



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Trabalho de Conclusão de Curso

ALICE KAROLINE DE ALMEIDA MARTINEZ

BIOMASSA COMO ALTERNATIVA AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E A SUA CONVERSÃO EM PRODUTOS COM VALOR AGREGADO EMPREGANDO FOTOCATÁLISE

São Carlos, SP

2024

ALICE KAROLINE DE ALMEIDA MARTINEZ

BIOMASSA COMO ALTERNATIVA AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E A
SUA CONVERSÃO EM PRODUTOS COM VALOR AGREGADO
EMPREGANDO FOTOCATÁLISE

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento
de Química da Universidade
Federal de São Carlos, para
obtenção do título de bacharel
em Química Tecnológica.

Orientadora: Profa. Dra. Arlene
Gonçalves Corrêa

São Carlos, SP

2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ser meu alicerce e me abençoar a cada dia, permitindo que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais, Marcio e Elisa, que foram minha base e minha maior motivação, estiveram ao meu lado quando escolhi o curso, quando escolhi o estágio e me apoiaram em todas as decisões. A vocês, minha eterna admiração e gratidão.

Às minhas amigas de infância, Maria Vitória, Tiemi, Maria Eduarda, Camila, Milena, Maria Carolina, Caroline, Isabela e Janaina, por estarem ao meu lado todos esses anos, contribuindo para minha formação pessoal e crescimento.

Aos amigos que a graduação me presenteou, por todos os conhecimentos compartilhados em cada disciplina e pelo apoio em São Carlos, fazendo com que eu não me sentisse sozinha. Em especial, agradeço à Vitória, pois em todos os momentos mais desafiadores da graduação e da vida pessoal, nesses 5 anos, ela esteve ao meu lado.

Aos alunos do LSPN que, além de todos os ensinamentos durante a iniciação científica, se tornaram grandes amigos e companheiros em São Carlos.

Ao meu professor do ensino médio, Alexandre, que me fez me apaixonar pela química e despertou meu interesse por esse curso de graduação.

À UFSCar, que dentre todos os altos e baixos, sempre foi uma instituição da qual tenho orgulho de fazer parte e que me cativou.

Aos professores da instituição, dos departamentos de Química, Matemática, Engenharia Química, Física, Estatística e Engenharia Civil que fizeram parte da minha graduação e contribuíram para minha formação.

À Profa. Dra. Arlene Gonçalves Correa, pela orientação nesse TCC e na iniciação científica. Foram muitos momentos de aprendizado e trocas, que me fizeram amar ainda mais a química.

À Tereos Açúcar & Energia pelo estágio concedido.

RESUMO

As questões ambientais envolvendo a utilização dos combustíveis fósseis é uma preocupação mundial. A exploração desses recursos é causadora de diversos problemas, desde vazamentos que contaminaram os mares, até a emissão de gases do efeito estufa. Nesse contexto, a busca por alternativas mais sustentáveis para substituição desses combustíveis, como os derivados do petróleo, vem ganhando destaque. Inúmeros processos da indústria química empregam a biomassa, como a produção de açúcar, papel, celulose e de óleo de soja, por exemplo. O resíduo da biomassa pode ser fonte renovável de matérias primas semelhantes às do petróleo. A catálise é um dos 12 princípios da Química Verde e está diretamente ligada a melhorias de processo, como aumento do rendimento, diminuição do tempo reacional e seletividade. A fotocatalise é uma forma de catálise que vem sendo amplamente estudada, uma vez que representa uma alternativa verde de fornecimento de energia para as reações e também por favorecer, sob condições brandas, algumas reações difíceis de se procederem sob aquecimento convencional ou por outros catalisadores. Assim, nesse trabalho, foi realizada uma pesquisa bibliográfica voltada para estudos de fotocatalise para a conversão da biomassa em produtos de valor agregado, tais como 5-hidroxi-metilfurfural (5-HMF), e os ácidos levulínico (LA), 3-hidroxi-propiônico (3-HP), furanodicarboxílico e fumárico.

Palavras chave: Biomassa. Fotocatálise. Petróleo. Fotocatalisador. Celulose. Lignina.

ABSTRACT

Environmental issues related to the use of fossil fuels are a global concern. The exploitation of these resources causes several problems, from leaks that contaminate the water, to the emission of greenhouse gases. In this context, the research for more sustainable alternatives to replace these fossil fuels, like petroleum derivatives, is gaining prominence. Numerous processes in the chemical industry involve the use of biomass, such as the production of sugar, paper, cellulose and soybean oil, for example. The biomass residue can be a renewable source of raw materials similar to petroleum. Catalysis is one of the 12 principles of Green Chemistry and is directly linked to process improvements, such as increasing yield and selectivity, and decreasing reaction time. Photocatalysis is a form of catalysis that has been widely studied, as it represents a green alternative for supplying energy for reactions and also for favoring, under mild conditions, some reactions that are difficult to carry out under conventional heating or by other catalysts. Therefore, in this work, a literature review was carried out on the photocatalytic process for the conversion of biomass into value-added compounds, such as 5-hydroxy-methylfurfural (5-HMF), and levulinic (LA), 3-hydroxypropionic (3-HP), furandicarboxylic and fumaric acids.

Keywords: Biomass. Photocatalysis. Petroleum. Photocatalyst. Cellulose. Lignin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Coluna de destilação no refino do petróleo (“Toda Matéria”, 2022).....	10
Figura 2. Ilustração dos 12 princípios da Química Verde (Júnior, Jesus e Júnior, 2022).	11
Figura 3. Fluxograma de uma usina de açúcar e álcool (adaptado da ref. (Santos Zanardi, dos e Ferreira da Costa Junior, 2016)).....	13
Figura 4. Composição orgânica da celulose, lignina e hemicelulose, encontradas na porção lignocelulósica da biomassa (Lin <i>et al.</i> , 2021).....	14
Figura 5. Representação das interações intermoleculares na celulose (Negi e Kesari, 2023).....	16
Figura 6. Estrutura das matérias primas que podem ser obtidas pela conversão da biomassa.	17
Figura 7. Possíveis produtos derivados do Ácido Levulínico (Liu <i>et al.</i> , 2020).....	18
Figura 8. Representação do complexo EDA (Lima <i>et al.</i> , 2016).....	20
Figura 9. Representação do mecanismo da fotocatalise (adaptado da ref. Mayrinck <i>et al.</i> , 2014).....	21
Figura 10. Reator autoclave empregado na reação (Zou, Zhang e Xu, 2018).	26
Figura 11. Estrutura dos catalisadores empregados em reações fotocatalisadas com mecanismo HAT.....	29

