

Producción de biodiesel por cavitación hidrodinámica

LIZARDI, Arturo*†, LÓPEZ, Raymundo, TERRES, Hilario y RESENDIZ, Omar’.

*Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco
‘Universidad Autónoma Chapingo*

Recibido Octubre 4, 2016; Aceptado Noviembre 3, 2016

Resumen

En este trabajo se presenta la construcción y evaluación de un equipo para la obtención de biodiesel a través del método de cavitación hidrodinámica. Para ello se construyó un banco de pruebas que consta de: una bomba centrífuga con motor eléctrico de 1 HP y 2 HP (provisto de un variador de voltaje), un reactor de acero inoxidable SA 240-316 de 5.3 dm³, una placa de orificio con barrenos de 5 y 2.5 mm de diámetro, dos manómetros de 0-30 psig, una válvula de globo de 25.4 mm diámetro y un termopar tipo K. Se evaluaron tres tipos de aceite: canola, girasol y soya; a los cuales se les agregó Alcohol Etilico Absoluto (CH₃OH) e Hidróxido de Sodio (NaOH) como catalizador. El tiempo del proceso para la obtención del biodiesel fue de 15 minutos. Las pruebas de pH, densidad y viscosidad aplicadas al biodiesel resultaron satisfactorias pues cumplieron con las especificaciones de control de calidad y con las normas europea EN-14214 y americana ASTM D6751. Finalmente los resultados muestran que las bombas centrífugas y las placas de orificio empleadas presentan cualidades semejantes para producir el biodiesel.

Biodiesel, cavitación hidrodinámica

Citación: LIZARDI, Arturo, LÓPEZ, Raymundo, TERRES, Hilario y RESENDIZ, Omar. Producción de biodiesel por cavitación hidrodinámica. Revista de Sistemas Experimentales 2016, 3-9: 16-23

Abstract

In this work the construction and evaluation of an equipment for obtaining biodiesel through the method of hydrodynamic cavitation is presented. The built prototype is integrated by: a centrifugal pump with an electric motor of 1 HP and 2 HP (fed with a voltage regulator), a stainless steel reactor SA 240-316 with a volume of 5.3 dm³, an orifice plate with hole of 5 and 2.5 mm diameter, two pressure gauges of 0-30 psig, a globe valve of 25.4 mm diameter and a thermocouple type K. Three types of oil were evaluated: canola, sunflower and soybeans. They were mixed with Absolute Ethyl alcohol (CH₃OH) and sodium hydroxide (NaOH) as a catalyst. The process time for obtaining biodiesel was 15 minutes. Testing pH, density and viscosity of biodiesel were satisfactory and complied with the quality control specifications and with European (EN-14214) and American (ASTM D6751) standards. Finally, the results show that the centrifugal pump and orifice plates have similar qualities to produce biodiesel.

Biodiesel, hydrodynamic cavitation

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: arlr@correo.azc.uam.mx)

†Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Los hidrocarburos han sido pieza fundamental en el desarrollo tecnológico del último siglo, la capacidad energética de éstos desplazó rápidamente el empleo de otras fuentes (humanas, animales, provenientes del agua, etc.). Recientemente, el agotamiento de los combustibles fósiles y el aumento de la conciencia ecológica han hecho que la gente comience a buscar combustibles alternativos hechos a partir de fuentes renovables [1, 2]. El biodiesel es un ejemplo de ello, pues es un combustible líquido no contaminante y biodegradable, que se puede utilizar en el sector del transporte urbano, minero, agrícola y marino, así como en calderas de calefacción, incorporándolo directamente o mezclándolo con gasóleo. El biodiesel, en comparación al diésel, disminuye las emisiones de óxidos de azufre, de monóxido de carbono, y reduce los problemas de calentamiento global, además, el biodiesel no es tóxico.

El biodiesel se prepara usualmente por transesterificación de triacilglicéridos con metanol o etanol, ácidos grasos de ésteres metílicos (FAMES) y glicerol [3]. Las materias primas del biodiesel son aceites alimenticios vegetales incluyendo aceite de soja, aceite de colza y aceite de palma [4]. En México la producción de biodiesel ha comenzado de manera discreta y quizá un poco tardía, es por esto que se requiere investigar sobre las cualidades de este combustible y el impacto que puede tener no sólo en el aspecto ambiental, sino también en el económico y social, ya que el cultivo de especies oleaginosas en zonas estratégicas pueden brindar una nueva alternativa de ingreso a comunidades que actualmente carecen de producción agrícola importante.

