

## HÓA HỌC XANH: Xu thế tất yếu của hóa học và công nghệ hóa học

GS Hồ Sĩ Thoảng

Hóa học xanh (HHX) đã được các chuyên gia khẳng định là “tương lai” của hóa học. Vậy HHX là gì và khả năng ứng dụng nổi bật của nó trong các lĩnh vực ra sao? Việt Nam cần làm gì để bắt kịp xu thế? Bài viết sẽ góp phần trả lời các câu hỏi này.

### Tổng quan

Thực chất, HHX (Green Chemistry) không phải là một lĩnh vực hóa học như các lĩnh vực hóa học truyền thống (hữu cơ, vô cơ, hóa lý, phân tích...) mà là một xu thế của hóa học và công nghệ hóa học. Trước HHX, hóa học môi trường cũng đã xuất hiện như một lĩnh vực hóa học “phi truyền thống”, bởi vì nó bao gồm không ít những lĩnh vực hóa học truyền thống để giải bài toán bảo vệ môi trường. Phạm vi bao quát của HHX rộng hơn, ngoài các mục tiêu như của hóa học môi trường, HHX còn nhằm tạo ra các quá trình và công nghệ với mức tiêu thụ năng lượng tối thiểu có thể, sử dụng nguyên liệu và năng lượng tái tạo, triệt để tiết kiệm nguyên liệu mà mục tiêu cao nhất là không có sản phẩm phụ và phế thải. Cho nên, có thể nói, trong HHX có sự hiện diện của tất cả các lĩnh vực hóa học, nhưng với sứ mệnh đặc thù là đưa hóa học và công nghệ hóa học theo hướng làm cho xã hội phát triển an toàn và bền vững hơn. Vì vậy, HHX còn được gọi là hóa học bền vững (Sustainable Chemistry).

Thuật ngữ HHX chỉ mới xuất hiện trong thập kỷ 90 của thế kỷ trước. Năm 1998, Paul Anastas và John C. Warner đã đưa ra 12 nguyên tắc để hướng dẫn thực hành HHX [1], tóm lược trong 5 nhiệm vụ sau:

1) Thiết kế các quy trình để chuyển hóa đến mức tối đa lượng nguyên liệu thô đến sản phẩm cuối cùng.

2) Sử dụng các nguồn nguyên liệu tái tạo và các nguồn năng lượng tái tạo.

3) Sử dụng các chất an toàn, không độc hại đối với môi trường, kể cả dung môi, bất cứ khi nào có thể.

4) Thiết kế các quy trình với hiệu suất năng lượng cao.

5) Tránh việc tạo ra chất thải, coi đó là cách quản lý chất thải lý tưởng.

Rõ ràng, để thực hiện được các nhiệm vụ đó, HHX phải huy động sự tham gia của nhiều lĩnh vực hóa học và công nghệ truyền thống. Thực tế, qua hơn hai thập kỷ, các chính phủ cũng như các doanh nghiệp, nhà khoa học nhiều nước đã nhận thức được rằng, thực hành HHX không những làm cho hành tinh của chúng ta sạch và an toàn hơn mà còn mang lại lợi ích kinh tế đáng kể trên nhiều phương diện cho các quốc gia, tổ chức, cá nhân. Chỉ mới trải qua một giai đoạn phát triển ngắn, hiện nay HHX đã trở thành xu thế mạnh mẽ ở hầu hết các quốc gia, động lực phát triển tại đa số các doanh nghiệp hoạt động trong các lĩnh vực liên quan đến sản xuất hóa chất. Thành tựu nghiên cứu trong phòng thí nghiệm của HHX ngày càng nhiều, đồng thời các ứng dụng thực tế rất nhanh chóng được triển khai trong sản xuất kinh doanh, mang lại hiệu quả kinh tế và môi trường ngày càng rõ rệt.

