

Estudio de la Reducción Química de Nitroarenos usando Superficies Metálicas: Tratamiento de Contaminantes en Agua

Study of the Chemical Reduction of Nitroarenes on Metal Surfaces: Water Treatment

María Fernanda Castro-Espinoza¹, Cristian Alcocer-Flores¹, Leslie Ivett Rivas-Alcantar¹, Adrian Camilo García-Flores², Luis Abel González-del-Río¹, Erick Manuel Barragán-Navarro¹, Gustavo Rangel-Porras¹, Adán Ulises Quiroga-Almaguer¹
¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, México.
²Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala, Guatemala. gporras@ugto.mx¹

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades e influencia de los óxidos mixtos de titanio y zirconio como materiales de soporte de partículas de cobre, los cuales fueron utilizados como catalizadores heterogéneos en la reducción de nitroarenos como parte de una propuesta para disminuir el impacto que tienen este tipo de contaminantes en algunos ecosistemas. Para tal efecto, se prepararon los óxidos mixtos mediante el proceso de sol-gel, cuyos polvos obtenidos fueron tratados térmicamente a dos temperaturas para posteriormente impregnarlos con cobre. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas de Difracción de rayos-X, espectroscopía Infrarroja, análisis Termogravimétrico, análisis Térmico-diferencial, Microscopía Electrónica de Barrido, análisis por fluorescencia de rayos-X, y la determinación de sitios ácidos. Los materiales en estudio fueron activados previamente para su aplicación como catalizadores mediante la reducción de las especies de cobre.

Palabras clave: Catalizadores, remediación de agua, nitroarenos.

Introducción

La contaminación de los sistemas acuáticos es un problema que ha atraído la atención de los organismos internacionales, debido al efecto negativo que tiene en los diferentes ecosistemas. Lo anterior ha sido incluido como parte de los Objetivos para el Desarrollo Sustentable contemplados por la Organización de las Naciones Unidas, entre los que se encuentra el saneamiento del agua y la preservación de los ecosistemas terrestres¹. Además, un medio ambiente saludable para el desarrollo de las personas ha sido considerado como parte de los derechos humanos. Al respecto, la Suprema Corte de Justicia de la Nación ha establecido el siguiente criterio:

"El derecho humano a un medio ambiente sano tiene varias dimensiones. La objetiva o ecologista, que protege al medio ambiente como un bien jurídico fundamental en sí mismo, que atiende a la defensa y restauración de la naturaleza y sus recursos con independencia de sus repercusiones en el ser humano; y la subjetiva o antropocéntrica, conforme a la cual la protección de este derecho constituye una garantía para la realización y vigencia de los demás derechos reconocidos en favor de la persona"².

En este sentido, se ha reportado que la calidad del agua ha sido amenazada por diversas actividades humanas que han introducido una variedad de contaminantes a dichos sistemas. Estos contaminantes pueden tener efectos perjudiciales para las diferentes especies que habitan los ecosistemas así como para

¹ Organización de las Naciones Unidas; en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>.

² Alejandra Rabasa Salinas, David Camaño Galván, Jorge Alejandro Carrillo Bañuelos, Raúl Gustavo Medina Amaya; Contenido y alcance del derecho humano a un medio ambiente sano; Suprema Corte de Justicia de la Nación-Cuaderno de Jurisprudencia 3, México, 2022

la salud humana³. Uno de los contaminantes que ha ocasionado la contaminación de suelos y sistemas acuáticos son los nitroarenos, los cuales son usados como materia prima en la industria química para la elaboración de colorantes textiles, fármacos, polímeros, agroquímicos, entre otros. Entre los nitroarenos más comunes encontrados como contaminantes en el medio ambiente se encuentra el nitrofenol, el cual se introduce mediante la hidrólisis de plaguicidas como el paratión, la cual ocurre principalmente en suelos. Este compuesto altamente tóxico para los organismos acuáticos ha sido clasificado como un contaminante orgánico persistente con gran capacidad para bioacumularse en la cadena alimentaria y degradarse a través del sistema biológico al consumir derivados del mismo⁴.

