



Hidrodesoxigenação de fenol sobre catalisadores CoHBeta e CuHBeta visando upgrade de bio-óleo para obtenção de biocombustível

Elisa C. G. Tavares, Alisson H. M. da Silva, Marcelo S. Batista

Universidade Federal de São João Del Rei (marcelobatista@ufsj.edu.br)

Resumo

A biomassa é considerada a maior fonte de energia renovável e uma importante alternativa para produção de biocombustíveis. A pirólise rápida de biomassa é um método econômico e vantajoso de obter bio-óleo. No entanto, o bio-óleo possui grande quantidade de compostos oxigenados e necessita de upgrade. O processo catalítico de hidrodesoxigenação (HDO) é o mais eficiente para remover o oxigênio do bio-óleo. Neste trabalho estudou-se a HDO de fenol (300 °C e 35 atm) sobre catalisadores a base de óxido de cobalto ou de cobre suportado sobre zeólita HBeta. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e dessorção de amônia (TPD-NH₃). Os resultados mostraram a presença de óxido de cobalto (Co₃O₄) e óxido de cobre (CuO). As medidas de acidez mostraram a presença de sítios de natureza fraca, moderada e forte e, que a impregnação dos óxidos metálicos modifica a acidez do suporte. Os resultados de HDO mostraram a seguinte ordem de conversão: CoHBeta>CuHBeta>HBeta. A presença de cobre ou cobalto nos catalisadores contribui para o aumento da conversão, devido à hidrogenação. O suporte HBeta apresentou seletividade somente a benzeno, enquanto que os catalisadores apresentaram seletividade a benzeno (80%) e ciclohexeno+ciclohexano (20%).

Palavras-chave: Hidrodesoxigenação, Bio-óleo, Catalisadores.

Área Temática: Biocombustíveis

Hydrodeoxygenation of phenol on CoHBeta and CuHBeta catalysts seeking bio-oil upgrading to obtain biofuel

Abstract

Biomass is considered the largest renewable energy source and an important alternative for biofuel production. The fast pyrolysis of biomass is an economical and advantageous to get bio-oil. However, bio-oil has a large amount of oxygenated compounds and needs upgrade. The catalytic process of hydrodeoxygenation (HDO) is the most efficient way to remove oxygen from the bio-oil. In this paper was studied the HDO phenol (300 °C and 35 atm) on catalysts based of cobalt or copper oxides supported on zeolite HBeta. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and desorption of ammonia (NH₃-TPD). The results showed the presence of cobalt oxide (Co₃O₄) and copper oxide (CuO). The measurements showed the presence of acid sites weak, moderate and strong and that the impregnation of the metal oxide modifying the acidity of the support. The results showed the following order HDO conversion: CoHBeta> CuHBeta> HBeta. The presence of the cobalt or copper catalysts contributes to the increase in conversion due to hydrogenation. All catalysts and support were selective to benzene, but only the impregnated catalysts showed selectivity to cyclohexene and cyclohexane.

Keywords: Hydrodeoxygenation, Bio-oil, Catalysts.

Theme Area: Biofuel



1 Introdução

A dependência do petróleo importado e do gás natural é um risco a economia de vários países e reforça a necessidade de pesquisas sobre a produção de combustíveis alternativos e renováveis. Estratégias para a produção e utilização de novas fontes de energia são requeridas com a rapidez com que aumenta a demanda de energia, associada ao aumento da poluição ambiental e ao crescimento da economia global (BUTLER et al, 2011).