Trong giới học thuật và công nghệ quốc tế, hiện nay có 4 tạp chí chuyên về HHX: *Green Chemistry*,

*Green Chemistry Letters and Reviews*, *ChemSusChem* và *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Hiệp hội Hóa học tinh khiết và ứng dụng quốc tế (IUPAC) đã tổ chức 6 hội nghị quốc tế về HHX; hội nghị cuối cùng mới được tổ chức ở Italy năm 2016 và hội nghị tiếp theo sẽ diễn ra vào tháng 10/2017 tại Nga. Ở nhiều quốc gia như Hoa Kỳ, Canada, Nhật Bản, Australia, Anh, Italy..., hàng năm có các giải thưởng tôn vinh các nhà khoa học và các tổ chức, doanh nghiệp có những đóng góp có giá trị trong nghiên cứu và thực hành công nghệ và kỹ thuật HHX. Riêng ở Hoa Kỳ, Cơ quan bảo vệ môi trường (EPA) phối hợp với Hội Hóa học Hoa Kỳ đặt ra giải thưởng với tên gọi “Presidential Green Chemistry Challenge Awards (PGCCA)”. Hàng năm, giải thưởng PGCCA được trao cho các công trình xuất sắc theo các hướng khác nhau của HHX. Theo thống kê [2], cho đến năm 2016 đã có 220 cá nhân và tổ chức, doanh nghiệp được nhận giải thưởng này. Điều đó chứng tỏ những phát kiến mới trong nghiên cứu tìm tòi và thực hành ứng dụng các kỹ thuật và công nghệ theo hướng HHX là rất phong phú.

### Ứng dụng nổi bật của HHX

Để thấy được những ứng dụng nổi bật và phong phú của HHX,

Đây là danh mục các công trình được Giải thưởng PGCCA cho đến năm 2016; từ danh mục này có thể tiếp tục tra cứu để nhận được nội dung tóm lược các công trình cụ thể.

trước tiên chúng ta hãy cùng nhau điểm lại một số công trình được nhận Giải thưởng PGCCA.

### **Ứng dụng quá trình metathesis**

Các nhà hóa học Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock và Yves Chauvin đoạt Giải Nobel Hóa học 2005 do đã phát minh ra quy trình xúc tác hóa học được gọi là phép hoán vị (metathesis) - Có tính ứng dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp hóa học, tiêu tốn ít năng lượng và có khả năng làm giảm phát thải khí nhà kính. Quy trình được tiến hành ở nhiệt độ và áp suất bình thường, có thể được sử dụng kết hợp với các dung môi xanh và tạo ra chất thải ít nguy hại. Công ty Elevance Renewable Sciences đã sử dụng phương pháp metathesis để phân ly (break down) một số dầu tự nhiên và tái kết hợp các mảnh lại thành các hóa phẩm có hoạt tính và tính hiệu dụng cao hơn. Công nghệ này tiêu tốn ít năng lượng và giảm phát thải khí nhà kính đến 50% so với phương pháp truyền thống. Công ty đã sản xuất được các hóa chất chuyên dụng cho nhiều mục đích, chẳng hạn như chất tẩy rửa hoạt lực cao sử dụng trong môi trường nước lạnh.

### **Alkyl hóa isobutan trên xúc tác acid rắn**

Alkylat là một thành phần pha trộn có giá trị cao đối với xăng động cơ gồm các isoparafin có áp suất hơi thấp và trị số octan cao. Theo công nghệ truyền thống, alkylat được sản xuất từ phản ứng của isobutan với các olefin nhẹ ( $C_3 - C_5$ ) trong sự có mặt của xúc tác acid lỏng, điển hình là acid hydrofluoric (HF) hoặc acid sulfuric ( $H_2SO_4$ ). Trong hơn 40 năm qua, các nhà khoa học đã cố gắng tìm cách thay thế công nghệ sử dụng acid lỏng bằng công nghệ xúc tác acid rắn, nhưng thành công rất hạn chế do các xúc tác acid rắn có hoạt tính kém hơn. Các công ty

Albemarle và CB & I đã thành công trong việc phát triển một công nghệ kết hợp quá trình trên một loại xúc tác zeolit (acid rắn) có độ acid cao với thiết kế bình phản ứng mới thay thế công nghệ cũ. Dự án đầu tiên trên thế giới bắt đầu hoạt động vào tháng 8/2015 với công suất 2.700 thùng/ngày và đã vượt quá tất cả các kỳ vọng về hiệu suất và chất lượng sản phẩm.