En la actualidad existen una gran cantidad de técnicas para el tratamiento y remediación de sistemas acuáticos, los cuales varios se aplican frecuentemente y otros están siendo investigados o en vías de desarrollo. Una de las propuestas es el uso de materiales catalíticos, la cual ha surgido como una estrategia prometedora para abordar estos problemas, ya que ofrece una forma efectiva y sostenible de reducir y eliminar contaminantes presentes en el agua. La utilización de catalizadores sólidos en procesos de reducción y degradación de contaminantes se ha estudiado ampliamente, y representa una alternativa para reducir los impactos negativos de sustancias nitrogenadas como los nitroarenos⁵. Por ejemplo, se ha reportado la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol en sistemas acuáticos sobre catalizadores metálicos. Dicha reacción no ocurre por sí sola, sino bajo la presencia de partículas de metales, en donde el producto obtenido tiene una menor toxicidad que el nitrocompuesto. Entre los metales que han mostrado una mejor eficiencia para esta reacción se encuentran el oro, platino, paladio, plata y cobre. Al respecto, se ha comprobado que catalizadores a base de Cu pueden promover una gran variedad de reacciones, principalmente debido a sus estados de oxidación accesibles (Cu(0), Cu(I) y Cu(II)). Por lo tanto, los óxidos a base de Cu son materiales prometedores para amplias aplicaciones, incluidas las transformaciones orgánicas catalíticas, la electrocatálisis y la fotocatalisis⁶. La ventaja de la elaboración de catalizadores a base de cobre es el poder reducir el costo total debido a una menor inversión, mayor eficiencia de tratamiento y menor costo operativo.

Además, es importante recordar que un catalizador heterogéneo tiene buena reciclabilidad y alta eficiencia catalítica, debido a que durante la reacción, se encuentra en forma sólida y después de ese proceso, se vuelve más fácil su separación de la solución de reacción. Al respecto, el diseño de catalizadores heterogéneos metálicos involucra comúnmente el uso de otro material que funciona como soporte de las partículas del metal. La elección de dicho soporte es de suma importancia debido a que tiene una gran influencia en la actividad final y durabilidad del catalizador. Sobre este último aspecto, se han usado diferentes soportes para la elaboración de los catalizadores de cobre, tales como: óxidos metálicos, polímeros orgánicos, materiales de carbón, minerales entre muchos otros. Los óxidos metálicos mixtos consisten en la combinación en una misma estructura de dos óxidos metálicos, los cuales adquieren propiedades diferentes o de mayor relevancia que los óxidos por sí solos. En el caso de los óxidos de titanio (TiO₂) y óxidos de zirconio (ZrO₂), estos se han combinado para formar materiales mixtos con alta resistencia mecánica, térmica y mayor acidez en la superficie de sus partículas.

Finalmente, un paso importante en la elaboración de un catalizador es el proceso de activación previo a su aplicación. En el caso de los metales, estos generalmente deben de reducirse para que se encuentren en forma metálica para llevar a cabo la reacción deseada. Por lo tanto, la forma en cómo se lleva a cabo la reducción puede influir grandemente en el funcionamiento del material catalítico. Por lo tanto, el presente proyecto tiene como finalidad estudiar la influencia de la estructura de los óxidos mixtos de titanio y zirconia en los catalizadores de cobre usados en la transformación de nitroarenos, así como el efecto del paso y forma de llevar a cabo la reducción de las partículas de cobre para la activación del catalizador.

³ Albarrán-Sánchez, M. G., Mendoza-Villavicencio, E., Rodríguez-Guzmán, A. Degradación radiolítica de 4-nitrofenol en solución acuosa. *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, 10(Especial7), (2022) 97-101. <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iespecial7.10001>

⁴ U.S.E.P. Agency, Integrated Risk Information System (IRIS) on p-nitrophenol. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC, 1999.

⁵ Chatterjee, R., Bhanja, P., & Bhaumik, A. The design and synthesis of heterogeneous catalysts for environmental applications. *Dalton Transactions* 50(14) (2021) 4765-4771

⁶ Yarong Fang, Yanbing Guo, Copper-based non-precious metal heterogeneous catalysts for environmental remediation, *Chinese Journal of Catalysis*, 39(4) (2018) 566-582.

Experimentación

Los sólidos fueron sintetizados mediante la técnica del sol gel. Se utilizaron butóxido de zirconio y butóxido de titanio con una relación 1:1 en un sistema a reflujo. Posteriormente de la obtención del gel, se secó y se separó en dos, una parte fue calcinada a 500 °C y la otra parte a 800 °C.

Ambos sólidos fueron impregnados con cobre mediante dos métodos. El primero consiste en la impregnación de cobre en etanol y posterior calcinación a 350 °C y el segundo método de impregnaron consiste en la presencia de cobre con ácido ascórbico en agua para su posterior calcinación a 350 °C.