A tecnologia de pirólise rápida de biomassa é um método econômico e vantajoso de obter combustível líquido a pressão atmosférica, podendo transformar biomassa em bio-óleo continuamente em grande escala. O bio-óleo apresenta alta densidade energética e é considerado energia limpa com baixíssimo conteúdo de compostos de enxofre e nitrogênio (ROCHA et al., 2005). No entanto, o bio-óleo possui grande quantidade de compostos oxigenados (10-40%) e de água (10-30%), acidez ($\text{pH}=2-4$), tornando-o incompatível aos padrões de combustíveis oriundos do petróleo, como a gasolina e o diesel. Essa baixa qualidade do bio-óleo é causada principalmente pela grande quantidade de compostos oxigenados, sendo necessário o desenvolvimento de tecnologias de upgrade. Dentre as tecnologias encontradas na literatura, o processo catalítico de hidrodessoxigenação (HDO) é o mais eficiente para remover o oxigênio do bio-óleo, mas a grande diversidade de compostos oxigenados dificulta o estudo de catalisadores para esse processo (MORTENSEN et al, 2011). Entretanto, alguns autores têm utilizado: anisol, cresol e fenol, como composto modelo para avaliação de catalisadores no processo de HDO (HE & WANG, 2012). O fenol se destaca devido, principalmente, à sua estrutura simples. Além disso, o fenol apresenta maior resistência ao processo de HDO, comparado com alcoóis, cetonas, aldeídos, entre outros, que também estão presentes no bio-óleo (YANG et al, 2009; MORTENSEN et al, 2011).

Os catalisadores que possuem na sua composição cobalto ou cobre, suportado sobre um sólido com acidez, destacam-se por serem mais baratos, em comparação aos metais nobres, e ativos para a reação de hidrodessoxigenação. A utilização da zeólita Beta, como suporte para cobalto ou cobre, é atraente, devido às suas características como: elevada acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica, elevada área superficial, sistema de canais tridimensionais e estrutura com ampla abertura de poros. Essas últimas características facilitam a difusão de moléculas relativamente grandes através de seus canais (CABRAL, 2008).

Neste contexto, na expectativa de contribuir para a upgrade do bio-óleo, visando a produção de biocombustíveis, esse trabalho apresenta a preparação e caracterização de catalisadores CoHBeta e CuHBeta, bem como, sua avaliação na reação de hidrodessoxigenação de fenol.

2 Experimental

2.1 Preparação dos catalisadores

A zeólita Beta comercial foi produzida pela Tricat (Beta Standart Products B-25), apresentando relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24$. A forma ácida da zeólita Beta (HBeta) utilizada como suporte foi obtida por trocas iônicas com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L, na proporção de 50 mL de solução ácida para cada grama de zeólita. Foram realizadas três trocas iônicas consecutivas de 8 h cada uma, à temperatura ambiente e sob agitação magnética constante. Após cada intervalo, a suspensão foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada para remover o resíduo de HCl. Em seguida, o sólido foi secado em estufa a 110 °C, por aproximadamente 1 h. Após o término das trocas iônicas, o material foi calcinado a 600 °C por 2 h, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .



Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente, utilizando solução de sais de cobalto ou de cobre, sobre a zeólita HBeta. Foram utilizados nitrato de cobalto $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de cobre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, devido a alta solubilidade destes sais em água e a maior disponibilidade no laboratório. A massa de sal foi calculada de maneira a corresponder a 10 % m/m de metal no catalisador. A massa necessária de nitrato de cobalto ou de cobre foi dissolvida em uma quantidade mínima de água destilada; a solução obtida, era gotejada aos poucos sobre zeólita HBeta e macerada, para se obter uma mistura homogênea. O sólido foi secado em estufa a 110 °C por 2 h, e posteriormente, submetido à calcinação a 600 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, sob fluxo de ar, durante 2 h, para a obtenção dos catalisadores CuHBeta ou CoHBeta.

2.2 Caracterização dos catalisadores

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). A análise de DRX foi realizada pelo método do pó em um difratômetro Shimadzu (XRD 6000), operado a 2°(2θ) min⁻¹ e radiação Cu-Kα (30 Kv e 30 mA). A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada em um equipamento Spectrum GX FT-IR (modelo System 77.066), com comprimentos de ondas de 400-4000 cm⁻¹ e 20 varreduras por análise. A TPD-NH₃ foi realizada em um equipamento Micromeritics (AutoChem 2920), onde 100 mg de amostra foi pré-tratada em um reator de quartzo tipo “U”. Após a adsorção de amônia, a amostra foi aquecida (10 °C min⁻¹) até 600 °C sob fluxo de He e, a amônia dessorvida foi acompanhada por TCD. A decomposição dos picos foi realizada com ajustes Gaussianos, usando o software computacional para quantificar a dessorção de amônia referente a cada pico.