### **Sử dụng $CO_2$ siêu tới hạn làm dung môi**

Đóng góp của HHX cho công nghiệp sản xuất chip máy tính là một ví dụ hết sức lý thú và ấn tượng. Bình thường, quá trình này đòi hỏi tiêu tốn khá nhiều vật liệu, nước và năng lượng; tính ra, để tạo ra một con chip phải sử dụng 630 lần lớn hơn khối lượng nước, nhiên liệu (để cung cấp năng lượng) và nguyên liệu so với khối lượng của nó. Các nhà khoa học tại Phòng thí nghiệm quốc gia Los Alamos đã phát triển một quy trình sử dụng carbon dioxide siêu tới hạn làm dung môi trong một công đoạn sản xuất con chip và đã làm giảm đáng kể lượng hóa chất, năng lượng và nước cần thiết cho toàn bộ quá trình. Việc sử dụng  $CO_2$  siêu tới hạn làm dung môi hiện nay đã trở nên khá phổ biến và mang lại hiệu quả cao về kinh tế và bảo vệ môi trường.

### **Sử dụng vật liệu sinh học làm chip máy tính**

GS Richard Wool ở Đại học Delaware đã tạo ra một số vật liệu với hiệu suất cao từ nguyên liệu sinh học như dầu thực vật, lông gà và sợi lanh. Quá trình sản xuất những vật liệu này sử dụng nước và năng lượng ít hơn, tạo chất thải ít nguy hại hơn so với các quá trình của công nghiệp hóa dầu. Đó là các vật liệu được sử dụng làm chất kết dính, composit, chất tạo bột, và thậm chí cả làm các tấm mạch điện hay để thay thế vật liệu da. Đặc biệt, GS

Richard Wool đã tìm ra hướng sử dụng lông gà để làm chip máy tính. Chất keratin, một loại protein trong lông vũ, được sử dụng để chế tạo thành một dạng sợi vừa nhẹ và cứng, đủ để chịu được các tác động cơ học và nhiệt độ. Kết quả là bảng mạch in bằng lông gà thực sự hoạt động ở tốc độ gấp đôi bảng mạch truyền thống.

### **Sản xuất dược phẩm bằng xúc tác enzym**

Đặc điểm của ngành công nghiệp dược là phải thường xuyên tìm cách phát triển các loại thuốc càng ít tác dụng phụ nguy hại càng tốt và sử dụng các quy trình sản xuất ít chất thải độc hại. Các hãng Merck và Codexis đã hợp tác phát triển quy trình tổng hợp xanh chất sitagliptin thế hệ thứ hai - thành phần hoạt động trong thuốc Januvia<sup>TM</sup>, điều trị bệnh đái tháo đường týp 2. Sự hợp tác này dẫn đến quy trình xúc tác enzym làm giảm chất thải, cải thiện năng suất và độ an toàn, và loại bỏ sự cần thiết phải sử dụng chất xúc tác kim loại. Nghiên cứu ban đầu cho thấy, các chất xúc tác sinh học mới cũng sẽ hữu ích trong việc sản xuất các loại thuốc khác.

Một quy trình sản xuất dược phẩm khác của HHX cũng rất lý thú và hấp dẫn, đó là quy trình xúc tác enzym sản xuất thuốc simvastatin điều trị cholesterol dưới tên thương mại là Zocor<sup>®</sup>. Phương pháp truyền thống để sản xuất chất này gồm nhiều giai đoạn, phải sử dụng một lượng lớn các chất có tính độc hại và cũng tạo ra một lượng lớn chất thải độc hại. GS Y Tang tại Đại học California Los Angeles đã xây dựng được quy trình tổng hợp simvastatin với xúc tác enzym trên cơ sở nguyên liệu rẻ tiền và Công ty Codexis đã tối ưu hóa cả chất xúc tác và quá trình hóa học để tạo ra quy trình sản xuất hết sức hạn chế phát sinh các chất độc hại và chất thải, đồng thời có hiệu quả kinh tế cao. Một số nhà

## ■ Nhìn ra thế giới

sản xuất dược phẩm châu Âu và Ấn Độ đang sử dụng quy trình này.

