

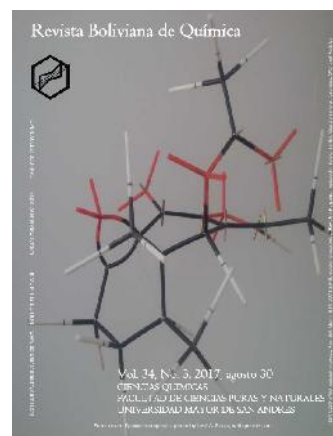


**IDENTIFICATION OF FINE
PARTICULATE MATERIAL (PM_{2.5})
BY ELECTRON-MICROSCOPY
SCANNING, NEIGHBORING THE
CESUR CEMENT PLANT OF THE
DISTRICT OF CARACOTO, PUNO,
PERU**

**IDENTIFICACIÓN DEL MATERIAL DE
PARTÍCULAS FINAS (PM_{2.5})
MEDIANTE MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA DE ESCaneo CERCA
DE LA PLANTA DE CEMENTO DE
CESUR DEL DISTRITO DE
CARACOTO, PUNO, PERÚ**

Received 07 29 2017
Accepted 08 29 2017
Published 08 30 2017

Vol. 34, No.3, pp. 72-78, Jul./Ago. 2017
34(3), 72-78, Jul./Aug. 2017
Bolivian Journal of Chemistry



Full original paper

Heber Nehemías Chui Betancur^{1,*}, Dwight Roberto Acosta Najarro², Bernardo Roque Huanca¹

¹Instituto de Investigaciones de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno IIUNAP, Av. Sesquicentenario s/n, Ciudad Universitaria, phone +051367516, Puno, Perú, heberchui@gmail.com

²Instituto de Física, Universidad Autónoma de México UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, P.O. Box 04510, phone +52(55)56-65-72-63, Ciudad de México, México

Keywords: Particulate matter, Pneumonia, Asthma, Bronchitis, Caracoto, Cement plant.

ABSTRACT

In this paper, the average percentage of PM_{2.5} particulate matter and the chemical composition of the sediments deposited on roofs constructed with corrugated metal sheets of houses near the industrial cement plant was determined. The particle size distribution was calculated by means of the ImageJ software version 1.50i, using the B1, B2 and B3 micrographs obtained with the Scanning Electron Microscope, as a result: 5% of the particles had a size greater than 10µm (> PM₁₀) on average, 39% of the particles had sizes between 2.5µm - 10µm (PM_{10-2.5}) on average and 56% of particles had sizes smaller than 2.5µm (<PM_{2.5}), these particles <PM_{2.5} being the most harmful to health and are associated with diseases such as pneumonia, asthma and child bronchitis. The particles are composed of: O, Ca, Mg, Na, Si, S, Fe, Ti, K, Al; these chemical elements are characteristic of the crystalline phases of each cement manufacturing process, while the elements: Pu, Zn, Cl are present in the side that was next to the ceiling, since these are covered by an alloy of 55% of Al and 43% of Zn.

*Corresponding author: heberchui@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo, se identificó el porcentaje promedio del material particulado PM_{2.5} y la composición química de los sedimentos depositados sobre los techos construidos con láminas metálicas acanaladas de viviendas cercanas a la planta industrial de cemento. La distribución del tamaño de las partículas se calculó con el programa informático



ImageJ versión 1.50i, a través de las micrografías de B1, B2 y B3 obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido cuyo resultado del análisis es el siguiente: el 5% de las partículas tienen tamaños mayores a $10\mu\text{m}$ ($>PM_{10}$) en promedio, el 39% de las partículas tienen tamaños entre $2,5\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ ($PM_{10-2,5}$) en promedio y el 56% de partículas tienen tamaños menores a $2,5\mu\text{m}$ ($<PM_{2,5}$), siendo estas partículas $<PM_{2,5}$ las más perjudiciales para la salud y son asociadas a enfermedades como la neumonía, asma y bronquitis infantil. Las partículas están compuestas por: O, Ca, Mg, Na, Si, S, Fe, Ti, K, Al; estos elementos químicos son característicos de las fases cristalinas de cada proceso de fabricación de cemento, mientras que el Pu, Zn, Cl, están presentes en la cara junto al techo, ya que éstas están recubiertas por una aleación de 55% de Al y 43% de Zn.