Finalmente, después de la incorporación de cobre mediante dos rutas a los dos sólidos tratados a diferentes temperaturas se lleva a cabo un tratamiento de activación. Esta activación solo se aplica a las muestras impregnadas en etanol. Para la impregnación, cada material se divide en dos y a cada uno se adiciona una solución 0.1 M de ácido ascórbico y al otro una solución 0.1 M de borohidruro de sodio. Se dejan en contacto 30 min, se centrifugan y secan.

Resultados y Discusión

El análisis por Difracción de Rayos-X (Figura 1) mostró una estructura amorfa para el caso de los catalizadores cuyo soporte fue tratado a 500 °C, sin señales de difracción definidas. Dicho patrón fue similar en cualquiera de los casos, tanto en las muestras que contienen cobre soportado y reducido con borohidruro de sodio a aquellos catalizadores tratados previamente con ácido ascórbico. Por otra parte, los materiales soportados en el óxido mixto tratado a 800 °C muestra líneas de difracción a valores de 2θ de 24.8, 30.6, 32.6, 35.8, 37.4, 40.7, 41.9, 44.0, 49.4, 50.8 °, las cuales son asociadas a los planos cristalinos correspondientes a la estructura del titanato de zirconia ($ZrTiO_4$). Por lo tanto, entre las diferencias obtenidas en los catalizadores elaborados se encuentra que un grupo fue soportado sobre una estructura amorfa y otro sobre una estructura cristalina. En cada uno de los difractogramas no se aprecia la señal correspondiente a especies de cobre, como pudiese ser CuO , Cu_2O o Cu ; lo cual se debe a la baja concentración del mismo y su alta dispersión en el material de soporte.

El tratamiento termogravimétrico de los catalizadores a base de cobre muestran, en aquellos cuyo soporte fue tratado térmicamente a 500 °C, una pérdida de masa mínima de forma progresiva hasta los 400 °C, lo que se debe a los residuos de alcohol adsorbidos durante el proceso de impregnación de cobre así como a la deshidroxilación de las especies del metal (Figura 2). Lo anterior basado a los reportes existentes que indican que el cobre durante la impregnación se deposita principalmente en forma de hidróxido, durante el tratamiento térmico se deshidroxila perdiendo masa en forma de agua y generando otras especies del metal como pueden ser óxidos o cobre metálico. Adicional a la pérdida de masa, en el Análisis Térmico Diferencial se observa una reacción exotérmica a una temperatura de 700 °C, la cual no va acompañada de pérdida de masa, lo que significa que se presenta un cambio de fase del material. Lo anterior concuerda con lo observado por difracción de rayos-X, en dónde los materiales soporte tratados térmicamente a 800 °C estaban compuestas de una fase cristalina; por lo tanto, los materiales amorfos llevan a cabo dicha transformación de fase a 700 °C. La misma figura presenta el Análisis Térmico de los materiales con soporte cristalino; como era de esperarse, en Análisis Térmico Diferencial no muestra la señal a 700 °C, debido a que dicho soporte ya había sido previamente tratado térmicamente a 800 °C. Solamente se puede apreciar la reacción que conlleva pérdida de masa por debajo de los 300 °C y que se atribuye a los procesos de deshidroxilación y desorción de moléculas orgánicas.

Con la finalidad de conocer algunos aspectos sobre las características de la superficie del material, se llevó a cabo el análisis por espectroscopía Infrarroja (Figura 3). En dichos espectros se puede apreciar la presencia de bandas localizadas a valores del número de onda de 1550 cm^{-1} , las cuales corresponden a la vibración de los enlaces $C=C$; además de aquellas señales en 2922 cm^{-1} el cual suele corresponder a el enlace $C-H$. Lo anterior nos muestra que residuos del alcohol etílico utilizado durante el proceso de impregnación del cobre permanece en la superficie hasta el uso del catalizador. Las bandas asociadas a la vibración de los enlaces de los hidroxilos se observan débilmente alrededor de 3440 cm^{-1} , lo cual se debe a la presencia de moléculas de agua que quedaron adsorbidas posterior al proceso de activación con borohidruro o ácido aspártico.