### **Sản xuất chất dẻo từ nguyên liệu sinh học**

Một số công ty đã và đang phát triển việc chế tạo chất dẻo từ các nguồn tái tạo và phân hủy sinh học. Công ty NatureWorks đã thương mại hóa quá trình chế tạo các bao bì đựng thực phẩm mang nhãn hiệu "Ingeo" từ một polymer là acid polylactic nhận được trên cơ sở chuyển hóa vi sinh tinh bột ngô. Quy trình NatureWorks™ thể hiện các nguyên tắc của HHX bằng cách ngăn ngừa ô nhiễm thông qua việc sử dụng quy trình lên men tự nhiên để sản xuất acid lactic, thay thế nguyên liệu từ dầu mỏ bằng các nguyên liệu tái tạo, loại bỏ việc sử dụng dung môi cũng như các vật liệu độc hại khác và sử dụng chất xúc tác hiệu quả để giảm tiêu thụ năng lượng và nâng cao năng suất. Hãng BASF (Đức) đã phát triển một loại màng mỏng polyeste phân hủy được với thương hiệu là Ecoflex®. Họ đang sản xuất và tiếp thị các loại túi có khả năng tự phân hủy hoàn toàn được làm bằng vật liệu này trên cơ sở tinh bột sắn và calci carbonat. Các túi nhãn hiệu Ecovio® có khả năng chống rách, chống trầy xước, không thấm nước, có thể in và co giãn, nhưng dễ bị phân hủy hoàn toàn thành nước, CO<sub>2</sub> và sinh khối trong các hệ thống ủ phân công nghiệp.

### **Sản xuất sơn từ nguyên liệu sinh học**

Sơn dầu alkyd, trong quá trình khô, thải ra một lượng lớn các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) gây hại cho sức khỏe và môi trường. Các công ty đa quốc gia Procter & Gamble và Cook Composites & Polymers đã hợp tác tạo ra một loại sơn alkyd trên cơ sở este hóa acid béo (dầu đậu nành) và đường sucrose diễn ra trong điều kiện

không có dung môi, giảm được đến 50% các chất bay hơi nguy hại. Thay thế sơn alkyd thông thường bằng loại sơn này có thể làm giảm VOCs tương đương với lượng phát thải của 7 triệu xe/năm, giảm ozon tầng mặt 215 nghìn tấn/năm, và tiết kiệm được 900 nghìn thùng dầu thô mỗi năm từ các dung môi và các polymer alkyd mà nó thay thế.

### **Thay thế xúc tác kim loại quý bằng kim loại thông dụng rẻ tiền**

Hydrosilylation olefin là một phản ứng hóa học được xúc tác bằng kim loại quý (Pt, Rh, Pd...) để sản xuất silicon từ các alken và silan. Silicon có mặt trong nhiều sản phẩm tiêu dùng như keo, dụng cụ gia đình, thiết bị y tế, sản phẩm chăm sóc sức khỏe, lớp chống mòn... GS Paul Chirik ở Đại học Princeton và nhóm nghiên cứu của ông hợp tác với Momentive Performance Materials, đã khám phá ra một loại chất xúc tác hydrosilylation mới dựa trên các kim loại chuyển tiếp như sắt và cobalt có hiệu suất vượt trội so với chất xúc tác platin hiện tại. Công nghệ xúc tác kim loại chuyển tiếp này tạo cơ hội cho phép các quy trình hóa học mới cung cấp sản phẩm mong muốn theo cách độc đáo, loại bỏ các bước chưng cất và tránh tạo ra các sản phẩm phụ, chất thải không cần thiết. Quá trình xúc tác mới sản xuất các sản phẩm silicon đã được thương mại hóa. Việc phát hiện ra các chất xúc tác sắt và cobalt không đắt tiền, bền trong không khí, có hoạt độ và độ chọn lọc cao, chắc chắn có thể biến đổi cách tiếp cận công nghiệp đối với việc sản xuất các sản phẩm silicon thương mại.

### **Sản xuất chất dẻo từ khí nhà kính methan**

Trong khí quyển, khí methan có thời gian phân hủy ngắn hơn khí CO<sub>2</sub>, nhưng lại gây hiệu ứng nhà kính cao gấp 25 lần so với CO<sub>2</sub>. Thu giữ và sử dụng khí methan là một