INTRODUCCION

La producción de cemento a nivel mundial es de 4,18 mil millones de toneladas/año (2014), siendo China, en los últimos años, el mayor productor de cemento a nivel global con aproximadamente 60% de la producción mundial [1]. Las plantas de cemento se consideran una fuente importante de emisión de elementos tóxicos al ambiente [2]. En la producción de cemento se emiten metales pesados a la atmósfera y al suelo como: Cr, Cu, Cd, Pb y Zn [1,3]. En Xuzhou, China, al noreste de Jiangsu se analizaron muestras de suelo superficial entre 0 cm a 20 cm, cercanas a la planta industrial de cemento de Xuzhou, por medio de la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP - MS). En ellas se reporta los elementos pesados con su factor de enriquecimiento en el siguiente orden: $Cd(7,3)>Cu(3)>Zn(2,9)>Pb(2,1)$ [4]. En Erzurum, Turquía, en una planta industrial de cemento en las cercanías a la ciudad de Askale se reportó la presencia de Ca (43,81 % w/w), Fe (3,04 % w/w) y Sr (0,69 % w/w) provenientes de las chimeneas de los hornos de la citada planta industrial, estas muestras fueron analizadas mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva [5]. En Nigeria, 72 kilómetros al sureste de Ibadán, en la planta industrial de fabricación de cemento que tiene una capacidad de producción de 900 000 toneladas por año, se identificó metales pesados empleando la espectrometría de masas en 38 muestras de suelo superficial, este estudio reportó la presencia de elementos pesados como: Pb, Cu, Cr, Cd y Zn con una distribución espacial caracterizada principalmente por Cd ($>348,8\text{mg/kg}$) en las cercanías de la planta industrial [3]. En Vallcarca, España, en zonas próximas entre 0,5 a 2 km a la planta industrial de cemento, se reportó la contaminación por metales pesados como: Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, en muestras de suelos [6]. Otro estudio de investigación ejecutado en las cercanías a la planta industrial de cemento en Yocsina, Argentina, reportó la polución del suelo por metales pesados como: Ni, Cu, Zn y Pb [7]. En Puno, Perú, en la planta industrial de cal y cemento CESUR S.A. del distrito de Caracoto, se reportó la presencia de elementos químicos con mayor concentración: $Ca>Si>Al>Fe$, y trazas de elementos tales como: $Zr>Ba>Mn>Cr>Pb$ a través de la Fluorescencia de Rayos X, en muestras de sedimentos depositados sobre los techos de las viviendas, atribuidos a la mencionada industria del cemento [8].

En la producción del cemento existen varios procesos de calcinación que involucran la emisión de material particulado (PM), a la atmósfera y que son perjudiciales, [9], provenientes del horno de la chimenea a varias distancias en función de su densidad y eventos atmosféricos. El material particulado proveniente de las chimeneas de hornos contiene elementos químicos como Ca, Si, Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb los cuales están presente en aire, agua y suelo [10]. En un estudio similar se reporta los elementos químicos que contiene la partícula como Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, S y P, junto con pequeñas cantidades de elementos tóxicos tales como Cr, Pb, Hg, Ni, V y As, que fueron determinados por medio de la Fluorescencia de Rayos X [11].