Para eliminar la resistencia a la transferencia de masa entre el reactivo miscible del petróleo y el alcohol, acortando el período del proceso y con menor consumo de energía, se han propuesto varias tecnologías de intensificación, por ejemplo, la condición supercrítica, microondas, ultrasonido, la cavitación hidrodinámica, giro de disco [5] y tubulares [6]. Algunos de los inconvenientes del método convencional se pueden superar con la cavitación hidrodinámica. La cavitación hidrodinámica es un proceso de cambio de fase de líquido a vapor que ocurre siempre que la presión local es menor que la presión de vapor. Las burbujas de vapor que se forman se mueven con el líquido hasta llegar a una región de alta presión, donde colapsan en forma súbita. La sobrepresión, consecuencia de este fenómeno, se propaga en el seno del fluido provocando la condensación de la burbuja siguiente y el fenómeno se repite sucesivamente. La cavitación hidrodinámica puede ser producida haciendo pasar fluido a través de una constricción, por ejemplo, una válvula de estrangulamiento, una placa de orificio o un Venturi [7]. Cuando la presión local cae por debajo de la presión de vapor del líquido se crean cavidades [8] de alta intensidad de turbulencia a nivel micro, esto es muy eficaz para eliminar la resistencia de transferencia de masa durante la reacción [9]. La cavitación hidrodinámica ha sido utilizada ampliamente en el tratamiento de aguas residuales, pero sólo unos pocos trabajos se han realizado desde 2006 en la producción de biodiesel. En la literatura publicada hay un informe [10] que trata de los efectos de los parámetros operativos (relación molar y concentración del catalizador) respecto al rendimiento de la conversión del biodiesel, pero no incluye el tiempo, la temperatura y la reacción en el proceso de transesterificación.

Además, incluso cuando se ensayaron diferentes condiciones, no se informó sobre la evaluación de la calidad del producto final. En este trabajo se emplea una tecnología reciente para la producción de biodiesel que es por cavitación hidrodinámica. En el desarrollo del mismo se pretende demostrar que es una tecnología no muy complicada de llevar a cabo y que arroja resultados satisfactorios. La producción de biodiesel a partir del método de cavitación hidrodinámica puede ser una solución a corto plazo para que la producción y el consumo de biodiesel sea una opción más de energía renovable aplicada a algunos sectores de la sociedad.

Descripción del equipo

Para producir biodiesel por el método de cavitación hidrodinámica, se diseñó y construyó un banco de pruebas que consta de los siguientes elementos:

- Un reactor químico cilíndrico (R1), de 0.15 m de diámetro por 0.3 m de altura, con una capacidad aproximada de 5.3 dm^3 , fabricado en Acero Inoxidable SA 240-316.
- Una bomba centrífuga (P1), con un motor eléctrico Baldor de corriente continua de 745.69 W [1 Hp] de potencia, que gira a 1750 rpm, con voltaje de entrada dual 90 V.
- Una bomba centrífuga (P2), con un motor eléctrico Baldor de corriente continua de 1491.38 W [2 Hp] de potencia, que gira a 1750 rpm, con voltaje de entrada dual 180V.
- Dos variadores de voltaje de corriente directa Baldor (BC 140) con voltaje de entrada dual (115V o 230V), 50/60 Hz.
- Dos manómetros digitales de 30 Psi (206.840 kPa) con caja de acero inoxidable con interior de bronce marca ETSA (Ma1 y Ma2). °

Los manómetros cuentan con un mecanismo tipo rotativo en bronce, conexión inferior de 1/4" en latón con ventana de cristal estándar.