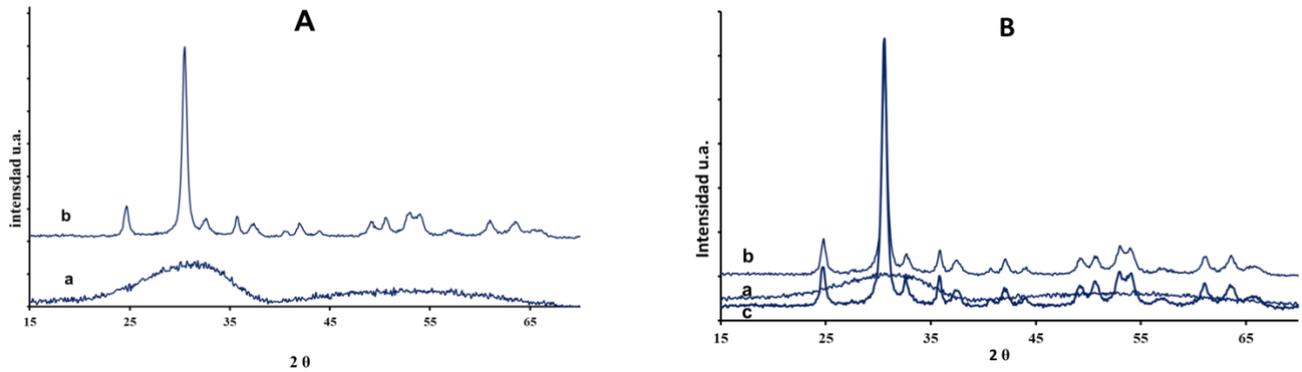


Figura 1. Difracción de Rayos-X de las muestras A: a) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-A; b) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-A; B: a) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-B; b) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-B, c) Asc-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-