La contaminación de aire por material particulado es un problema de salud pública [12], asociado al incremento del riesgo de muerte por enfermedades crónicas y particularmente las enfermedades respiratorias que afectan a la población infantil [13,14] tal efecto puede explicarse por la inmadurez del sistema respiratorio, dado que el desarrollo de los pulmones es progresivo y continuo hasta los 10 años de edad [15]. Un estudio realizado en 20 ciudades localizadas en dos regiones diferentes de California, muestra que el nivel de exposición al material particulado fino con menos de 2,5 micras de diámetro aerodinámico ($PM_{2,5}$) a niños entre 1 y 9 años de edad, aumenta el número de hospitalizaciones relacionadas a infecciones respiratorias agudas, como la neumonía y el asma [16]. Una exposición al material particulado fino $PM_{2,5}$ está asociada a las hospitalizaciones por neumonía y asma en niños menores de 10 años, el material particulado $PM_{2,5}$ juega un rol importante en la salud de los niños [17], en California se demostró que el $PM_{2,5}$, está asociado al riesgo de bronquitis infantil [18]. Asimismo, existe preocupación a nivel mundial con relación a la contaminación por transporte atmosférico de metales pesados debido a su toxicidad y la amenaza a la vida humana y el medio ambiente por efectos de la recirculación de los vientos; dichos metales tienden a depositarse en áreas alejadas a su fuente de origen [19-22].

El material particulado fino es una fracción entre $0,1\mu\text{m}$ y $2,5\mu\text{m}$ ($PM_{2,5}$) representando entre el 60% y 70% del total del material particulado [18], tienen la capacidad de ingresar a los más profundo del sistema respiratorio



consecuentemente al torrente sanguíneo constituyéndose en los más peligrosos [23]. Mientras que el material particulado con un diámetro entre $10\ \mu\text{m}$ y $2,5\ \mu\text{m}$ $\text{PM}_{10-2,5}$ tiene la capacidad de ingresar a las vías respiratorias y fijarse en los pulmones y la fracción más gruesa del material particulado con un diámetro mayor a $10\ \mu\text{m}$ PM_{10} permanecen en la parte superior de las vías respiratorias. El material particulado fino es directamente emitido por la combustión de los derivados del petróleo, carbón, madera [24] también por precursores gaseoso, y está compuesto principalmente por sulfatos, componentes de amoníaco cloratos y también de metales pesados, por la aerodinámica del $\text{PM}_{2,5}$ puede permanecer mucho tiempo en la atmosfera y también puede recorrer grandes distancias y llegar a las partes más profundas del tracto respiratorio [12,25].

Esta investigación tiene por objeto, mostrar el porcentaje de material particulado PM, en la clasificación siguiente ($>\text{PM}_{10}$, $\text{PM}_{10-2,5}$ y $<\text{PM}_{2,5}$) y la composición química, en muestras de sedimentos depositados sobre los techos (construidos con láminas metálicas acanaladas) de viviendas cercanas a la industria de cal y cemento CESUR S.A. por medio de micrografías obtenidas por Microscopia electrónica de Barrido.

EXPERIMENTAL

Material y métodos

Área de estudio

Las muestras fueron recolectadas de los techos de las viviendas cercanas a la planta industrial de cal y cemento CESUR S.A. ubicada en la ciudad de Caracoto, provincia de San Román de la región de Puno, Perú, a 3825 m.s.n.m. Se tomaron dos muestras de 200 gramos de sedimentos de los techos con láminas metálicas acanaladas de las viviendas en las siguientes coordenadas geográficas: la primera muestra fue recolectada de: $15^\circ 34' 15,8''$ latitud sur y $70^\circ 06' 05,6''$ longitud oeste y la segunda muestra fue recolectada de: $15^\circ 34' 46,2''$ latitud sur y $70^\circ 06' 08,7''$ longitud oeste (Tabla N° 1).

Tabla N° 1: Ubicación geográfica de la muestra de sedimentos.