- Tubo de PVC de 25.4 mm [1"] de diámetro. Tiene la función de conectar la bomba centrífuga con el reactor. Mediante esa conexión se pone en circulación el fluido.
- Una válvula de globo de 25.4 mm [1"] de diámetro (VC). Tiene como función regular el paso del fluido o si es necesario también se puede variar su velocidad.
- Un poliducto flexible de 25.4 mm [1"] de diámetro. Éste cumple la función de conectar el reactor con la bomba centrífuga para poder cerrar el circuito del sistema y así poder circular el fluido.
- Dos placas de orificio con un diámetro en el barreno interior de 5 y 2.5 mm (OC). Tienen como objetivo aumentar la velocidad del fluido por medio de la reducción del diámetro.
- Un termopar tipo K (Chromel/Alumel) con un rango de temperatura de $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+1,372 \text{ }^\circ\text{C}$ con una sensibilidad $41 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.
- Como materia prima se preparó: 12 litros de aceite de Canola, 12 litros de aceite de Girasol, 12 litros de aceite de Soya, 3 litros de Alcohol Etílico Absoluto, 100 gramos de Hidróxido de Sodio.

El banco de pruebas se ensambla como se indica en el diagrama de la Figura 1. Una vez ensamblado el equipo, se procedieron a efectuar varias pruebas preliminares al hacer circular agua en el dispositivo, lo anterior con el fin de detectar alguna falla o fuga en el sistema. Se vertieron 5 litros de agua en el reactor de acero inoxidable y se colocó el termopar tipo K para medir la temperatura inicial y final del agua después de transcurrido el proceso. Al trabajar el equipo durante 20 minutos con la bomba de 1 HP y la placa de orificio con el barreno de 5 mm, se obtuvieron las presiones P_1 de 62.01 kPa y P_2 de 82.68 kPa, y se observó un aumento de temperatura de 16 a 25 °C. Al trabajar con la bomba de 2 HP, con el mismo tiempo y placa de orificio del caso anterior, las presiones obtenidas fueron P_1 de 77.86 kPa y P_2 de 98.53 kPa, y un incremento de temperatura 18 °C a 25°C. Cabe mencionar que la presión P_1 corresponde al manómetro colocado la salida de la bomba, la presión P_2 corresponde al manómetro colocado antes de la placa de orificio y la presión después de la placa de orificio es la atmosférica P_{atm} .

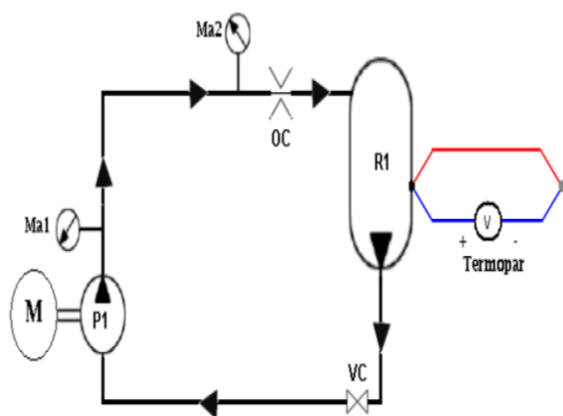


Figura 1 Diagrama de ensamble del dispositivo de pruebas

Símbolo	Descripción	
	Motor eléctrico.	M
	Bomba hidráulica.	P1
	Depósito hidráulico (Tanque de acero inoxidable).	R1
	Orificio calibrador (placa de orificio).	OC
	Manómetro 1 y 2.	Ma1 Ma2
	Válvula de cierre.	VC
	Termopar representado con los símbolos de polaridad.	Termopar

Figura 2 Símbolos gráficos de la Norma ISO 1219-1e ISO 1219-2

Desarrollo Experimental

La metodología empleada para realizar la experimentación fue la siguiente:

- Se introduce al reactor 1 litro de aceite de canola, 0.2 litros de Alcohol Etílico Absoluto (CH₃OH) y 3.55 gramos de Hidróxido de Sodio (NaOH). La mezcla de Alcohol Etílico Absoluto y el Hidróxido de Sodio, con las proporciones recomendadas, forman el metóxido de sodio.
- Se coloca en el equipo la placa de orificio de 5 mm de diámetro y la bomba centrífuga de 1 HP. Se acciona la bomba y se hace circular la mezcla de aceite vegetal y metóxido de sodio durante 15 minutos.
- Se toma la lectura de la temperatura de la mezcla, al inicio y al final de la prueba
- Se toma la lectura de los manómetros durante el proceso de circulación de la mezcla.

- Se saca el producto obtenido y se deja reposar durante un periodo de 8 horas en un dispositivo de decantación para retirar la fase sedimentada (Glicerol).