2.3 Avaliação catalítica

A reação de hidrodessoxigenação foi realizada em batelada, em um reator de aço inox de 280 mL, a 300 °C e 35 atm de H₂, sob agitação magnética durante 6 h. Em cada reação utilizou-se 0,050 g de catalisador, 29,400 g de dodecano e 3,920 g de fenol. Após a reação, os produtos líquidos foram analisados por cromatografia gasosa (GC Agilent 7820A), utilizando uma coluna capilar HP-5 (30mx0,32mm) e detector de ionização de chama.

Para quantificação de reagentes e produtos foi utilizado padrão externo. A atividade catalítica foi mensurada em função da conversão de fenol (equação 1). No cálculo da seletividade a benzeno foi utilizada a equação 2 e, para seletividade a ciclohexano e ciclohexeno, utilizou-se a equação 3.

$$\text{Conversão} = \left(\frac{\sum \text{mol produtos}}{\sum \text{mol produtos} + \text{mol fenol}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Seletividade a benzeno} = \frac{(\sum \text{mols de benzeno})}{\sum \text{mols de produtos}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade a ciclohexano+ciclohexeno} = \frac{(\sum \text{mols de ciclohexano} + \text{ciclohexeno})}{\sum \text{mols de produtos}} \times 100 \quad (3)$$

3 Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X do suporte HBeta e dos catalisadores CoHBeta e CuHBeta, preparados com 10% m/m de metal. De acordo com LOIHA (2008), os picos mais intensos que caracterizam a zeólita HBeta estão em 2θ = 7,4° e

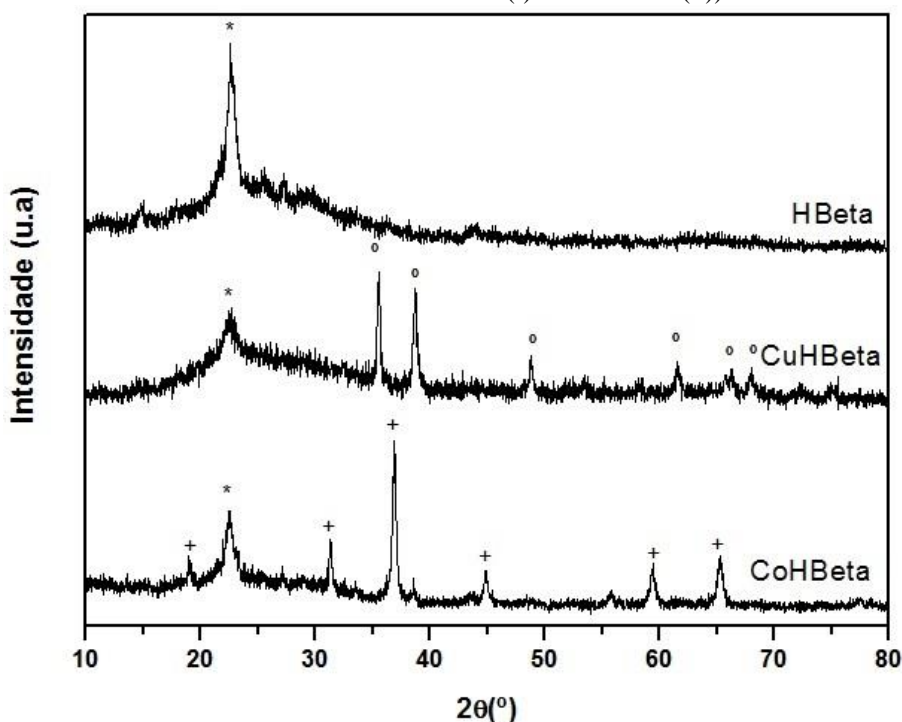


22,4°. Como as análises foram realizadas na faixa de $2\theta = 10^\circ$ a 80° , só foi possível identificar o pico em $2\theta = 22,4^\circ$. Ao comparar o difratograma da zeólita HBeta com dados descritos por MALVESTI et al (2009) é possível observar que se trata da zeólita Beta cristalina e não se observa a presença de outras estruturas cristalinas. Este pico foi observado em todas as amostras, indicando que a carga de metal no catalisador e o tratamento térmico não mudaram a estrutura cristalina do suporte HBeta.