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo de obtenção do 5-HMF, a partir da celulose.	17
Esquema 2. Obtenção do Ácido Levulínico a partir da celulose (adaptado da ref. Nzediegwu e Dumont, 2021).....	18
Esquema 3. Obtenção do GVL, a partir do LA (adaptado da ref. Seretis <i>et al.</i> , 2020).	19
Esquema 4. Esquema reacional da fotodegradação da celulose e obtenção do 5-HMF, empregando TiO ₂ , como fotocatalisador.	22
Esquema 5. Obtenção do 5-HMF, a partir da fotoconversão da celulose, empregando Au-HYT como fotocatalisador.....	23
Esquema 6. Esquema reacional da fotodegradação da celulose em glicose.	24
Esquema 7. Reação de oxidação seguida da fotodegradação da lignina (adaptado da ref. (Magallanes <i>et al.</i> , 2019)).....	27
Esquema 8. Mecanismo reacional da reação contida no Esquema 7 (adaptado da ref. (Magallanes <i>et al.</i> , 2019)).....	28
Esquema 9. Representação do esquema reacional empregando CdS QD como fotocatalisador.	28
Esquema 10. Proposta mecanística em dois ciclos, fotocatalise e HAT (adaptado da ref. (Wu, Luo, <i>et al.</i> , 2020)).....	30
Esquema 11. Reação de conversão da lignina a partir de TiO ₂ com uma superfície abundante de Ti ³⁺ como fotocatalisador.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados da fotodegradação da celulose, empregando nanoestrutura plasmônica.	23
Tabela 2. Experimentos para obtenção de hidrogênio a partir da fotodegradação da celulose.	25

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. BIOMASSA COMO MATÉRIA PRIMA	15
2.2. Conversão da biomassa	15
2.2.1. Ácido Levulínico (LA)	17
2.3. Fotocatálise e a conversão da biomassa	19
2.4. Fotodegradação da celulose	22
2.4.1. Utilização de TiO ₂ como fotocatalisador na degradação da celulose	22
2.4.2. Zeólitas suportadas em metal plasmônico como fotocatalisador	23
2.4.3. Produção de hidrogênio simultânea à conversão da celulose a partir de fotocatálise	24
2.5. Fotodegradação da lignina	26
3. CONCLUSÕES.....	31
4. REFERÊNCIAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um combustível fóssil utilizado pela humanidade há séculos e que apresenta muitas utilidades. Ele se caracteriza por ser matéria-prima e/ou constituinte de diversos produtos como plásticos, calçados e cosméticos e apresenta também grande potencial energético, sendo empregado na indústria automobilística (Martins *et al.*, 2015).

Dessa forma, para utilizar todo o potencial dessa matéria prima, é preciso realizar um processo conhecido como craqueamento ou refino do petróleo extraído das reservas naturais. Esse processo consiste na quebra de moléculas maiores, sem valor, em moléculas menores, com valor agregado e que podem ser utilizadas pelas indústrias. O craqueamento ocorre em altas temperaturas e utiliza catalisadores capazes de melhorar a seletividade do processo. O resíduo gerado por esse processo é o coque, que se deposita na superfície do catalisador (Santos e Souza Jr, 2011). A Figura 1 ilustra uma torre de destilação do petróleo bruto e quais materiais são obtidos em cada temperatura do processo de craqueamento.

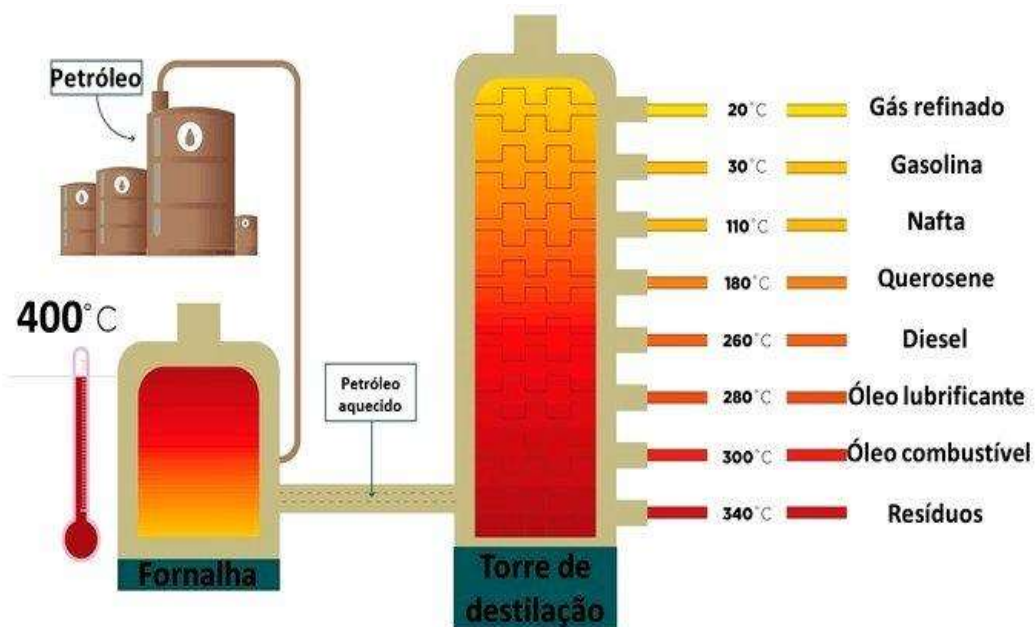


Figura 1. Coluna de destilação no refino do petróleo (“Toda Matéria”, 2022).

No Brasil, a busca por petróleo começou em 1864, ainda no período Imperial, mas sua produção teve início apenas em 1939, com a descoberta no bairro de Lobato, em Salvador (Mendes *et al.*, 2019).