- Una vez obtenido el biodiesel se procede a su lavado para eliminar cualquier resto de Glicerina, Hidróxido de Sodio y algunas otras impurezas.

El método de lavado de biodiesel, para llevarlo a una calidad óptima y usarlo como combustible, consiste en separar los residuos sólidos del combustible, lavándolo con agua varias veces, según se requiera. En este paso también se ajusta el pH del biodiesel, que según las especificaciones de control de calidad, debe estar entre 6 y 8 [11]. El procedimiento utilizado fue:

- Se añade, en un matraz de decantación, un litro de mezcla del proceso anterior, 0.5 litros de agua y 25 mililitros de ácido acético (CH₃COOH). Con el ácido acético se consigue que el pH del biodiesel se vaya neutralizando.

- Se agita la mezcla durante 5 minutos y se deja reposar durante 6 horas. El biodiesel limpio queda en la parte superior y el agua con las impurezas disueltas se extrae con la válvula del fondo del recipiente.

- Se repite este proceso dos o tres veces para retirar todas las impurezas. El agua debe quedar completamente transparente para saber que el biodiesel está limpio. El segundo y tercer lavado pueden hacerse sólo con agua.

Una vez obtenido el biodiesel del proceso anterior, se mide su pH y se ajusta hasta el valor de 7, agregando pequeñas proporciones de ácido acético de manera directa. El biodiesel logrado contiene cierto grado de humedad debido al lavado, así que se calienta hasta 115 °C por 15 minutos, en agitación constante, para eliminar el resto de agua y alcohol etílico.

Ajustado el pH del biodiesel y sin humedad, se determina la viscosidad y la densidad del mismo.

Resultados y Discusión

El equipo construido presentó resultados semejantes en la producción biodiesel al cambiar la potencia de la bomba centrífuga o la placa de orificio. En las Tablas 1 y 2 se muestran los valores de presión y temperatura de las pruebas, para las dos bombas (1 y 2 HP) y para las placas de orificio, con barrenos de 5 y 2.5 mm. Cabe mencionar que el tiempo de la prueba se mantuvo constante en 15 minutos y que la presión atmosférica fue de 0.744 kPa.

Bomba	Aceite	Litros	P ₁ [kPa]	P ₂ [kPa]	T _{inicial} [°C]	T _{final} [°C]	pH final
1 HP	Canola	3	34.45	62.01	20	76	6.68
	Girasol	3	33.07	62.01	21	73	6.69
	Soya	3	58.56	84.75	21	75	6.70
2 HP	Canola	3	34.05	62.01	20	77	6.69
	Girasol	3	33.07	62.01	20	74	6.77
	Soya	3	58.56	84.75	21	75	6.73

Tabla 1 Valores de parámetros para placa de orificio de 2.5 mm de diámetro

Bomba	Aceite	Litros	P ₁ [kPa]	P ₂ [kPa]	T _{inicial} [°C]	T _{final} [°C]	pH final
1 HP	Canola	3	94.39	124.02	20	89	7.00
	Girasol	3	89.57	120.57	21	91	7.20
	Soya	3	118.75	146.34	21	90	6.89
2 HP	Canola	3	103.35	127.46	20	88	7.16
	Girasol	3	103.00	126.95	21	90	6.93
	Soya	3	122.41	149.18	21	89	7.11

Tabla 2 Valores de parámetros para placa de orificio de 5 mm de diámetro

Una vez obtenido el biodiesel se sometió a pruebas de lavado y se ajustó el pH de acuerdo con las especificaciones de control de calidad de Biodiesel [11]. Esta indica que para garantizar la calidad del biocombustible y ser considerado como aceptable y de buena calidad, su pH no debe ser menor de 6 ni mayor a 8.

Los valores de pH después de ajustados, de acuerdo al procedimiento experimental descrito anteriormente, se muestran en las Tablas 1 y 2. Posteriormente se procedió a eliminar la humedad y los excedentes de alcohol etílico del biodiesel. Para ello se calentó el biodiesel con agitación contante por 15 minutos. Conforme el biodiesel fue aumentando su temperatura se empezó a eliminar el agua y fue cambiando su apariencia. En la Fig. 3 se muestra el proceso de calentamiento.