No difratograma do catalisador CoHBeta, os principais picos identificados, referentes ao óxido de cobalto estão em $2\theta = 19^\circ$; $31,3^\circ$; $36,8^\circ$; $38,5^\circ$; $44,8^\circ$; $59,3^\circ$ e $65,2^\circ$, os quais confirmam a presença de Co_3O_4 (Ficha nº 80-1541 do JCPDS, 1994). Não foi observado pico em $2\theta = 42,4^\circ$ referente ao CoO (Ficha nº 78-0431 do JCPDS, 1994). De acordo com ZANG et al (2011), na decomposição do nitrato de cobalto II, o Co_3O_4 é o principal produto formado em atmosfera de nitrogênio ou de ar.

No difratograma do catalisador de cobre (CuHBeta), os principais picos identificados no difratograma foram $2\theta = 35,4^\circ$; $38,7^\circ$ e $48,7^\circ$, os quais podem ser atribuídos ao óxido de cobre (CuO) (Ficha nº 80-1917 do JCPDS, 1997). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por GHOSE & KANUNGO (1981), que estudaram a decomposição do nitrato de cobre, na ausência de suporte, em temperaturas de 30 à 1000°C e observaram a formação do óxido de cobre à temperatura de 310°C .

Figura 1 - Difratogramas de raios X do suporte HBeta (*) e dos catalisadores CuHBeta e CoHBeta (picos referentes aos óxidos de cobre (°) e de cobalto (+)).

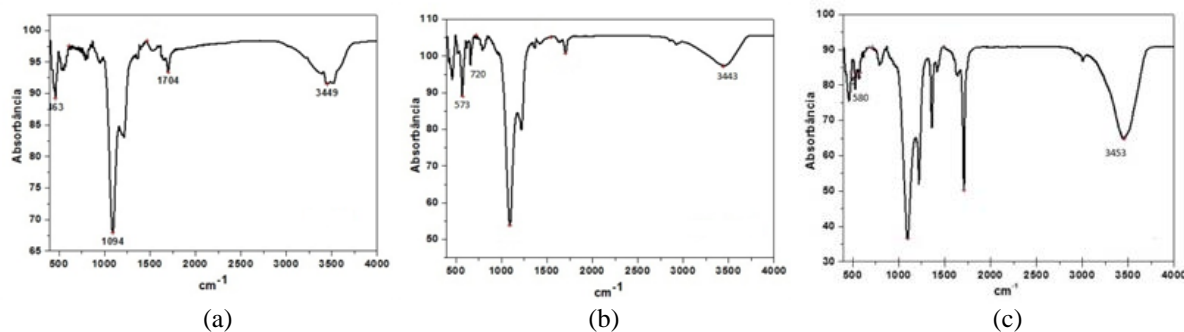


As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . A Figura 2 apresenta os espectros FTIR do suporte (Fig. 2a) e dos catalisadores CoHBeta (Fig. 2b) e CuHBeta (Fig. 2c). Nos espectros do suporte e dos catalisadores foram observadas bandas de absorção, entre 3443 e 3453 cm^{-1} , associadas ao estiramento O-H na superfície do material (MELO, 2010) e, bandas de absorbância na faixa de 1704 cm^{-1} e 1094 cm^{-1} , que estão associadas à água que interage com a superfície do material (DĚDEČEK et al. 2002).