Com a constante exploração desse recurso e o crescimento industrial mundialmente, os problemas ambientais causados pela utilização dos combustíveis fósseis e matérias primas derivadas do petróleo se tornaram um alerta para o planeta. A queima desses combustíveis é responsável por 90% das emissões de gases, um dos grandes causadores das mudanças climáticas (Tayra e Reis, 2020).

Nesse contexto, a química tem papel fundamental, uma vez que muitos desastres ambientais estão relacionados com processos químicos industriais (Lenardão *et al.*, 2003). Assim, como um novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente, tem-se a chamada química verde, que pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente (Lenardão *et al.*, 2003). Na Figura 2 estão ilustrados os 12 princípios da Química Verde, propostos pelos pesquisadores John C. Warner e Paul T. Anastas, no livro Química Verde: Teoria e Prática, em 1998. (Júnior, Jesus e Júnio, 2022) (Anastas e Warner, 1998)



Figura 2. Ilustração dos 12 princípios da Química Verde (Júnior, Jesus e Júnio, 2022).

Dessa forma, a necessidade de uma alternativa mais verde para os derivados do petróleo é uma realidade, pois além das questões ambientais e escassez desse recurso, os preços do petróleo são muito influenciados por fatores geopolíticos. Por exemplo, as tensões políticas em países com estoques e produção relevante e em países que demandam alto volume de barris, como é o caso do Oriente Médio, onde concentram-se os maiores níveis de produção mundial (SILVA, 2023).

Nessa perspectiva, uma alternativa de extrema relevância é a biomassa, que compreende as matérias-primas renováveis de origem florestal, agrícola ou de rejeitos urbanos e industriais, que podem se converter em energia sustentável pela combustão direta, por processos termoquímicos, catalisados ou biocatalisados (Silva *et al.*, 2021).

No Brasil, cerca de 46,1% da matriz energética é proveniente de fontes renováveis, em que 18% é proveniente da cana-de-açúcar (Silva *et al.*, 2021). O país se destaca pela produção de etanol, a partir de cana-de-açúcar, e desde o Proálcool em 1975, as iniciativas privadas investem na produção desse biocombustível (Leite e Leal, 2007). Além do Próalcool, o Brasil conta com outras políticas de incentivo ao setor canavieiro, como o CNAL (Conselho Nacional do Álcool) e a CENAL (Comissão Executiva Nacional do Álcool), o CIMA (Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool), o que justifica o grande número de usinas pelo país (Azevedo, Santos e Magalhães, 2012).

Nesse contexto, observa-se um atrativo para as multinacionais, como a Tereos Açúcar & Energia Brasil, de origem francesa e que é uma das empresas líderes do setor sucroenergético brasileiro. As sete unidades do grupo no país produzem cerca de 530 milhões de litros de etanol por safra, contribuindo para 90% menos emissões de gases de efeito estufa, em comparação com a gasolina (“Tereos Açúcar & Energia”, 2024).

De maneira geral, o processo produtivo de etanol se inicia com a moagem da cana-de-açúcar. Desse processo irão ser extraídos os caldos primário e secundário, sendo que o primário será utilizado na produção de açúcar, enquanto o secundário é encaminhado para a destilaria e passará pelo processo de fermentação (biocatálise). Após a fermentação, obtém-se o vinho de fermentação e este passa pelo processo de destilação, para retirada de água, levando ao etanol hidratado. Para a obtenção do etanol anidro, este etanol hidratado passará por um processo empregando

hexano, a fim de desfazer a mistura azeotrópica etanol-água e obter o produto anidro. A Figura 3 representa o fluxograma desse processo produtivo (Santos Zanardi, dos e Ferreira da Costa Junior, 2016).

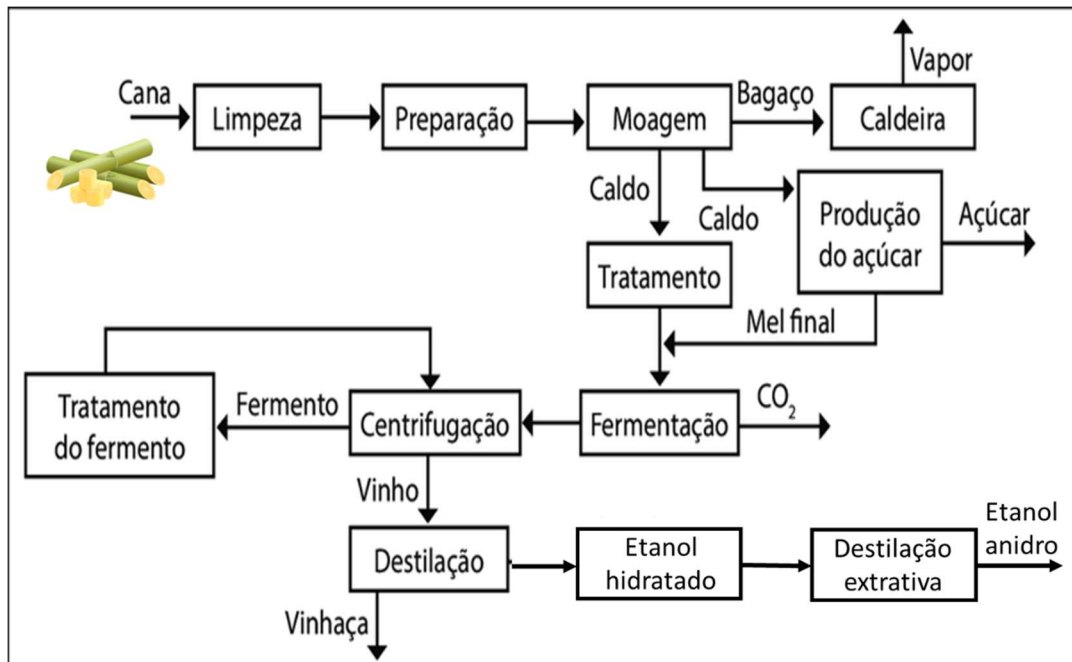


Figura 3. Fluxograma de uma usina de açúcar e álcool (adaptado da ref. Santos Zanardi, dos e Ferreira da Costa Junior, 2016).