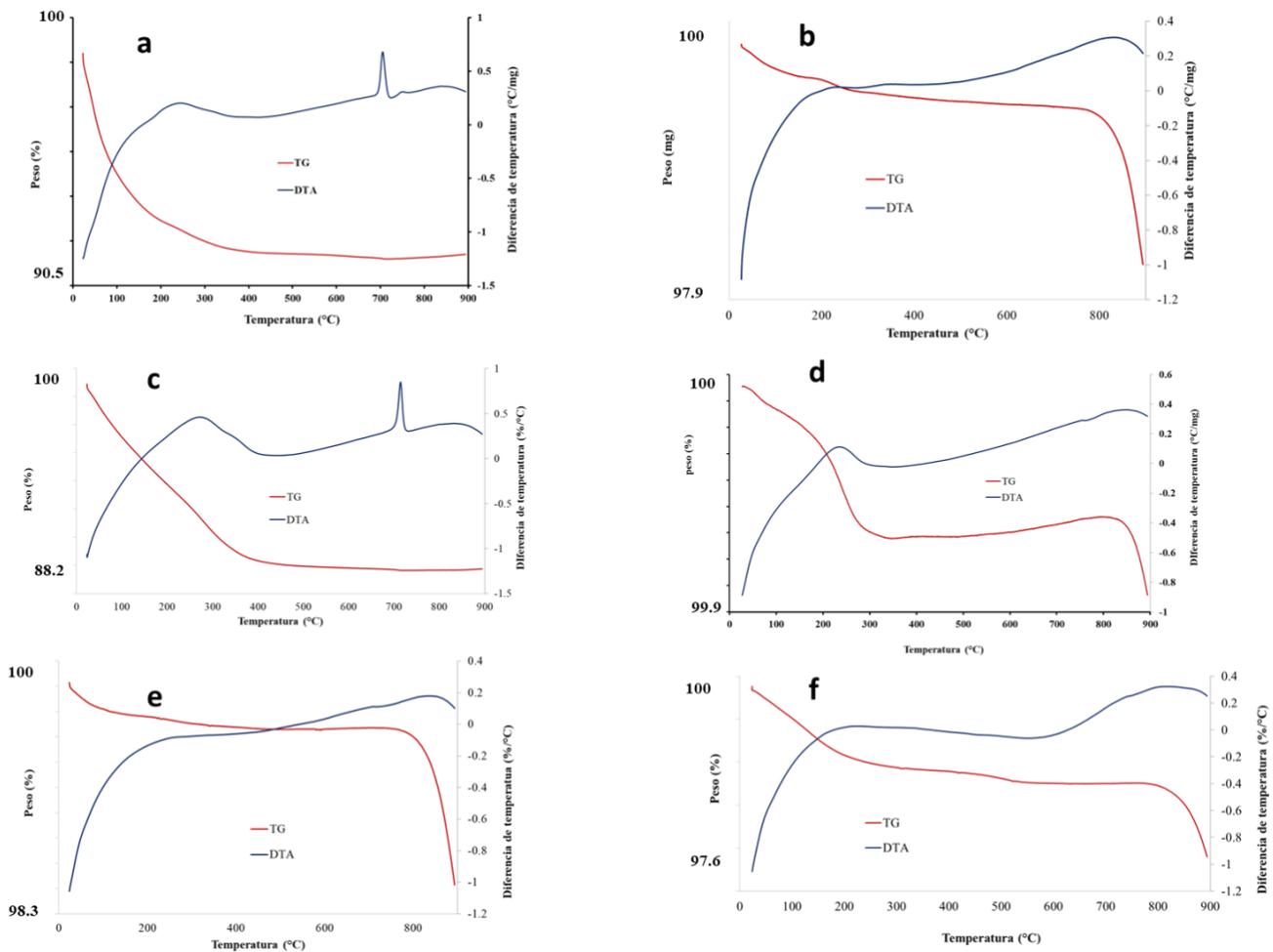


Figura 2. Análisis Térmico de las muestras: a) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-A; b) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-A; c) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-B; d) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-B, e) E-Cu/TiO₂-ZrO₂ (sin activar) f) Asc-Cu/TiO₂-ZrO₂-800

En las muestras cuyo proceso de impregnación inicial fue con ácido ascórbico en medio acuoso se puede observar en el infrarrojo una señal a 1640 cm^{-1} proveniente de la vibración del grupo carbonilo, indicando la permanencia de dicha molécula en la superficie del catalizador.

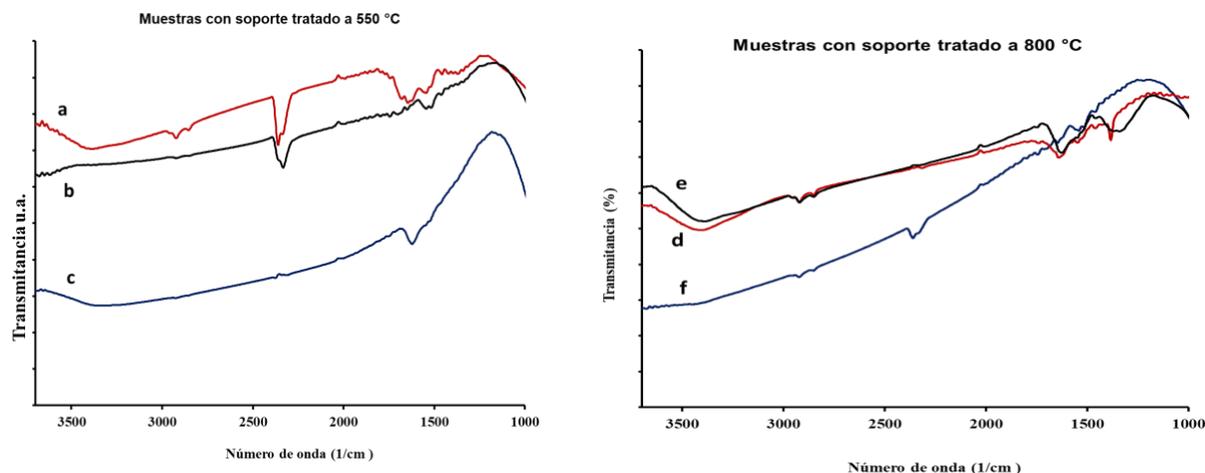


Figura 3. Espectroscopía Infrarroja: a) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-A; b) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-B; c) Asc-Cu/TiO₂-ZrO₂-550; d) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-A, e) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-B, f) Asc-Cu/TiO₂-ZrO₂-800.

La forma de los aglomerados de las partículas del catalizador pudo ser observado a través de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (Figura 4), en la cual se observa que todas las muestras están compuestas de aglomerados compactos de forma irregular con tamaños que pueden alcanzar hasta los $10\ \mu\text{m}$. En las imágenes no se alcanza apreciar una distinción clara entre la fase correspondiente al óxido mixto y las partículas de cobre, por lo que se asume su impregnación de forma homogénea. Dentro de las mismas imágenes se pueden observar las gráficas de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) indicando la presencia de las especies de cobre en el material. Un estudio cuantitativo por fluorescencia de Rayos-X de los elementos del material confirman los porcentajes aproximados de cobre en la muestra, los cuales se encuentran aproximadamente en 1.0 wt. % (Tabla 1). Lo anterior es de gran importancia debido a que dichas especies de cobre no pueden ser detectadas en los análisis tanto térmicos, como de difracción de rayos-X, lo que se debe a su baja concentración y posible alta dispersión.