Figura 3 Cambio de aspecto del biodiesel debido al calentamiento

Para obtener la densidad del biodiesel se empleó la norma europea EN-14214 y la norteamericana ASTM D6751. En ellas se indican los procedimientos para medirla y se señala que la densidad del biodiesel debe estar en un rango de 0.860 g/cm^3 y 0.900 g/cm^3 . Por lo anterior, las muestras de biodiesel se sometieron a pruebas de densidad, en donde se vertieron 600 ml de cada muestra en una probeta graduada de 100 ml. El biodiesel se llevó a una temperatura de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, colocando las muestras dentro de un refrigerador hasta alcanzar la temperatura indicada. Se eligió un densímetro de vidrio con una graduación de $0.800\text{-}0.900 \text{ g/ml}$ con un error de medida de 0.001 g/ml . Se hicieron tres mediciones por cada muestra, los resultados se muestran en la Tabla 3.

	Canola	Girasol	Soya
Bomba y placa de orificio	Densidad promedio [g/cm³]		
1 HP 5 mm	0.895	0.892	0.886
2 HP 5 mm	0.890	0.900	0.883
1 HP 2.5 mm	0.891	0.888	0.884
2 HP 2.5 mm	0.890	0.890	0.888
Promedio por aceite	0.892	0.893	0.885
Desviación estándar	0.0021	0.0045	0.0019

Tabla 3 Densidad del biodiesel

Los resultados obtenidos en la densidad de cada muestra de biodiesel se encuentran en el rango de los valores mínimos de 0.860 g/cm^3 y máximos de 0.900 g/cm^3 que la norma europea EN-14214 y norteamericana ASTM D6751 especifican. Esto indica que cada prueba de biodiesel cumple con el requerimiento de las normas.

Para obtener la viscosidad del biodiesel se empleó la norma europea EN-14214 y la norteamericana ASTM D6751. En ellas se indican los procedimientos para medirla y se señala que la viscosidad del biodiesel debe estar en un rango de 3.5 a 5.0 cST para la norma europea y 1.9 a 6.0 cST para la americana. La viscosidad es una propiedad muy importante en los fluidos, es la resistencia que ejercen los fluidos a ser deformados cuando se le aplica una fuerza cortante. La viscosidad cinemática del biodiesel fue medida con un viscosímetro Saybolt, empleando el siguiente procedimiento:

- 1) Con ayuda de una probeta graduada se midieron 60 ml de cada muestra de biodiesel.
- 2) La temperatura del biodiesel se manejó a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, que es la requerida por las normas.

3) Se introduce la muestra de biodiesel en uno de los cilindros contenedores, el cual consiste de un recipiente cilíndrico de bronce en cuyo fondo hay un orificio de dimensiones específicas (de 1/8 o 1/16”).

4) El fluido se deja escurrir a través del orificio y se mide el tiempo. Para las sustancias poco viscosas se usa el orificio de 1/16” y el tiempo medido es denominado Segundos Saybolt Universal (SSU). Para los fluidos más viscosos se utiliza el orificio de 1/8” y el tiempo cuantificado es llamado Segundos Saybolt Furol (SSF).

La unidad de medida es el tiempo en segundos requeridos para que 60 ml de biodiesel a una temperatura de 40 °C fluyan por un orificio. Las ecuaciones que relacionan la viscosidad cinemática (ν) y los segundos Saybolt (t), según el equipo empleado, son:

	Tiempo θ [s]	ν [cStokes]
Saybolt universal	32 < θ < 100	$(0.00226 \theta^2 - 1.92)/\theta$
	$\theta > 100$	$(0.00220 \theta^2 - 1.35)/\theta$
Saybolt furol	32 < θ < 100	$(0.02240 \theta^2 - 1.84)/\theta$
	$\theta > 100$	$(0.02160 \theta^2 - 0.60)/\theta$

Tabla 4 Ecuaciones para la viscosidad

En la tabla 5 se presentan los resultados de las mediciones de la viscosidad cinemática de las muestras, se hicieron tres mediciones por cada muestra.