vấn đề rất có tính thời sự. Công ty Newlight Technologies đã phát triển và thương mại hóa công nghệ thu giữ khí methan (từ các nông trại) và kết hợp khí methan với không khí để sản xuất một vật liệu nhiệt dẻo có thương hiệu là AirCarbon™. Mặc dù về nguyên lý, việc sản xuất chất dẻo từ methan không phải là mới, nhưng trước đây chưa có quy trình công nghệ nào đi theo hướng này mà vượt qua được phương pháp truyền thống của công nghiệp hóa dầu về hiệu quả kinh tế. Công nghệ của Newlight được thực hiện ở điều kiện bình thường và thân thiện với môi trường. Newlight phát triển một chất xúc tác sinh học không "tự đầu độc" bằng cách vô hiệu hóa tác động tiêu cực của các tác chất đối với polymerase polyhydroxyalkanoat (enzym trung tâm sản xuất polymer trong chất xúc tác sinh học). Kết quả là, chất xúc tác sinh học đạt được công suất trùng hợp cao hơn 9 lần so với các công nghệ trước đó. Công nghệ của Newlight cũng làm giảm chi phí đầu tư 5 lần và chi phí vận hành 3 lần, cho nên trở nên cạnh tranh hơn so với công nghệ của ngành công nghiệp hóa dầu. Trong vòng 24 tháng sau khi mở rộng quy mô vào năm 2013, AirCarbon™ đã được một loạt các công ty hàng đầu như Dell, Hewlett-Packard, IKEA, KI, Sprint, The Body Shop và Virgin ứng dụng để sản xuất các loại bao bì, hộp điện thoại di động, đồ gia dụng, và nhiều loại vật phẩm khác.

Bên cạnh những thành công trong lĩnh vực HHX đã được nhận Giải PGCCA. Các tạp chí chuyên ngành cũng đã công bố rất nhiều khám phá trong các lĩnh vực tổng hợp hữu cơ, bảo vệ môi trường, đổi mới công nghệ sản xuất hóa chất, được phẩm...

Các tác giả [3] đã phát triển một phương pháp mới, hiệu quả và xanh để tổng hợp các dẫn xuất mới của acyl hydrazide thông qua

phản ứng của các acyl hydrazides khác nhau với các este  $\alpha$ -,  $\beta$ - chứa bão hòa trong sự hiện diện của 1,4-diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO) (một base hữu cơ rẻ tiền) và tetrabutylamoni bromide (TBAB) trong điều kiện không có dung môi ở 70°C. Các tác giả cho rằng, phương pháp này cũng sẽ được ứng dụng trong các lĩnh vực nghiên cứu khác. Cũng trong điều kiện không có dung môi, các tác giả [4] đã tổng hợp được dẫn xuất mới của isatin thioetal một cách dễ dàng và hiệu quả. Phản ứng giữa spiro[1,3]dithiolan-2,3'-indolin]-2'-on và este  $\alpha$ -,  $\beta$ - không no diễn ra thuận lợi trong sự có mặt của TBAB và DABCO ở 80°C. Ngoài ra, phản ứng giữa spiro[1,3]dithiolan-2,3'-indolin]-2'-on và alkyl dihalide với sự có mặt của TBAB và base vô cơ  $K_2CO_3$  ở 80°C cũng diễn ra với hiệu suất cao. Điều đáng kể là các base được sử dụng đều dễ kiếm, các quy trình phản ứng không phức tạp, cho nên phương pháp này sẽ dễ được áp dụng và hữu ích cho các nhà hóa học tổng hợp.

Các tác giả [5] đã tổng hợp được các dihydropyrano[4,3-*b*]pyran từ hỗn hợp đa cấu tử nhờ xúc tác lipase. Các tác giả đã chứng minh rằng, phản ứng giữa benzaldehyde, malononitril và 4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on được thực hiện trong những điều kiện tối ưu như nhau thì lipase PPL tỏ ra là chất xúc tác tốt nhất, nghĩa là cấu hình (conformation) của enzym đóng vai trò quan trọng.

Các tác giả [6] lần đầu tiên thực hiện được việc sản xuất các dẫn xuất của cyclopentanon từ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) trên các xúc tác không chứa kim loại quý. Trong số các xúc tác chứa oxide của Ni, Cu, Co, Zn và Mg mang trên  $Al_2O_3$ , ở điều kiện 140-180°C, áp suất hydro 2-5 MPa, các xúc tác  $Cu-Al_2O_3$  và  $Co-Al_2O_3$  thể

hiện hoạt độ cao, đồng thời, trên xúc tác chứa đồng oxide độ chọn lọc tạo 3-hydroxymethylcyclopentanon (HCPN) đạt 86%, còn trên xúc tác chứa cobalt oxide độ chọn lọc tạo 3-hydroxymethylcyclopentanol (HCPL) đạt 94%. Một cơ chế phản ứng hợp lý được đề xuất, làm rõ vai trò của các pha kim loại bị khử và các tâm acid/base trong các chuyển hóa chính. Sau khi mất hoạt tính, các chất xúc tác đều có thể được hoàn nguyên. Các kết quả trong công trình này đã tạo ra một lộ trình xúc tác hiệu quả cho sản xuất HCPL (lần đầu tiên được tổng hợp) và keton HCPN từ HMF có nguồn gốc sinh học trên các chất xúc tác chứa kim loại chuyển tiếp trong một dung môi thân thiện với môi trường là nước.

