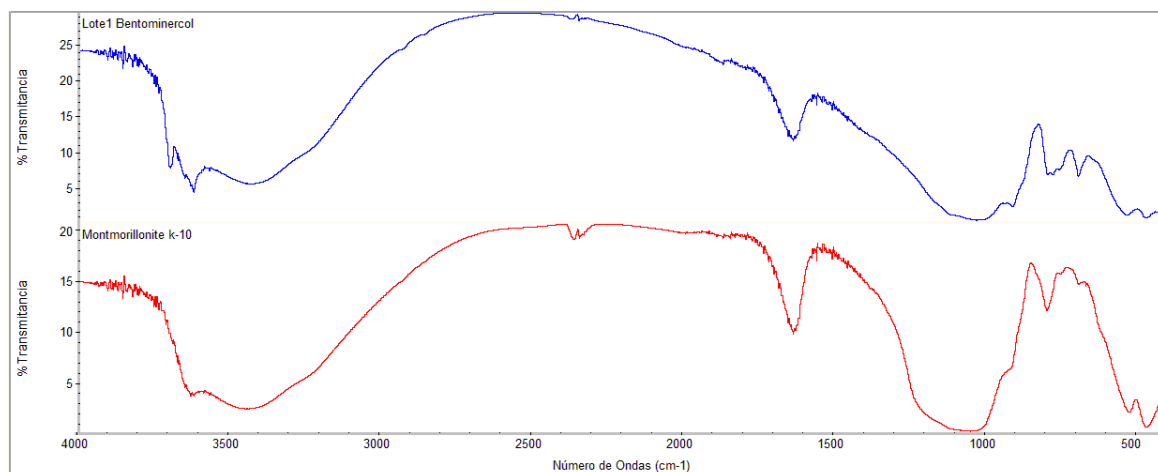


Figura 4. Espectros FTIR de la arcilla tipo bentonita natural y la motmorillonita patrón Sigma Aldrich K10.

Análisis del desempeño del blanqueamiento de aceite

Los análisis de espectroscopia de ultravioleta se hicieron a una longitud de onda de $\lambda = 450 \text{ nm}$ (para β -carotenos) en dos diluciones de aceite de palma antes y después del blanqueamiento tomando 0,19 g de aceite de palma y disolviendo en 2 mL de isooctano (dilución a) y en una dilución de esta, midiendo 1,5 mL de muestra de la dilución a y diluyendo con 2,5 mL de isooctano (dilución b), tal como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Valores de absorbancia y capacidad de blanqueamiento (CB %) para dos diluciones del aceite antes y después del blanqueamiento.

	Dilución a	Dilución b
Blanco	0,000	0,000
Aceite blanqueado (pH = 3.77)	0,096	0,038
Aceite desgomado (pH = 3.47)	2,720	1,415
CB (%)	96	97

Conclusiones

Las arcillas tipo Montmorillonita son un material que permite su fácil modificación o

funcionalización para la obtención de nuevos materiales de aplicación técnica e industrial según los resultados aquí obtenidos.

La nueva arcilla tipo bentonita de la mina el Líbano-Tolima fue caracterizada y activada para destinarla al blanqueamiento exitoso de aceite crudo de palma tal como se muestra en la Figura 1 con una capacidad de blanqueamiento CB superior al 96 %. Este procedimiento abre una gran posibilidad para la obtención de nuevos materiales con aplicación industrial y a gran escala que podría llegar a ser comercializado.

Por otro lado, según los resultados para la retención del colorante índigo carmín (colorante aniónico) mediante la utilización de la arcilla modificada con líquidos iónicos nos da un precedente importante para la obtención de nuevos materiales adsorbentes ya que según los resultados dicho material modificado es capaz de retener el 97 % del colorante en agua, en un tiempo de 20 minutos, en el caso de la arcilla modificada con [Hexamin][BF₄] lo que posibilita a este material para la remoción de agentes altamente contaminantes en aguas de procesos industriales.

Aunque los tres nuevos materiales funcionan para la remoción del colorante azul índigo

carmín tal como lo muestran los resultados en la Gráfica 1, el que mejor funciona es el [Hexamim][BF₄], seguido del [Hexamim][Br] y luego [Hexamim][OH], lo cual se puede explicar por el tipo de interacciones que se pueden generar entre el agente funcionalizante y la molécula atrapada por el adsorbente, lo que permite modular la capacidad de adsorción conociendo el tipo de interacciones que se favorecen. Este resultado permitiría reutilizar el agua en los procesos una vez se ha logrado la adsorción de los contaminantes, lo cual sería un aporte a la preservación y ahorro de un recurso tan importante como lo es el agua.