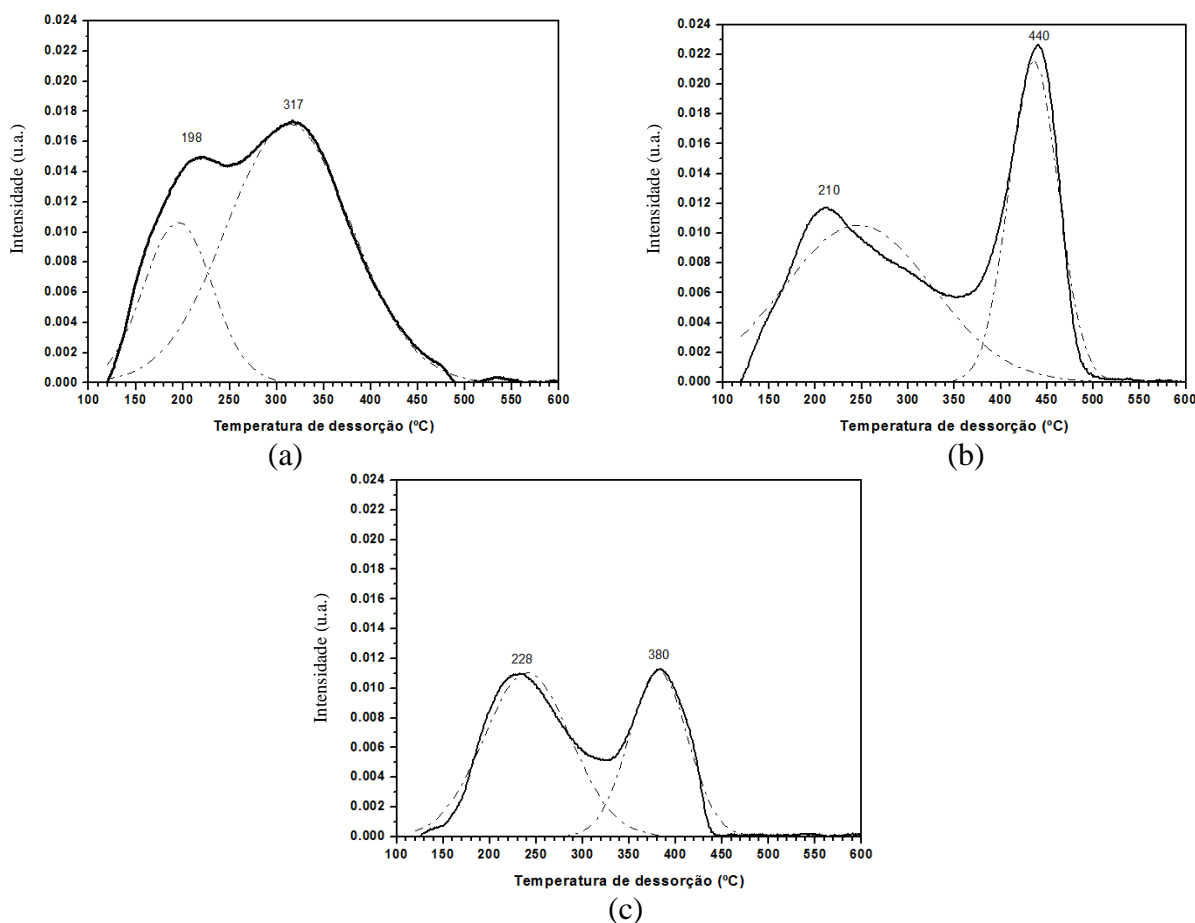
No espectro do catalisador CoHBeta (Fig. 2b), as bandas presentes em 573 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , estão relacionadas à vibrações que originam estiramentos da ligação Co-O e confirmam a formação do óxido Co_3O_4 (MAKHLOUF et al., 2012). O espectro do catalisador CuHBeta (Fig. 2c) mostra a banda presente em 580 cm^{-1} , que está relacionada ao estiramento Cu-O e confirma a formação do óxido CuO (KANNAKI et al., 2012).

Figura 2 – Espectros FTIR: (a) HBeta, (b) CoHBeta e (c) CuHBeta



A técnica de dessorção de amônia à temperatura programada foi utilizada para medir a acidez do suporte e catalisadores, a partir da quantidade de amônia dessorvida, que é proporcional ao número de sítios ácidos presentes no material. A Figura 3 apresenta os perfis de TPD- NH_3 do suporte HBeta (Fig.3a) e dos catalisadores CoHBeta (Fig. 3b) e CuHBeta (Fig.3c).

Figura 3 – Perfis de TPD- NH_3 : (a) HBeta, (b) CoHBeta e (c) CuHBeta





Os sítios ácidos podem ser de força fraca (300 °C), força moderada (300 °C a 400 °C) ou de força forte (acima de 400 °C) (GONÇALVES, 2012). A Tabela 1 apresenta a quantidade de amônia dessorvida ($\mu\text{mol g}^{-1}$) para sítios ácidos fracos, moderados e fortes, obtidos na decomposição dos picos, nas análises de TPD-NH₃.