Uno de los aspectos importantes de un catalizador es lo relacionado con la química de su superficie. En este trabajo se determinaron los sitios ácidos de los materiales mediante el método de Boehm. Este método puede ser muy apropiado para el estudio de sólidos catalíticos usados en reacciones en fase acuosa. En la Figura 5 se presenta la gráfica de barras que nos indica la densidad de sitios ácidos de cada material impregnados con cobre. Como se observa, la acidez no varía considerablemente entre los sólidos analizados; aunque inicialmente se esperaba una mayor acidez en aquellas muestras cuyo soporte fue tratado térmicamente a 550 °C en comparación con los tratados a 800 °C . Lo anterior indica que el cobre, al cubrir la mayor parte de la superficie de las partículas del sólido, provocó que las superficies tuvieran similares características de acidez.

Después de la caracterización de los materiales, se puede concluir que el cobre se impregnó de forma homogénea en el material. Posteriormente dichos sólidos fueron usados en la catálisis para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Para tal finalidad, se contaron con una serie de catalizadores los cuales consistieron en aquellos soportados en el óxido mixto amorfo y sobre una estructura cristalina de titanato de zirconio. Adicionalmente, la impregnación de cobre se realizó mediante dos técnicas, una que consistió en un medio de etanol y el otro en medio acuoso pero con la presencia de ácido ascórbico para favorecer la reducción del metal. Además, aquellas impregnadas con etanol fueron posteriormente activadas mediante la reducción con borohidruro de sodio y otras con ácido ascórbico. Finalmente las muestras probadas como catalizador fueron: E-Cu/TiZr-550 (impregnadas usando etanol), E-Cu/TiZr-550-A (impregnadas usando etanol y activadas con ácido ascórbico), E-Cu/TiZr-550-B (impregnadas usando etanol y activadas con borohidruro de sodio), Asc-Cu/TiZr-550 (impregnadas en presencia de ácido ascórbico), E-Cu/TiZr-800 (impregnadas usando etanol), E-Cu/TiZr-800-A (impregnadas usando etanol y activadas con ácido ascórbico), E-Cu/TiZr-800-B (impregnadas usando etanol y activadas con borohidruro de sodio), Asc-

Cu/TiZr-800 (impregnadas en presencia de ácido ascórbico), en dónde el número en la etiqueta representa el tratamiento térmico del soporte.