Muestra	Coordenadas geográficas
Muestra 01	$15^\circ 34' 15,8''$ S y $70^\circ 06' 05,6''$ O
Muestra 02	$15^\circ 34' 46,2''$ S y $70^\circ 06' 08,7''$ O

Las muestras de sedimentos se depositaron en función de los parámetros climatológicos como: la velocidad del viento, la temperatura, las precipitaciones pluviales y la humedad, característicos de la zona. Los sedimentos presentan un color gris de un espesor de 2 mm, y tienen la forma de una lámina ondulada, esto debido a que los techos de las viviendas fueron construidos con láminas metálicas acanaladas. El material particulado proveniente de las chimeneas de los hornos se halla dispersado por toda el área circundante a la planta industrial y por acción gravimétrica en función del tamaño de las partículas, sobre toda el área aledaña a la planta industrial y especialmente se hace notorio en las láminas metálicas acanaladas. Las muestras de los sedimentos muestran rigidez, parecidas a la rigidez del cemento.

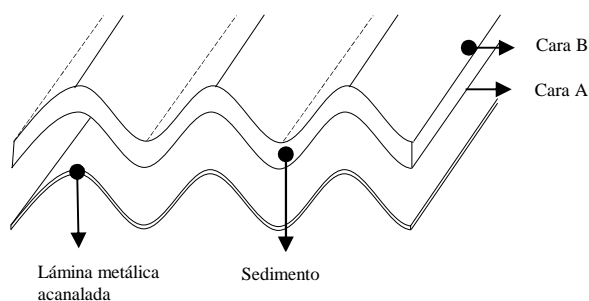


Figura N° 1. Esquema de las caras A y B, de los sedimentos



Trabajo en laboratorio

Las muestras fueron limpiadas y lavadas con agua destilada, luego cortadas con micrótopo para acomodarlas en el porta muestras del microscopio electrónico, con la finalidad de analizar la cara A y la cara B de los sedimentos. Luego, la mitad del área analizada fue recubierta con oro a fin de obtener mejores imágenes micrográficas de la morfología de los sedimentos. Se analizaron las dos caras (cara A, es la cara que estuvo junto a la lámina acanalada y la cara B, es aquella que estuvo expuesta al aire) del sedimento. Para el estudio se utilizó el equipo JEOL JSM-5600LV (Jeol, Tokyo, Japan) Scanning Electron Microscope (SEM) operando a 20 keV, del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México - IFUNAM.

RESULTADOS Y DISCUSION

Microscopia Electrónica de Barrido.

Para estudiar la morfología de la cara A y cara B de los sedimentos se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido. Las micrografías obtenidas de la cara A (Figura 2), de la muestra de sedimentos, evidencian una morfología laminar porque estuvieron pegados a las láminas metálicas acanaladas de los techos de las viviendas cercanas a la planta industrial.