Tabela 1 – Análises de TPD-NH₃

Catalisador	Amônia dessorvida em cada sítio						Total NH ₃ Dessorvida ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
	Temp. (°C)	Fraco ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Temp. (°C)	Moderado ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Temp. (°C)	Forte ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	
CoHBeta	210	84,73	-	-	441	121,34	206,07
CuHBeta	228	106,17	380	68,86	-	-	175,03
HBeta	198	21,58	317	180,29	-	-	201,87

Os resultados da Tabela 1 mostram que os catalisadores apresentaram sítios de natureza fraca, moderada e forte. A acidez total do catalisador CoHBeta foi maior do que a apresentada pelo catalisador CuHBeta. Note que, o catalisador CoHBeta e o suporte HBeta apresentam acidez total muito próxima e a diferença de valores está na faixa da incerteza da medida. A redução de acidez apresentada apenas pelo catalisador CuHBeta foi atribuída à cobertura ou bloqueio de poros do suporte, causa pela presença do óxido de cobre, que diminui a quantidade de sítios ácidos acessíveis. O catalisador CoHBeta foi o único que apresentou sítios ácidos fortes.

A atividade dos catalisadores foi avaliada através da reação de hidredesoxigenação de fenol. A Tabela 2 apresenta as conversões de fenol e as seletividades a benzeno e a ciclohexano+ciclohexeno na reação de HDO de fenol sobre catalisadores CoHBeta e CuHBeta e, também sobre o suporte HBeta.

Tabela 2 – Conversão e seletividade apresentada pelos catalisadores CoHBeta e CuHBeta e o suporte HBeta

Catalisador	X _{fenol} (%)	Sel. Benzeno (%)	Seletividade a Ciclohexano+Ciclohexeno (%)
CoHBeta	38,73	77,25	22,75
CuHBeta	34,44	81,42	18,58
HBeta	30,81	100,00	0,00

Os resultados mostram que a menor conversão de fenol é observada sobre o suporte HBeta e, a presença de cobre ou cobalto nos catalisadores contribui para o aumento da conversão. Esses resultados sugerem que a reação de HDO sobre os catalisadores CuHBeta e CoHBeta deve ocorrer pela rota de hidrogenólise e, paralelamente, ocorre também, a hidrogenação (SENL et al., 2007). A maior conversão de fenol apresentada pelo catalisador CoHBeta, em relação ao catalisador CuHBeta, pode estar relacionada à presença de sítios ácidos fortes e à maior acidez total presente nesse catalisador (Tabela 1). Pode-se observar que o catalisador CuHBeta, mesmo apresentando menor acidez que o suporte, mostrou maior conversão que HBeta. Esse resultado mostra que sobre o catalisador CuHBeta, a hidrogenação ocorreu paralelamente a hidrogenólise.



O suporte HBeta apresentou seletividade somente a benzeno, confirmando a rota via hidrogenólise. Os catalisadores CoHBeta e CuHBeta apresentaram seletividade a benzeno, em torno de 80%, e seletividade a ciclohexeno+ciclohexano, em torno de 20%. Conforme o esperado, esses resultados confirmam que a hidrogenação só ocorre sobre sítios metálicos. A hidrogenação de moléculas na reação de HDO aumenta o poder calorífico e pode contribuir para melhor qualidade do biocombustível.

4 Conclusão

Diante dos resultados apresentados e, nas condições experimentais utilizadas, pode-se concluir que no DRX, os catalisadores preparados mostraram a presença de picos característicos de óxido de cobalto (Co_3O_4), óxido de cobre (CuO) e da zeólita HBeta (estrutura BEA). Através da espectroscopia no infravermelho (FTIR) identificou-se as frequências vibracionais relativas às estruturas dos óxidos de cobalto, cobre e da zeólita HBeta. As medidas de acidez por TPD- NH_3 mostraram a presença de sítios de natureza fraca, moderada e forte e, que a impregnação dos óxidos metálicos modifica a acidez do suporte.