Ainda no contexto da cana-de-açúcar, ressalta-se a produção do polietileno verde, pela Braskem, o qual é produzido a partir do etanol. Cada tonelada de polietileno verde produzido captura e fixa até 2,5 toneladas de CO₂ que estavam na atmosfera, ajudando a reduzir as emissões de gases do efeito estufa e evitar o aquecimento global (BRASKEM, 2012).

Dentre as possibilidades da biomassa, a lignocelulose atrai maior interesse, devido ao seu grande potencial na obtenção de biocombustíveis e produtos químicos, além da abundância e baixo custo. Sua composição varia de acordo com a planta, em geral a biomassa contém 30-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose e 15-30% de lignina (Wen *et al.*, 2023) (Figura 4) (Lin *et al.*, 2021). Nota-se que carboidratos também podem estar presentes na estrutura, assim como outros componentes, como taninos, resinas, ácidos graxos e sais inorgânicos. Outras substâncias especiais também podem ser isoladas da biomassa, como vitaminas,

corantes, saborizantes, essências aromáticas, óleos e proteínas (Mika, Cséfalvay e Németh, 2018).

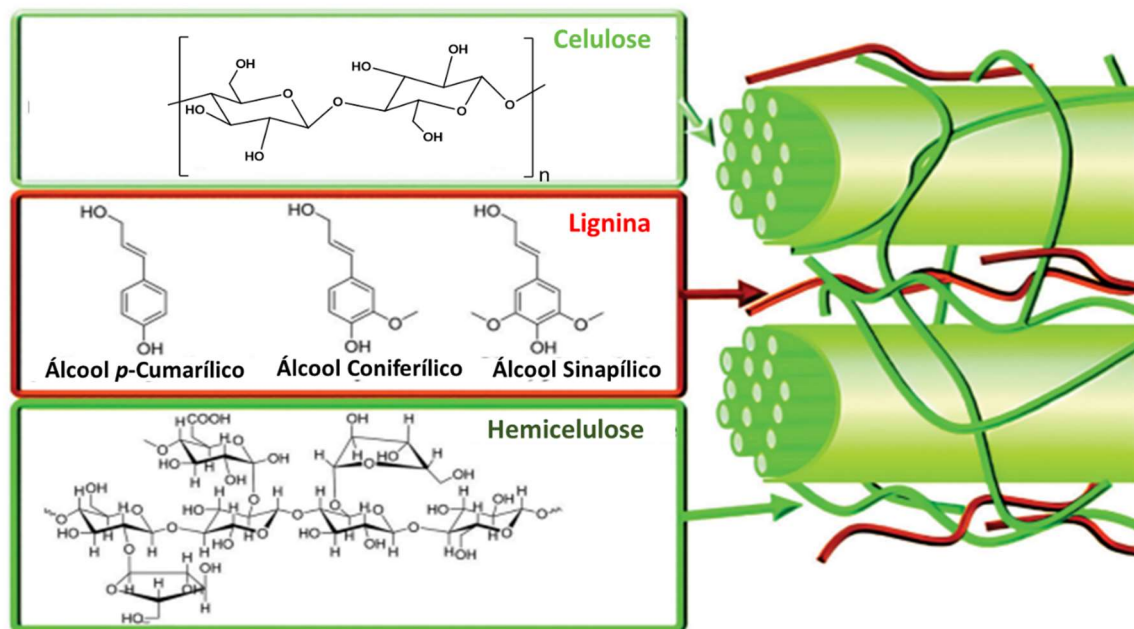


Figura 4. Composição orgânica da celulose, lignina e hemicelulose, encontradas na porção lignocelulósica da biomassa (Lin *et al.*, 2021).

Assim, estudos relacionados à utilização de biomassa na obtenção de produtos com valor agregado ganharam destaque e surgiram as “biorrefinarias”, que têm por objetivo refinar e melhorar matérias primas renováveis, para obter combustíveis e produtos químicos (Esposito e Antonietti, 2015). Dentro desse contexto, destaca-se a alta funcionalização das matérias primas oriundas da biomassa, assim, para dar valor a esses produtos, é necessário o emprego de catalisadores mais seletivos. Surge uma necessidade de desenvolver novas tecnologias químicas para a despolimerização e desoxigenação dessas fontes renováveis.

Nessa perspectiva, o estudo de diferentes formas de catálise para essas reações tem grande foco. A catálise metálica tem sido a mais desenvolvida. É possível empregar catálise homogênea, a qual favorece o *design* de catalisadores bem definidos e que possibilitam o desenvolvimento de processos cada vez mais seletivos. Outro tipo é a catálise heterogênea, que corresponde a cerca de 90% dos processos

produtivos de produtos químicos e vem sendo alvo de pesquisas, a fim de refinar o desempenho desses catalisadores aumentando o controle das reações envolvendo conversão de biomassa e maximizando a formação do produto desejado (Corrêa e Gallo, 2020).

A biocatálise possui grande aplicação na indústria química, destacando-se pela ampla gama de substratos que podem ser aplicados e pela alta seletividade das reações. Esse tipo de catálise emprega organismos vivos, como enzimas e leveduras, mas também pode empregar proteínas (Schmid *et al.*, 2001). Por fim, também pode-se empregar a fotocatalise para essas reações de conversão de biomassa em produtos com valor agregado, na qual, a partir da incidência de luz, ocorre a excitação de um fotocatalisador que irá catalisar a reação. Este tipo de catálise pode empregar catálise homogênea ou heterogênea e será o foco deste trabalho (Liu *et al.*, 2019).

2. BIOMASSA COMO MATÉRIA PRIMA

2.2. Conversão da biomassa

Para que a biomassa possa, de fato, ser convertida em produtos de valor agregado (hidrocarbonetos C-5 e C-6), é necessário que ela passe por um pré-tratamento, uma vez que a principal diferença entre a fonte renovável e a matéria prima vinda do petróleo é a quantidade de oxigênio, sendo, na biomassa, cerca de 40% de sua composição.