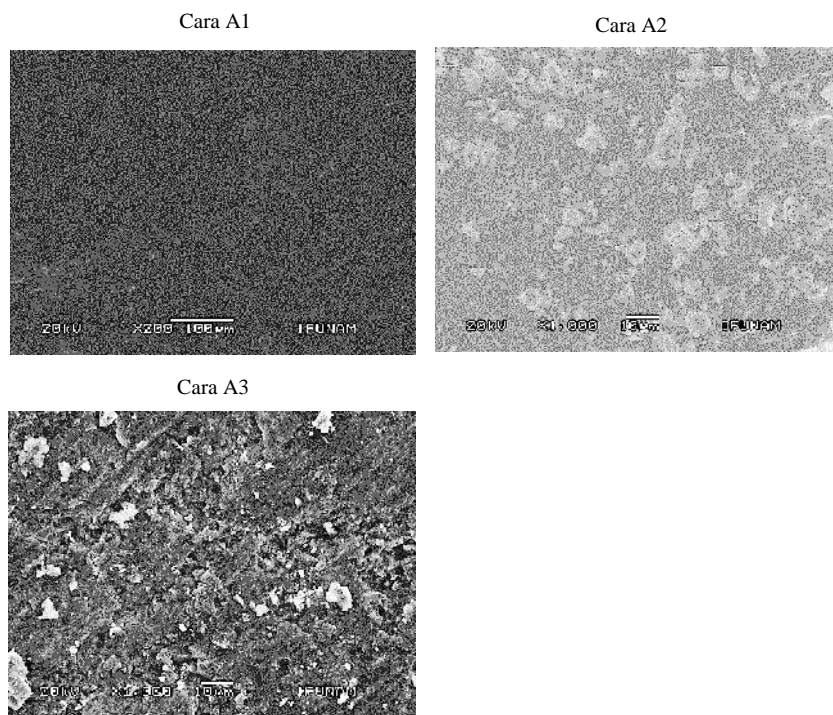


Figura N° 2. Micrografías de los sedimentos de la cara A

Las caras de los sedimentos A1, A2 y A3, son las caras que estuvieron pegadas a las láminas metálicas acanaladas (Figura 1) de los techos de las viviendas cercanas a la planta industrial de cal y cemento CESUR SA. La micrografía de la cara A1, se obtuvo a 20 keV, con una magnificación de X200, en ellas podemos apreciar una morfología laminar uniforme con pequeñas grietas. Las micrografías A2 y A3 se obtuvieron a 20 keV, con una magnificación de X1000, la micrografía de la cara A2, fue tomada sin recubrimiento con oro, mientras que la cara A3, fue tomada con recubrimiento de oro y es posible notar la diferencia entre ambas micrografías. La micrografía de la cara A3 del sedimento muestra una morfología laminar con exfoliación puesto que al recolectar la muestras tuvieron que ser despegadas de las láminas metálicas acanaladas (Figura 1) de los techos de las viviendas cercanas a la mencionada planta industrial.



Las micrografías obtenidas de la cara B, evidencian una morfología granular porosa ya que estuvo expuesta al aire y se observa la sedimentación del material particulado proveniente de las chimeneas de los hornos, en función de las condiciones climatológicas propias del lugar por acción gravimétrica. Estas micrografías son etiquetadas como: B1, B2, B3 y B4 tal como se puede apreciar en la Figura 3.