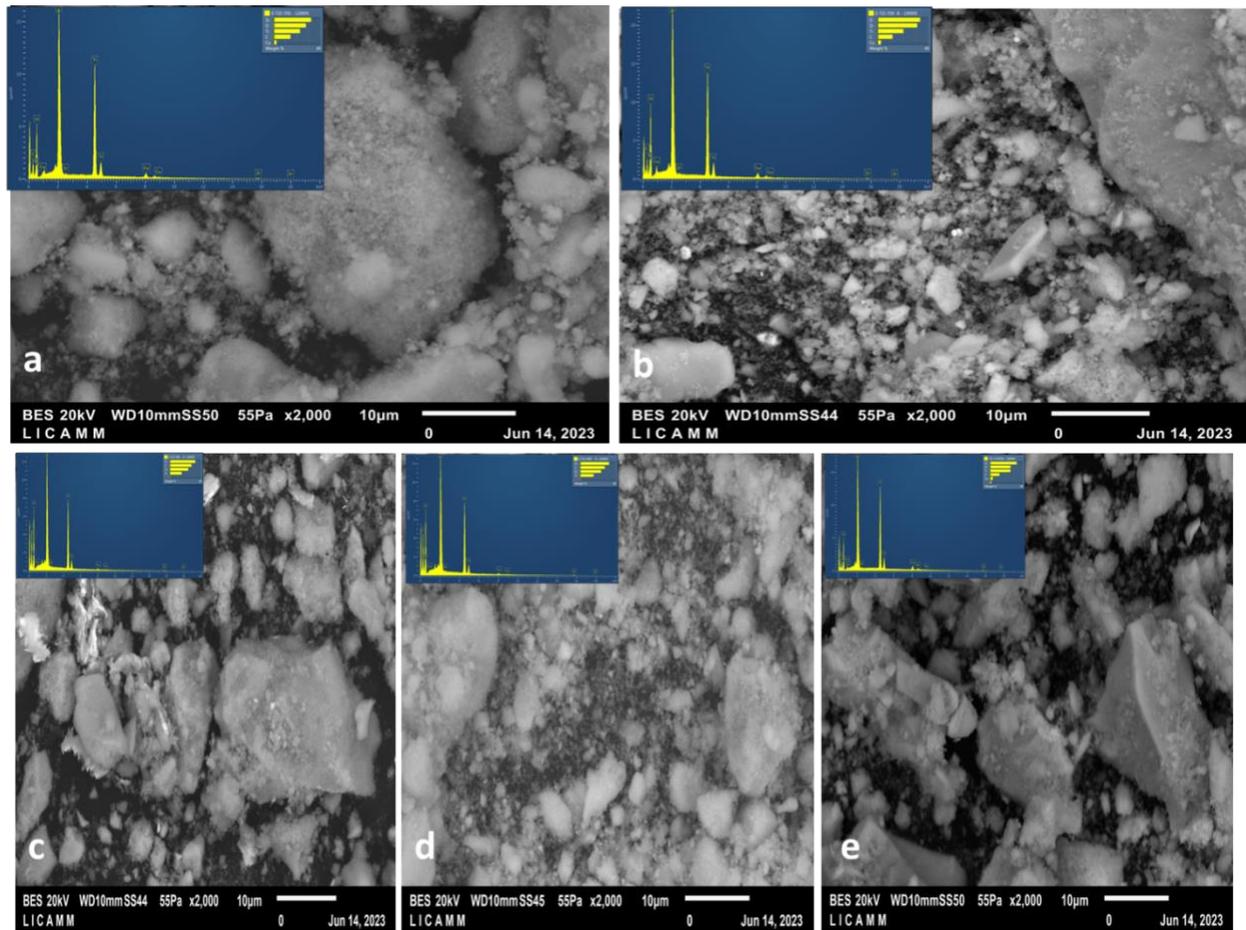


Figura 4. Microscopías Electrónicas de Barrido de las muestras: a) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-A; b) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-A; B: c) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-B; d) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-B, e) Asc-Cu/TiO₂-ZrO₂-800.

Tabla 1. Análisis Cuantitativo mediante Fluorescencia de Rayos-X para los Catalizadores de Cobre soportado.

	Óxidos		
	TiO ₂ masa %	ZrO ₂ masa %	CuO masa %
Asc-Cu/TiO ₂ -ZrO ₂ -800	43.7	55	1.33
E-Cu/TiO ₂ -ZrO ₂ -550-A	44.2	54.3	1.44
E-Cu/TiO ₂ -ZrO ₂ -550-B	44.8	54.1	1.08
E-Cu/TiO ₂ -ZrO ₂ -800-A	44.2	54.1	1.69
E-Cu/TiO ₂ -ZrO ₂ -800-B	45.6	53.5	0.981

Al probar los catalizadores utilizando un soporte sintetizado a 550°C se obtuvieron resultados positivos tanto en el soporte impregnado con cobre en etanol (E-Cu-TiZr-550) como con el impregnado con cobre en etanol y activado con borohidruro de Sodio (E-Cu-TiZr-550-B) (Figura 5). El primero de estos tuvo una mayor acción reductora al generar un mayor cambio en la absorción a los 10 minutos, pero es de considerar que la activación con borohidruro generó una reducción significativa en la pendiente de la curva de cinética en los primeros minutos de reacción. Tanto el soporte impregnado con cobre en etanol y activado con ácido ascórbico (E-Cu-TiZr-550-A) y el soporte impregnado con cobre con ácidos ascórbico en agua (Asc-Cu-TiZr-550) no mostraron mayor efecto catalítico, lo que puede significar que no existía cobre con capacidad reductora en su superficie.