Nesse contexto, o processamento da celulose da biomassa é considerado desafiador, uma vez que essa porção é um homopolímero linear e cristalino, composto por unidades de glicose com alto grau de polimerização. As unidades de glicose se ligam por ligações β -1,4-glicosídicas e possuem conformação cadeira. Os grupos OH, presentes nessas moléculas, estão na posição equatorial, o que favorece fortes ligações de hidrogênio intermolecular, como pode ser observado na Figura 5. Essas interações intermoleculares são as responsáveis pela estrutura cristalina da celulose, dificultando processos que envolvam catálise ácida. Outro ponto a ser destacado sobre a estrutura da celulose, é que essas condições fazem com que ela não seja solúvel em água (Negi e Kesari, 2023).

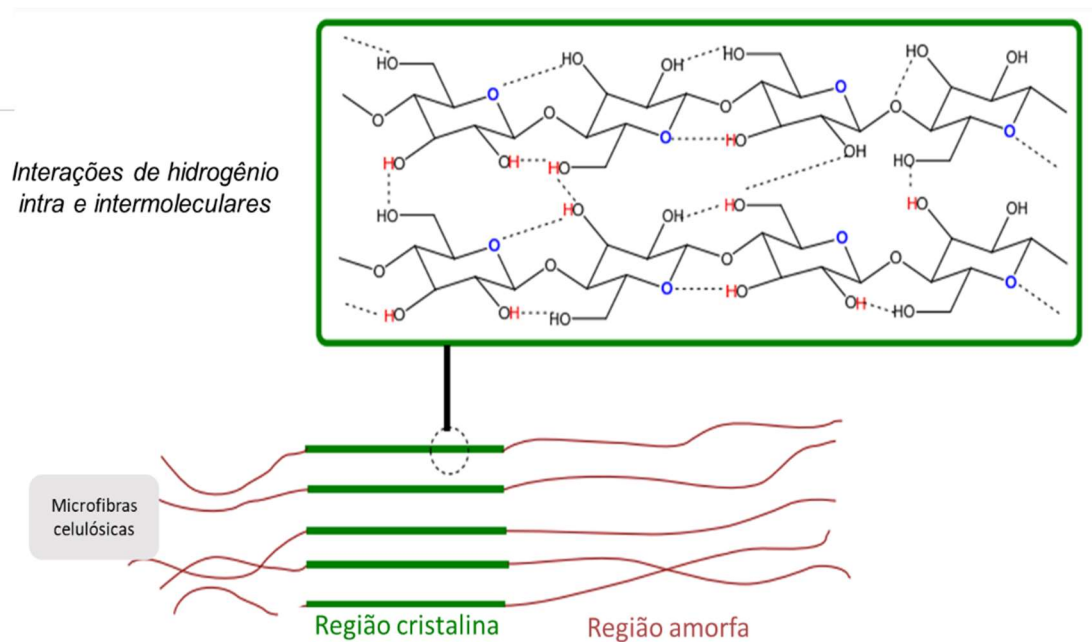


Figura 5. Representação das interações intermoleculares na celulose (Negi e Kesari, 2023).

Uma tecnologia eficiente para esse processo de decomposição e valorização da biomassa deve seguir os princípios a seguir: i) quebra da estrutura lignocelulósica, ii) redução da cristalinidade da celulose, iii) preservar as pentoses das hemiceluloses, iv) limitar a formação de produtos de degradação, v) minimizar insumos energéticos e uso de outras substâncias químicas, vi) ser simples de implementar, vii) gerar um produto de alto valor da lignina, viii) minimizar ou abolir a produção de resíduos tóxicos e perigosos e ix) gerar um gasto mínimo de água.

Após a etapa de pré-tratamento, a biomassa será convertida por quimio- ou biocatálise, para chegar aos produtos de interesse, que podem substituir as matérias primas provenientes do petróleo. Alguns potenciais candidatos à substituição são obtidos dos carboidratos, como 5-hidroxi-metilfurfural (5-HMF) **(1)**, ácido levulínico (LA) **(2)**, ácido 3-hidroxipropiônico (3-HP) **(3)**, ácido furanodicarboxílico **(4)**, ácido fumárico **(5)** (Mika, Cséfalvay e Németh, 2018) e estão representados na Figura 6.

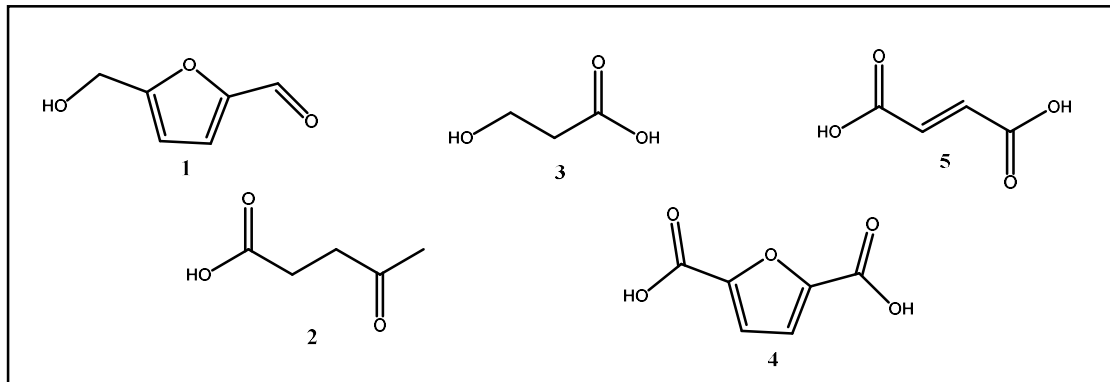
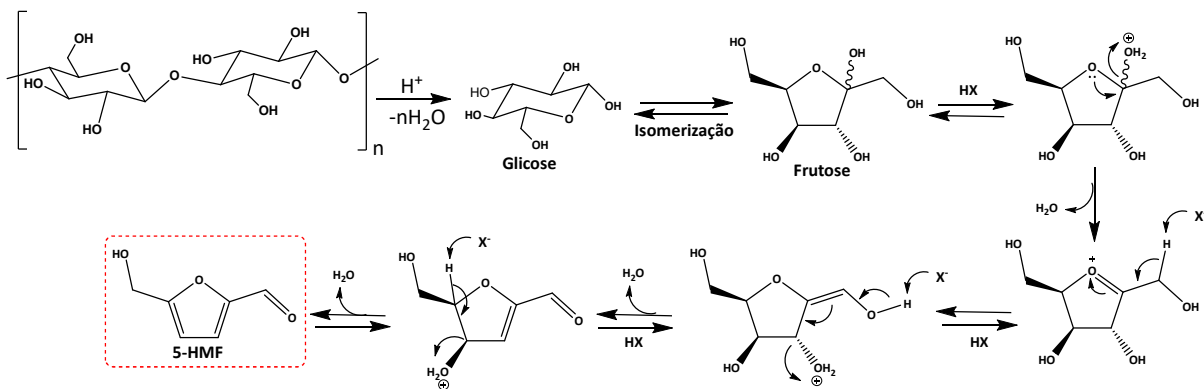


Figura 6. Estrutura das matérias primas que podem ser obtidas pela conversão da biomassa.