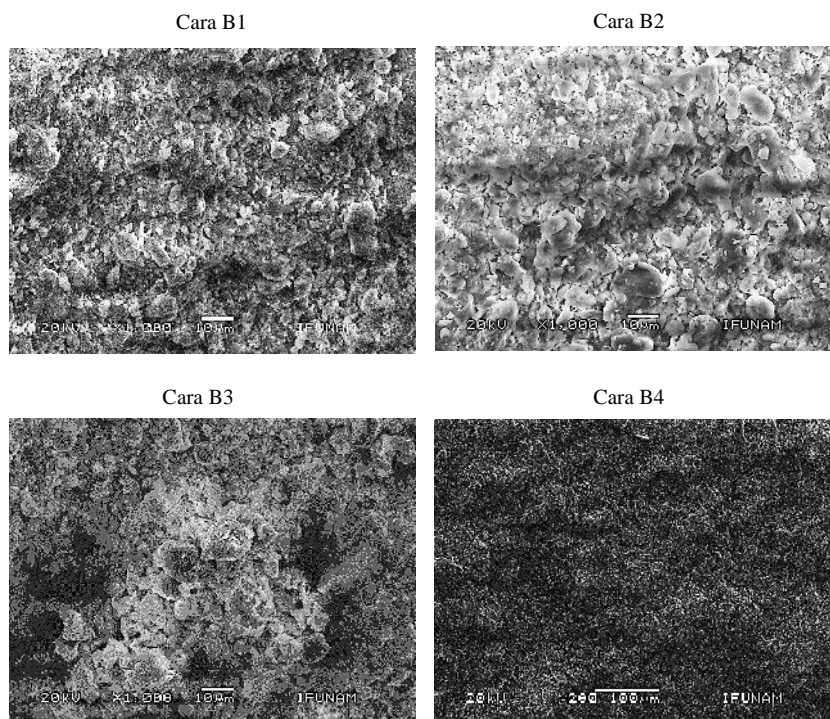


Figura N° 3. Micrografías de los sedimentos de la cara B

Las micrografías B1, B2 y B3, mostradas en la Figura 3, fueron tomadas a 20 keV, a una magnificación de X1000, podemos distinguir por medio de las micrografías, que los sedimentos de la cara B, presentan una morfología granular porosa debido a la sedimentación del material particulado por acción de la gravedad, la micrografía B4, fue tomada a una magnificación de X200 y no es posible distinguir claramente el material particulado (PM) de la muestra. Sin embargo, se puede observar la forma estocástica de la distribución del PM, éstos se depositaron en función de los parámetros climatológicos provenientes de las chimeneas de los hornos de la planta industrial de cal y cemento CESUR S.A., que se depositaron durante 25 años aproximadamente. En las micrografías de la cara B1, B2 y B3 es posible distinguir con mejor claridad la distribución y los diversos tamaños del material particulado de la muestra de los sedimentos.

Para calcular el material particulado PM provenientes de la actividad industrial de la planta de cal y cemento CESUR S.A., se utilizó el programa informático de libre acceso ImageJ versión 1.50i, este programa procesa las imágenes digitales y tiene la capacidad de medir el tamaño de las partículas, contabilizarlas y sacar un promedio de la distribución de las partículas, el programa ImageJ tiene la capacidad de sacar el volumen aproximado de las partículas. La distribución del tamaño de las partículas se calculó utilizando las micrografías de B1, B2 y B3 considerando la clasificación siguiente ($>PM_{10}$, $PM_{10-2.5}$ y $<PM_{2.5}$) como resultado del análisis con el mencionado programa (Figura 4) se obtiene que el 5% de las partículas tienen tamaños mayores a $10 \mu m$ ($>PM_{10}$) en promedio, el 39% de la partículas tienen tamaños entre $2,5 \mu m - 10 \mu m$ ($PM_{10-2.5}$) en promedio y el 56% de partículas tienen tamaños menores a $2.5 \mu m$ ($<PM_{2.5}$). El material particulado $<PM_{2.5}$ son las que pueden causar un importante impacto en la salud [23] [26], sobre todo en niños menores a 10 años de edad, una exposición al material particulado fino $PM_{2.5}$ estaría asociada a las hospitalizaciones por neumonía, asma y bronquitis infantil [17], ya que estudios similares realizados en California, USA, demostraron que el $PM_{2.5}$, está asociada al riesgo de bronquitis infantil [18].

En la tabla N° 2, se muestra las concentraciones de los elementos químicos en %w, analizados por el microscopio electrónico, se pudo detectar los elementos químicos siguientes: O, Ca, Mg, Na, Si, S, Fe, Ti, K, Al, estos elementos químicos presentan concentraciones que no muestran variabilidad entre las caras A y B, además están



presentes en ambas caras, esto demuestra que son elementos químicos característicos de los sedimentos provenientes de las plantas industriales de cemento y ésto se corrobora con el estudio de las fases cristalinas que contienen los sedimentos analizados por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), los cuales son: SiO_2 (óxido de silicio), $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (Calcita) y $\text{Mg}_{48}\text{Si}_{34}(\text{O}_{147}\text{H}_{62})$ (Antigorita)[8], las fases cristalinas mencionadas anteriormente están relacionadas a los procesos de la fabricación de cal y cemento [27].