Chuyển hóa các hợp chất lignocellulosics trong sinh khối thành nhiên liệu sinh học thông qua các quy trình với số công đoạn tối thiểu có ý nghĩa rất quan trọng. Các tác giả [7] đã nghiên cứu các chloride kim loại làm xúc tác cho phản ứng ngưng tụ aldol của furfural với aceton trong điều kiện tương tự như trong chuyển hóa polysaccharide thành furfural trước đó. Các tác giả đã sàng lọc và chọn được chất xúc tác rất tốt là  $VCl_3$ ; hiệu suất phản ứng ngưng tụ furfural với aceton đạt 94,7% các sản phẩm  $C_8$  và  $C_{13}$ . Đây chính là những sản phẩm trung gian có thể được hydro hoá dễ dàng để tạo nhiên liệu sinh học.

\*  
\* \*

Ở Việt Nam, tuy cụm từ HHX chưa được nhắc đến nhiều, nhưng trong thực tế đã có nhiều thành tựu trong các công trình nghiên cứu thuộc các lĩnh vực khác nhau như bảo vệ môi trường, sản xuất nhiên liệu sinh học, đặc biệt là trong tổng hợp hữu cơ tinh vi và bán tổng hợp các hoạt chất sinh học từ nguyên liệu thiên nhiên tạo ra các sản phẩm

cho ngành dược và các ứng dụng liên quan. Các công trình nghiên cứu được công bố rải rác trên các tạp chí trong và ngoài nước; nhiều sản phẩm có nguồn gốc tự nhiên đã được đưa vào sử dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Mặc dù vậy, nhìn chung trong giới học thuật cũng như giới kinh doanh chưa có được một xu thế có tính định hướng để thúc đẩy nghiên cứu và thực hành HHX một cách hữu hiệu. Đã đến lúc Nhà nước cũng như các tổ chức xã hội - nghề nghiệp, các doanh nghiệp, cần phối hợp đưa ra một số biện pháp có tính động viên, kích thích sự triển khai mạnh mẽ và bài bản hơn nữa các nghiên cứu lý thuyết và thực hành HHX ở các viện nghiên cứu, trường đại học và doanh nghiệp.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Paul Anastas, C. John Warner (1998), "Green chemistry: theory and practice", Oxford University Press, ISBN 9780198502340.
- [2] Presidential Green Chemistry Challenge Award Recipients by Technology, <https://www.epa.gov/greenchemistry/presidential-green-chemistry-challenge-winners>
- [3] Roghayeh Asgharzadeh, et al. (2017), "Green synthesis of new acyl hydrazide derivatives by single and double aza-Michael reaction under solvent-free conditions", *Green Chemistry Letters and Reviews*, **10(2)**, pp.80-87.
- [4] Gholamhassan Imanzadeh, et al. (2017), "Organic-salt-mediated highly regioselective N3-alkylation of 2-thiophenotoin via Michael reaction under solvent-free conditions", *Green Chemistry Letters and Reviews*, **10(1)**, pp.1-9.
- [5] Chen Xiao, et al. (2017), "Synergetic degradation of benzotriazole by ultraviolet and ultrasound irradiation", *Desalination and Water Treatment*, **10(1)**, pp.54-58.
- [6] Ramos Ruben, et al. (2017), "Selective conversion of 5-hydroxymethylfurfural to cyclopentanone derivatives over  $Cu-Al_2O_3$  and  $Co-Al_2O_3$  catalysts in water", *Green Chem*, DOI: 10.1039/C7GC00315C.
- [7] Li Huixiang, et al. (2017), "A catalytic aldol condensation system enables one pot conversion of biomass saccharides to biofuel intermediates", *Green Chem*, DOI: 10.1039/C7GC00362E.