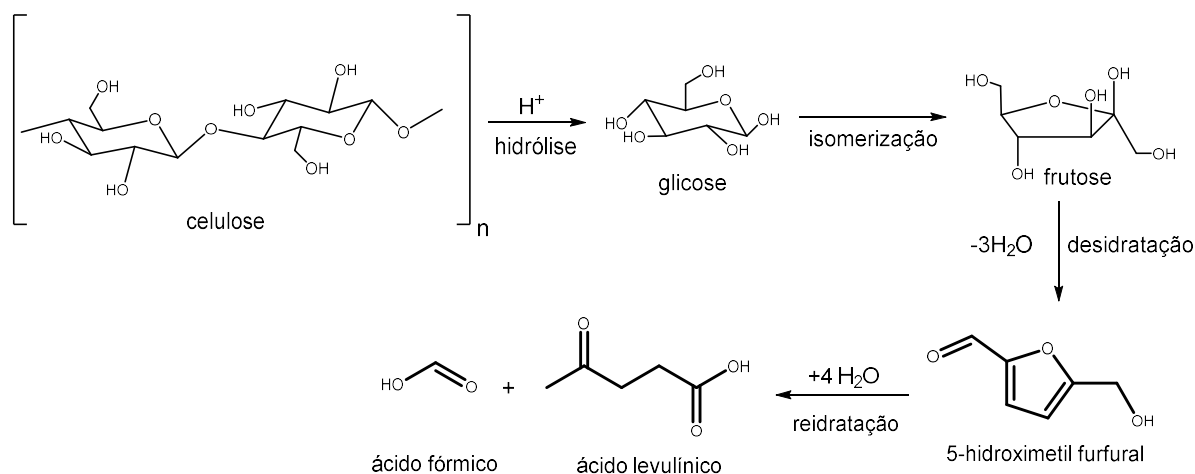
Uma proposta mecanística para a obtenção do 5-HMF a partir da celulose está representada no Esquema 1 (Galaverna e Pastre, 2017).



Esquema 1. Mecanismo de obtenção do 5-HMF a partir da celulose.

2.2.1. Ácido Levulínico (LA)

Um dos principais produtos obtidos da biomassa é o ácido levulínico (LA), pois foi reconhecido pelo Departamento de Energia Americano como um dos 20 principais produtos químicos básicos, o que o torna muito importante para o futuro das biorrefinarias devido ao seu potencial de aplicação, pela disponibilidade e alto rendimento de obtenção, a partir da biomassa (Esquema 2). A primeira forma de obtenção do LA reportada, foi em meados de 1990 e empregava um sistema de dois reatores, celulose e ácido sulfúrico como reagentes (Nzediegwu e Dumont, 2021).



Esquema 2. Obtenção do ácido levulínico a partir da celulose (adaptado da ref. Nzediegwu e Dumont, 2021).

Nesse contexto, o LA pode ser valorizado e originar moléculas com maior valor agregado. Uma forma que vem sendo explorada para essa valorização é a hidrogenação catalítica, que pode originar produtos como biocombustíveis, produtos químicos finos, solventes, aditivos da gasolina e aditivos alimentícios (Figura 7).

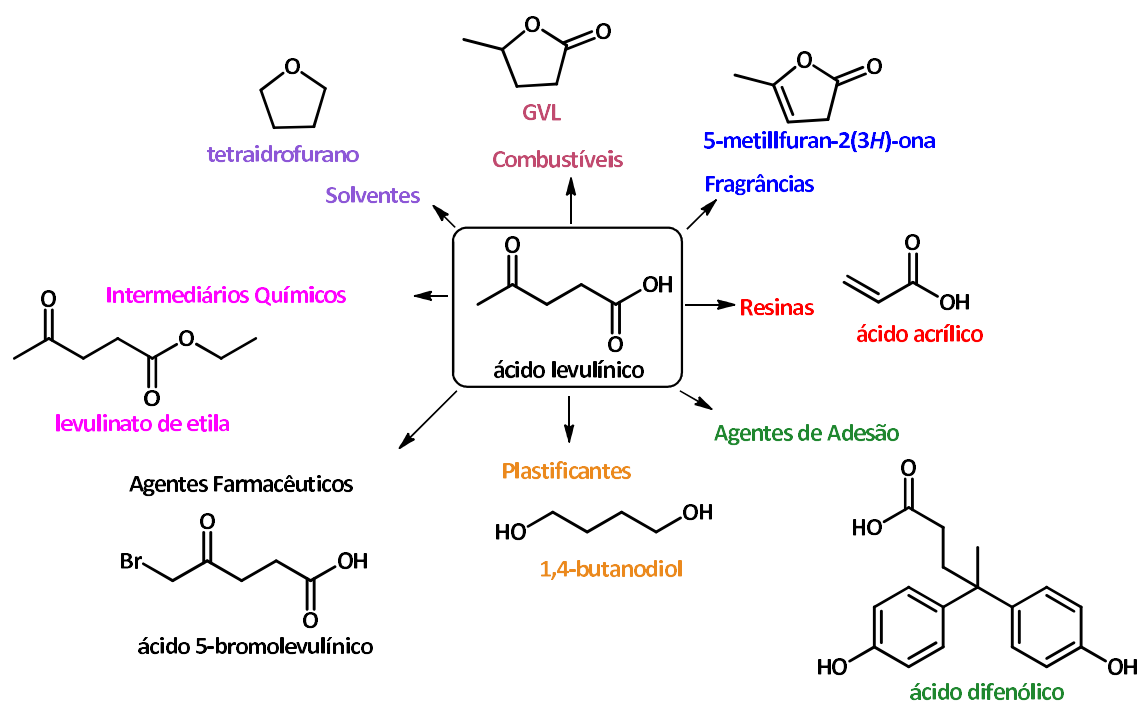
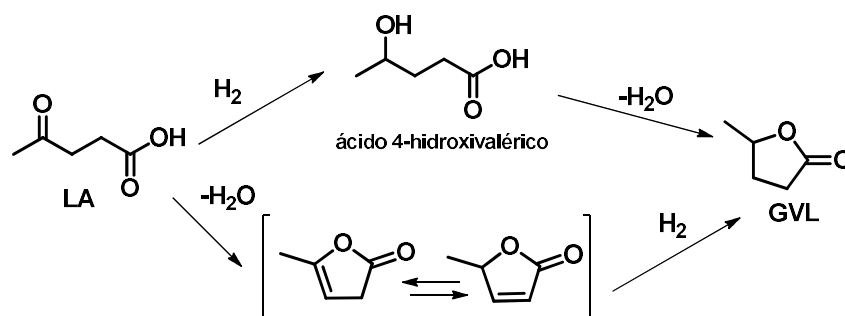