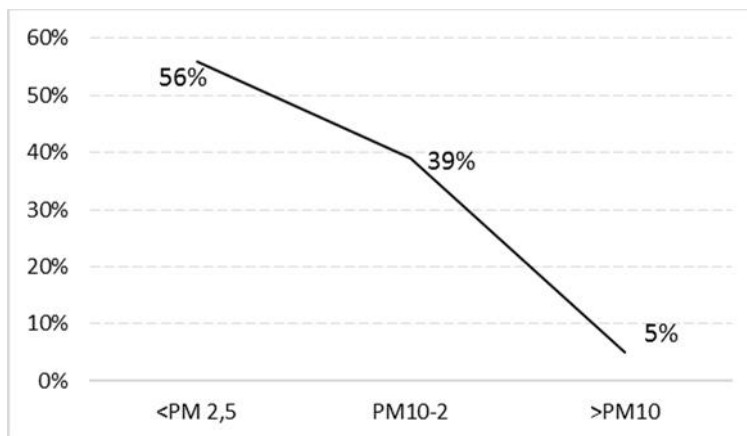


Figura N° 4. Porcentaje de material particulado por tamaño.

Entre los 600 °C y 900 °C los minerales de arcilla se descomponen en óxidos, principalmente SiO_2 y Al_2O_3 , y la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), en carbonato de calcio (CaCO_3), óxido de magnesio (MgO) y dióxido de carbono (CO_2) [28]; [29]; Entre 650 y 950 °C, el carbonato de calcio reacciona con SiO_2 para formar belita (Ca_2SiO_4); Entre 900 y 1050 °C el remanente de carbonato de calcio se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono; Entre 1300 y 1450 °C se registra una fusión parcial (20-30%), y la Belita reacciona con el óxido de calcio para formar la Alita ($\text{Ca}_3\text{O}\cdot\text{SiO}_4$) [28] [29].

Tabla N° 2: Los elementos químicos obtenidos por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Elemento	Cara A1 (%w)	Cara A2 (%w)	Cara A3 (%w)	Cara B1 (%w)	Cara B2 (%w)	Cara B3 (%w)	Cara B4 (%w)
O	36.2	35.52	28.98	53.88	53.26	53.99	54.29
Ca	4.76	4.9	2.92	20.81	17.33	18.21	19.32
Mg	0.36	0.11	0.02	0.98	1.18	0.81	1.09
Na	21.58	19.94	22.7	0.83	1.39	1.26	0.92
Si	10.58	11.89	13.44	10.65	13.9	15.1	12.3
S	0.62	0.7	0	0.33	0.21	0	0.12
Fe	0.87	1.18	1.01	2.34	5.12	2.88	2.64
Ti	0.15	0.11	0.13	0.36	0.58	0.58	0.43
K	0.37	0.44	0.46	0.55	1.63	1.59	1.26
Al	3.4	3.24	3.56	4.06	5.41	5.58	5.22
Pu	1.9	1.91	1.64	5.22	0	0	0
Zn	18.57	19.82	25.01	0	0	0	0
Cl	0.64	0.25	0.12	0	0	0	0

Sin embargo los elementos químicos que no están presentes en la cara B, son Pu, Zn y Cl. El Zn está presente solamente en la cara A, esto es debido a que la cara A, estuvo pegada a la lámina metálica acanalada, y en la fabricación de las láminas metálicas acanaladas están recubiertas por una aleación que consiste en 55% de Al y 43% de Zn a fin de lograr una excelente adherencia al substrato de acero [30]. La presencia de Cl está asociada a la corrosión de la lámina metálica acanalada por lo que consideramos un contaminante a la muestra del sedimento.

RECONOCIMIENTOS



Los autores agradecen el apoyo del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México IFUNAM y el apoyo del CONCYTEC que hizo posible la realización de una estancia científica, a través de la Movilización Nacional e Internacional, IV Convocatoria.