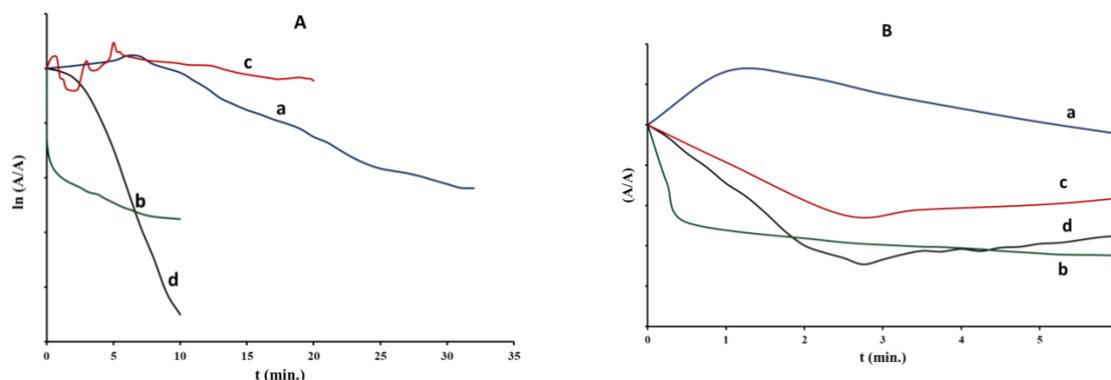


Figura 5. Estudio de la Cinética de la Degradación de Nitroarenos con los catalizadores de A): a) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-A; b) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550-B; c) Asc-Cu/TiO₂-ZrO₂-550; d) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-550 (sin activar); B): a) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-A; b) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800-B; c) Asc-Cu/TiO₂-ZrO₂-800; d) E-Cu/TiO₂-ZrO₂-800 (sin activar); B).

Por otra parte, los catalizadores soportados en la estructura cristalina de titanato de zirconia sintetizado a 800°C tuvieron una mayor acción catalítica en comparación con los soportados en el óxido mixto amorfo de titanio y zirconia producido a 550°C. Esto se puede observar tanto en los tiempos de reducción registrados y las pendientes de cada una de las curvas. Tanto el soporte impregnado con cobre en etanol (E-Cu-TiZr-800) como el impregnado con cobre en etanol y activado con borohidruro de Sodio (E-Cu-TiZr-800-B) poseen formas similares a sus homólogos producidos a 550°C. Se puede observar una clara diferencia en el material impregnado con cobre con ácidos ascórbico en agua (Asc-Cu-TiZr-800) el cual presenta una reducción similar a la de E-Cu-TiZr-800, pero con un menor cambio en la absorbancia a lo largo del tiempo. La E-Cu-TiZr-800-A presenta reducción a diferencia de su homóloga a 550°C, pero requiere de un periodo prolongado para que esta inicie. Este tiempo corresponde a la activación del cobre, pero esto no debería de suceder si la activación con ácido ascórbico realmente hubiese ocurrido durante su síntesis.

Conclusiones

En el presente trabajo se mostró que al impregnar con cobre las partículas del óxido mixto de TiO₂-ZrO₂, existe una tendencia a que se cubra la superficie del sólido de forma homogénea, independientemente de la superficie amorfa o cristalina del soporte, así como del método usado para la impregnación del metal. Sin embargo, dichos aspectos serán de gran importancia al utilizar los materiales como catalizadores heterogéneos en la reacción de reducción de nitroarenos. En este sentido, la preparación de los materiales de cobre impregnados con etanol y activados con borohidruros muestran una mejor actividad catalítica en la reacción de reducción; mientras que el tratamiento con ácido ascórbico produce una superficie que ocasiona inestabilidad en el equilibrio de la reacción, impidiendo en ocasiones que este se alcance y pueda concluir la transformación del nitroareno.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo desean agradecer en primer lugar a la Universidad de Guanajuato, a través de la Dirección de Apoyo a la Investigación y el Posgrado por el apoyo otorgado para la realización

del proyecto, así como la aceptación del grupo de trabajo del verano de investigación. También se desea agradecer al Laboratorios de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales (LICAMM), en especialmente al Dr. Raúl Miranda y la Mtra. Cristina Moncada; así como a Q. Odemarys Vallejo, Dra. Rebeca Yasmín Pérez, y Q. Isela Castro Becerra por el apoyo otorgado para la realización de los análisis químicos.

Bibliografía/Referencias

Albarrán-Sánchez, M. G., Mendoza-Villavicencio, E., Rodríguez-Guzmán, A. Degradación radiolítica de 4-nitrofenol en solución acuosa. *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, 10(Especial7), (2022) 97–101. <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iespecial7.10001>

Alejandra Rabasa Salinas, David Camaño Galván, Jorge Alejandro Carrillo Bañuelos, Raúl Gustavo Medina Amaya; Contenido y alcance del derecho humano a un medio ambiente sano; *Suprema Corte de Justicia de la Nación-Cuaderno de Jurisprudencia 3*, México, 2022

Chatterjee, R., Bhanja, P., & Bhaumik, A. The design and synthesis of heterogeneous catalysts for environmental applications. *Dalton Transactions* 50(14) (2021) 4765-4771

Organización de las Naciones Unidas; en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>.

U.S.E.P. Agency, Integrated Risk Information System (IRIS) on p-nitrophenol. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC, 1999.

Yarong Fang, Yanbing Guo, Copper-based non-precious metal heterogeneous catalysts for environmental remediation, *Chinese Journal of Catalysis*, 39(4) (2018) 566-582.