Figura 7. Possíveis produtos derivados do ácido levulínico (Liu et al., 2020).

Sistemas catalíticos de rutênio para essa hidrogenação vêm ganhando destaque, pois esse metal, sob condições brandas, é capaz de hidrogenar seletivamente a função carbonila do LA, levando a um álcool, para formar o ácido 4-hidroxisovalérico como intermediário. Em seguida, ocorrerá a desidratação espontânea e ciclização do intermediário para formar γ -valerolactona (GVL) (Esquema 3) (Seretis *et al.*, 2020).



Esquema 3. Obtenção do GVL, a partir do LA (adaptado da ref. Seretis *et al.*, 2020).

Vale ressaltar que, na sua maioria, os estudos direcionados a valorização da biomassa e dos produtos químicos básicos obtidos a partir dela, empregam catálise metálica ou biocatálise, sendo os processos fotocatalíticos alvo de estudos mais recentes (Liu *et al.*, 2020) (Seretis *et al.*, 2020).

Dessa forma, as reações fotocatalisadas para valorização e obtenção de produtos químicos a partir da biomassa tem mostrado grande potencial, uma vez que ocorrem em condições brandas, diminuem reações paralelas e a degradação das moléculas orgânicas de interesse, o que é um problema nas reações termocatalisadas. Além disso, reações fotocatalisadas facilitam a obtenção de alguns produtos, que não são facilmente obtidos por meio de outros mecanismos reacionais (Wu, Li, *et al.*, 2020).

2.3. Fotocatálise e a conversão da biomassa

A fotocatalise pode ser definida, segundo a IUPAC, como “alteração na velocidade de uma reação química sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelho na presença de uma substância – o fotocatalisador – que absorve luz e está envolvida na transformação química da reação” (“Photocatalysis”, 2008).

Essa forma de catálise vem sendo amplamente estudada, uma vez que representa uma alternativa eficiente e sustentável no fornecimento de energia para reações orgânicas. Vale ressaltar que algumas moléculas orgânicas não são capazes de absorver luz, na região do visível, por isso a utilização do fotocatalisador, geralmente um organometálico ou corante orgânico, é quase sempre necessária. Em casos onde o fotocatalisador não é necessário, a reação se procede via um complexo doador-aceptor de elétrons (*electron donor-acceptor*, EDA). Nesse caso, a associação do estado fundamental controlado pela difusão entre uma molécula rica em elétrons e outra pobre em elétrons, cria um complexo EDA, que é capaz de absorver energia (Figura 8) (Lima *et al.*, 2016).



Figura 8. Representação do complexo EDA (Lima *et al.*, 2016).

Nesse contexto, os mecanismos das reações que necessitam de um fotocatalisador podem ocorrer através da transferência de um único elétron (SET), por transferência de energia (EnT), ou pela transferência de um átomo de hidrogênio (HAT) (Lima *et al.*, 2016).

Quando um semicondutor é empregado, de maneira geral, ao incidir luz sobre a superfície do fotocatalisador, com energia igual ou superior à energia da banda proibida deste, um elétron será excitado da banda de valência para a banda de condução, gerando um “buraco” na banda de valência, mais conhecido como gap. Assim, o elétron e o gap podem recombinar-se, reagindo com o substrato (aceptores e doadores de elétrons), ou liberando energia na forma de calor. A Figura 9 esquematiza o mecanismo da fotocatalise, empregando-se ZnO como fotocatalisador (Mayrinck *et al.*, 2014).