REFERENCIAS

1. Shen, W., Liu, Y., Yan, B., Wang, J., He, P., Zhou, C., Huo, X., Zhang, W., Xu, G., Ding, Q. **2016**, *Renew. Sustain. Energy Rev.* dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.033
2. Hagan, C., Orr, J., Mitchell, C., Dunne, N. **2009**, *Mater Sci: Mater Med.* 20, 2427–2431.
3. Ogunkunle, C., Fatoba, P. **2014**, *Atmos. Pollut. Res.* 5, 270–282.
4. Xue, W. **2013**, *J. Appl. Geophys.* 98, 73–78.
5. Polat, M., Gürol, A., Budak, G., Karabulut, A., Ertugrul, M. **2004**, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 83, 377–385.
6. Schuhmacher, J., Nadal, M., Domingo, M. **2009**, *Chemosphere*, 74, 1502–1508.
7. Bermudez, M., Moreno, G., Invernizzi, M., Plá, R., Pignata, R. **2010**, *Chemosphere*. 78, 375–381.
8. Chui, H., Acosta, D., Olivera, P., Laura, J. **2016**, *Rev. Bol. Quim.* 33, 43–49.
9. Cohen, K., Ross, A., Ostro, A., Pandey, B., Krzyzanowski, K., Künzli, M., Gutschmidt, N., Pope, K., Romieu, A., Samet, I., Smith, J. **2005**, *Environ. Heal.*, 68, 1301–1307.
10. Mahmoud, A., Hani, A. **2011**, *Aerosol Air Qual. Res.* 11, 802–810.
11. Vijayan, N., Behera, V., Ramamurthy, S., Puri, V., Shahi, S., Singh, J. **1997**, *X-ray Spectrom.*, 26, 65–68.
12. Mauricio, R., Calvo, M., Pino, P. **2016**, *Rev. Chil. Pediatría.* 87 (5), 343–350.
13. Amâncio, N., Nascimento, L. **2012**, *Assoc Med Bras.* 7, 58-302.
14. Chwartz, J. **2004**, *Pediatrics*, 43, 1013-1037.
15. Passos, S., Gazeta, R., Felgueiras, A., Beneli, P., Coelho, M. **2014**, *Rev Assoc Med Bras.* 60, 83-86.
16. Gilbreath, S., Garcia, C., Jareen, N. **2013**, *Am J Public Heal.* 103, 702-711.
17. Gobbo, A., Costa, L., Cota, K., Pompeo, L. **2016**, *Rev. Paulista.* 34, 18–23.
18. Donaldson, M., Stone, V., Clouter, A., Renwick, L. **2001**, *Occup Env. Med.* 58, 2–11.
19. Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D., Violante, P. **2003**, *Environ. Pollut.*, 124, 247-256.
20. Rana, S. **2008**, *Trace Elem. Med. Biol.* 22, 262–284.
21. Ceccatelli, S., Dare, S., Moors, M. **2010**, *Chem. Biol. Interact.*, 188, 301–308.
22. Montalván, A., Brígido, O., Estrada, K., Hernández, D. **2005**, *Rev. Cub. Quim.* 17, 44-45.
23. Anderson, J., Thundiyil, J., Stolbach, A. **2012**, *Med. Toxicol.* 8, 166–175.
24. Gómez, A. **2005**, *Ambient. y Desarro.*, 21, 7-13.
25. Karr, C., Lumley, T., Schreuder, A. **2007**, *Am J Epidemiol.*, 165, 60-68.
26. Cassee, F., Heroux, M., Gerlofs, M., Kelly, F. **2013**, *Inhal. Toxicol.*, 25, 802–812.
27. Hesham, G. I., Aly, Y. O., Mokhtar, S. E., Mohamed, A. A. **2012**, *J. Environ. Sci. Eng.*, A12, 620–628.
28. Srujan, S. M. **2014**, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, 4, 135–140.
29. Giraldo, M. A., Tobon, J. I. **2006**, *Rev. la Fac. Minas.*, 73, 69–81.
30. Carlsson, L. A., Nordstrand, T., Westerlind, B. **2001**, *J. Sandw. Struct. Mater.*, 27, 253–267.