Referencias

- Ahn, S., Lee, S., Lee, J. & Kim, B. (2016). Accurate determination of ochratoxin A in Korean fermented soybean paste by isotope dilution-liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Chem.*, 190, 368–373.
- Aftafa, C., Okçu, F., Evrim, E., Turkmen, H., Kapdan, I. & Nil, F. (2014). Ionic liquid intercalated clay sorbents for micro solid phase extraction of steroid hormones from water samples with analysis by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1361, 43–52.
- Carriazo, J., Molina, R. & Moreno, S. (2008). A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Applied Catalysis a General*, 334 (1–2), 168–172.
- Chalasanani, R., Gupta, A. & Vasudevan, S. (2013). Engineering new layered solids from exfoliated inorganics: a periodically alternating hydrocalcite - montmorillonite layered hybrid. *Scientific Reports*, 3, 3498.
- Cottet, L., Almeida, C., Naidek, N., Viante, M., Lopes, M. & Debacher, N. (2014). Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*, 95, 25–31.
- Jo, E., Mun, H., Kim, S., Shim, W. & Kim, M. (2016). Detection of ochratoxin A (OTA) in coffee using chemiluminescence resonance energy transfer (CRET) aptasensor. *Food Chem*, 194, 1102–1107.
- Kim, M., Kim, D., Bineesh, K., Kim, D., Selvaraj, M. & Park, D. (2013). Catalytic performance of montmorillonite clay ion-exchanged with ionic liquids in the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether. *Catalysis Today*, 200 (1), 24–29.
- Kim, D., Kim, D., Kim, M. & Park, D. (2012). Microwave assisted synthesis of allyl glycidyl carbonate by using ionic liquid immobilized onto montmorillonite clay. *Catalysis Today*, 185, (1), 217–223.
- Li, Z., Jiang, W., Chang, P., Guocheng, L. & Xu, S. (2014). Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal. *Journal of Hazardous Materials*, 270, 169–175.
- Mahmoudian, S., Wahit, M., Ismail, A. & Yussuf, A. (2012). Preparation of regenerated

- cellulose/montmorillonite nanocomposite films via ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, 88 (4), 1251–1257.
- Mariño-Repizo, L., Kero, F., Vandell, V., Senior, A., Sanz-Ferramola, M., Cerutti, S. & Raba, J. (2015). A novel solid phase extraction--ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the quantification of ochratoxin A in red wines. *Food Chem*, 172, 663–668.
- Montaño, D., Fiscal-Ladino, J., Obando-Ceballos, M., Rosero-Moreano, M., Cardona, W., Giraldo, L. & Richter, P. (2017). Ionic liquids intercalated in montmorillonite as the sorptive phase for the extraction of low-polarity organic compounds from water by rotating-disk sorptive extraction. *Analytica Chimica Acta*, 953, 23–31.
- Ranu, B. & Banerjee, S. (2005). Ionic liquid as catalyst and reaction medium. The dramatic influence of a task-specific ionic liquid, [bmIm] OH, in Michael addition of active methylene compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles. *Organic Letters*, 7 (14), 3049–3052.
- Reinert, L., Batouche, K., Lévêque, J., Muller, F., Bény, J., Kebabi, B. & Duclaux, L. (2012). Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: characterisation and thermodynamic calculations. *Chemical Engineering Journal*, 209, 13–19.
- Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R. & Moreno, S. (2008). Synthesis of pillared bentonite starting from the Al–Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. *Catalysis Today*, 133–135, 530–533.
- Selvam, T., Machoke, A. & Schwieger, W. (2012). Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials - A topical review. *Applied Catalysis A: General*, 445–446, 92–101.
- Shirini, F., Seddighi, M., Mazloumi, M., Makhsous, M. & Abedini, M. (2015). One-pot synthesis of 4,4-(arylmethylene)-bis-(3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5-ols) catalyzed by Brønsted acidic ionic liquid supported on nanoporous Na⁺-montmorillonite. *Journal of Molecular Liquids*, 208, 291–297.
- Takahashi, C., Shirai, T. & Fuji, M. (2012). Study on intercalation of ionic liquid into montmorillonite and its property evaluation. *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2–3), 681–686.
- Wu, L., Liao, L. & Guocheng, L. (2015). Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 1–7.
- Wu, L., Liao, L., Guocheng, L., Faxiang, Q. & Zhaohui, L. (2014). Microstructure and process of intercalation of imidazolium ionic liquids into montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, 236, 306–313.