	Canola	Girasol	Soya
Bomba y placa de orificio	Viscosidad promedio [cStokes]		
1 HP 5 mm	4.64	4.42	4.38
2 HP 5 mm	4.33	4.29	4.22
1 HP 2.5 mm	4.39	3.95	4.40
2 HP 2.5 mm	4.36	4.23	4.29
Promedio por aceite	4.43	4.22	4.32
Desviación estándar	0.123	0.172	0.072

Tabla 5 Viscosidad cinemática del biodiesel

Los resultados de la viscosidad cinemática obtenidos en cada muestra de biodiesel cumplen con los estándares de las normas EN-14214 y ASTM D6751. Finalmente, se puede decir que las pruebas realizadas de pH, densidad y viscosidad cumplen con el control de calidad y con las normas EN-14214 y ASTM D6751. En general, los resultados obtenidos por cada prueba son de buena calidad, ya que los parámetros marcados por las normas en ningún resultado salen de lo requerido. Lo anterior muestra que se puede emplear la bomba de 1 o 2 HP o la placa de orificio de 5 o 2.5 mm diámetro, ya que los resultados del producto fueron muy parecidos. Sin embargo, para propósitos de ahorro de energía el sistema que trabajaría mejor es el de la bomba de 1 HP junto con la placa de orificio de 2.5 mm de diámetro.

Conclusiones

Se ha construido y evaluado un prototipo para la producción de biodiesel por el método de cavitación hidrodinámica. Se emplearon tres tipos de aceite (canola, girasol y soya) que junto con el metóxido de sodio se hicieron circular en el equipo por un tiempo de 15 minutos.

Para las pruebas se emplearon dos bombas de diferente capacidad (1 y 2 HP) y dos placas de orificio (5 y 2.5 mm de diámetro) con el objeto de ver el efecto que tienen sobre la producción del biodiesel. Del producto obtenido en cada prueba se obtuvieron algunas propiedades termofísicas (pH, densidad y viscosidad), para verificar que cumpliera la especificación de control de calidad y con las normas europeas EN-14214 y americanas ASTM D6751. Los resultados indicaron que para todas las muestras los valores de pH, densidad y viscosidad cumplieron con la normatividad, por lo que el uso de cualquiera de las bombas o de las placas de orificio generarán resultados satisfactorios. Finalmente, se puede decir que el biodiesel obtenido puede ser empleado en motores estacionarios y vehículos diesel con las proporciones marcadas en la normatividad.

Referencias

- [1] F. Zhang, Z. Fang, Y. T. Wang, (2015), Biodiesel production directly from oils with high acid value by magnetic $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst and ultrasound, *Fuel*, 150, pp 370–377.
- [2] J. M. Restrepo-Flórez, A. Bassi, L. Rehmman, M. R. Thompson, (2014), Investigation of biofilm formation on polyethylene in a diesel/biodiesel fuel storage environment, *Fuel*, 128, pp 240–247.
- [3] V. C. McNeff, C. L. McNeff, B. Yan, D. T. Nowlan, M. Rasmussen, A. E. Gyberg, (2008), A continuous catalytic system for biodiesel production, *Appl. Catal. A. Gen.*, 343, pp. 39–48.
- [4] J. M. Dias, J. M. Araújo, J. F. Costa, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, (2015), Biodiesel production from raw castor oil, *Energy*, 53, pp 58–66.
- [5] K. J. Chen, Y. S. Chen, (2014), Intensified production of biodiesel using a spinning disk reactor, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 78, pp 67–62.
- [6] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Tesser, M. Tortorelli, R. Turco, V. Russo, (2011), A simple device to test biodiesel process intensification, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 50, pp 1085–1094.
- [7] P. R. Gogate, (2008), Reactores de cavitación para la intensificación de procesos de aplicaciones de procesamiento de productos químicos: una revisión crítica, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 47, pp 515-527.
- [8] G. L. Maddikeri, A. B. Pandit, P. R. Gogate, (2012), Intensificación enfoques para la síntesis de biodiesel a partir de aceite de cocina usado: una revisión, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp 14610-14628.
- [9] V. L. Gole, P. R. Gogate, (2012), Una revisión sobre la intensificación de la síntesis de biodiesel a partir de materia prima de alimentación sostenible utilizando reactores sonochemical, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 53, pp 1-9.
- [10] V. L. Gole, K. R. Naveen, P. R. Gogate, (2013), Cavitación hidrodinámica como un enfoque eficaz para la intensificación de la síntesis de ésteres metílicos de materia prima sostenible, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 71, pp 70-76.
- [11] A. Méndez Vilas, (2015) *Materials and Technologies for Energy Efficiency*, Brown Walker Press, 1, pp 34-36.