As conversões na reação de HDO de fenol apresentaram a seguinte ordem: CoHBeta>CuHBeta>HBeta. A presença de cobre ou cobalto nos catalisadores contribui para o aumento da conversão. A maior conversão do catalisador CoHBeta está relacionada aos sítios ácidos e, também a hidrogenação que pode ocorrer paralelo a hidrogenólise do fenol. O suporte HBeta apresentou seletividade somente a benzeno, enquanto que os catalisadores apresentaram seletividade a benzeno (80%) e a ciclohexeno+ciclohexano (20%), evidenciando que a reação de HDO de fenol sobre CoHBeta ou CuHBeta ocorre através das rotas hidrogenólise e hidrogenação.

5 Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de IC do estudante Alisson H. M. da Silva e a UFSJ pela bolsa de mestrado da engenheira Elisa C. G. Tavares. Agradecemos também à FAPEMIG (processo APQ – 01988-11) pelo apoio financeiro. Ao Prof. Dr. Marco Antonio Schiavon do DCNat/UFSJ pelas análises de DRX e FTIR. Ao Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-Gonzalez do DEQ/UFSCar pelas análises de TPD- NH_3 .

Referências

BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. “A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading.” **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011, p. 4171-4186.

CABRAL, R. P. B. **Síntese e Avaliação de NiMo/Beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina**, Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008, 274p.

DĚDEČEK, J.; ČAPEK, L.; KAUCKÝ, D.; SOBALÍK, Z.; WICHTERLOVÁ, B. “Siting and distribution of the Co ions in Beta zeolite: a UV-Vis-NIR and FTIR study.” **Journal of Catalysis**, 2002, p. 198-207.

GHOSE, J.; KANUNGO, A. “Studies on the thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.” **Journal of Thermal Analysis**, 1981, p. 459-462.



GONÇALVES, A. A. S. **Craqueamento de ciclohexano sobre zeólitas ácidas: atividade, seletividade e influência da presença de mesoporosidade.** 2012. 137f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

HE, Z.; WANG, X. “Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading.” **Catalysis for Sustainable Energy**, Vol. 1, 2012, p. 28-52.

KANNAKI, K.; RAMESH, P. S.; GEETHA, D. “Hydrothermal synthesis of CuO nanostructure and their characterizations.” **Internacional Journal of Scientific & Engineering Research**, 2012, p. 1-4.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, USA.

LOIHA, S. **Synthesis of zeolite Beta as a support for metal supported catalysts for toluene hydrogenation and application of in situ xas on catalysts characterization**, Tese de Doutorado em Química, Suranaree University of Technology, Thailand, 2008. 146p.

MAKHLOUF, M. T.; ABU-ZIED, B. M.; MANSOURE, T. H. “Direct Fabrication of Cobalt Oxide Nano-particles Employing Glycine as a Combustion Fuel.” **Physical Chemistry**, Vol. 2, n. 6, 2012, p. 86-93.

MALVESTI, A. L.; MIGNONI, M. L.; SCHERE, R. P.; PENHA, F. G.; PERGUER, S. B. C. “Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco.” **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 6, 2009, p. 1491-1494.

MELO, A. C. R. de. **Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) sobre materiais micro e mesoporosos.** Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010, 154p.

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J. D.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. “A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels.” **Applied Catalysis A: General**, 2011, p. 1-19.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; GÓMEZ, E. R.; CORTEZ, L. A. B. “Tecnologia transforma resíduos em novos negócios: Bio-óleo obtido por pirólise rápida de palha e bagaço como fonte de combustível e produtos químicos.” **ALCOOLbrás**, 2005, p. 88-91.

SENOL, O. I.; RYYMIN, E. M.; VILJAVA, T. R.; KRAUSE, O. I. “Effect of hydrogen on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts.” **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Vol. 277, 2007, p. 107-112.

YANG, Y.; GILBERT, A.; XU, C. “Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol.” **Applied Catalysis A: General**. Vol. 309, 2009, p. 242-249.

ZANG, L.; DONG, L.; YU, W.; LIU, L.; DENG, B.; WAN, H.; GAO, F.; SUN, K.; DONG, L. “Effect of cobalt precursors on the dispersion, reduction, and CO oxidation of $\text{Co}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts calcined in N_2 ”. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2011, p. 464-471.