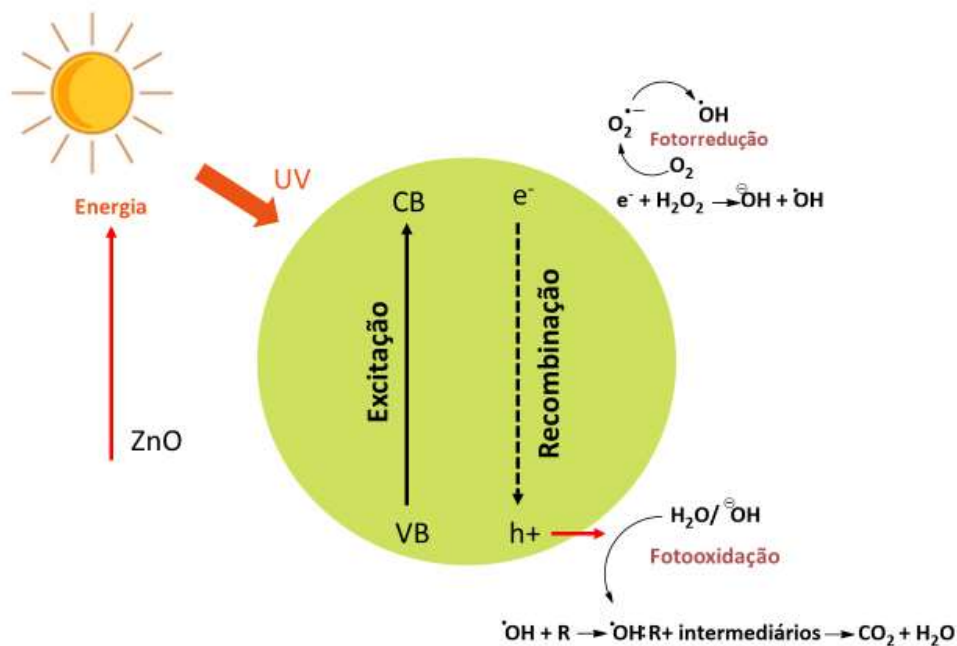


Figura 9. Representação do mecanismo da fotocatalise (adaptado da ref. Mayrinck et al., 2014)

Ainda nessa perspectiva, pode-se destacar a fotoeletroquímica (PEC), área que vem ganhando destaque pois pode utilizar a irradiação solar como fonte de energia para que as reações químicas ocorram, reduzindo custos e representando uma ferramenta importante para a obtenção de combustíveis e produtos químicos mais verdes (Blaskiewicz et al., 2024).

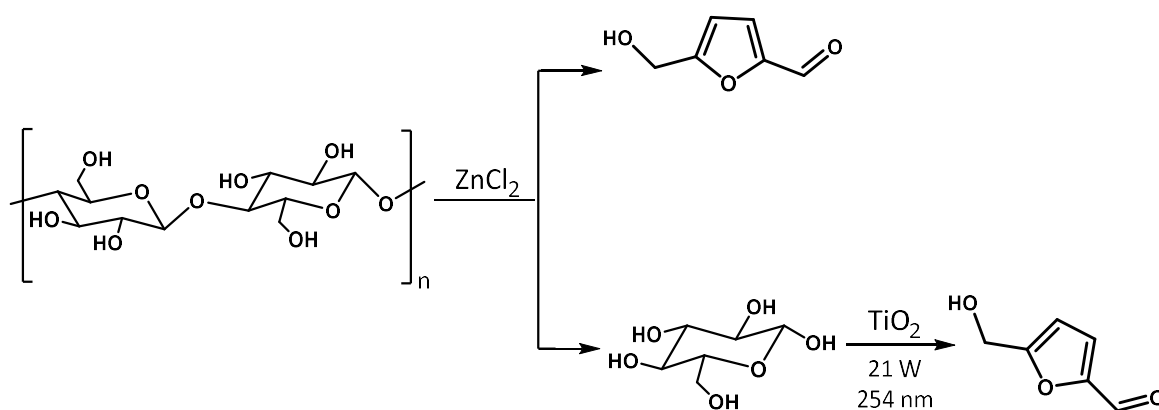
Toda placa fotovoltaica exige o emprego de um semicondutor, o qual transforma a energia solar absorvida em um estado eletrônico excitado. Estados excitados carregados opostos podem ser separados, a fim de gerar um potencial eletrônico adequado para conduzir a reação química. Nesse contexto, estudos direcionados ao design de um semicondutor robusto, de alta performance e baixo custo ganharam destaque na última década (Sivula e Krol, Van De, 2016). Destaca-se a utilização de nitretos de carbono como semicondutores devido à baixa toxicidade para seres humanos e para o meio ambiente, além da versatilidade e vasta aplicabilidade (Blaskiewicz et al., 2024).

2.4. Fotodegradação da celulose

2.4.1. Utilização de TiO_2 como fotocatalisador na degradação da celulose

O dióxido de titânio (TiO_2) é um fotocatalisador conhecido pela sua eficiência, estabilidade e por não apresentar toxicidade e por isso é amplamente estudado e reportado na literatura. A reação empregando luz ultravioleta (UV) e TiO_2 foi empregada no branqueamento do tratamento de efluentes de celulose e demonstrou bons resultados. Assim, Fan e colaboradores desenvolveram um trabalho que teve como objetivo estudar a fotodegradação da celulose, utilizando-se TiO_2 como fotocatalisador (Fan *et al.*, 2011).

Para isso, foi necessário inicialmente dissolver a celulose em uma solução de cloreto de zinco (ZnCl_2) e posteriormente, essa solução foi adicionada em um reator fotocatalítico de placa ondulada, contendo o fotocatalisador (TiO_2), o Esquema 4 representa essa reação. Ao final da reação, foi possível isolar 5-hidroxi-metilfurfural (5-HMF) (**1**) com um rendimento dez vezes maior do que apenas empregando a dissolução em ZnCl_2 , comprovando assim a eficiência do método UV/ TiO_2 na degradação da celulose (Fan *et al.*, 2011).

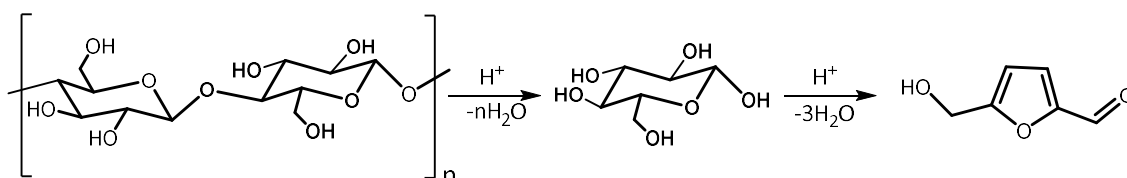


Esquema 4. Esquema reacional da fotodegradação da celulose e obtenção do 5-HMF, empregando TiO_2 , como fotocatalisador.

2.4.2. Zeólitas suportadas em metal plasmônico como fotocatalisador

No contexto da conversão de biomassa, Liu *et al.* propuseram, pela primeira vez, utilizar uma nanoestrutura plasmônica, composta de nanofibras de TiO₂, suportadas por zeólitas Y na forma protônica (HY), decorada com nanopartículas de ouro (Au-NPs) (Au-HYT), para a hidrólise da celulose (Liu *et al.*, 2011). As nanoestruturas plasmônicas possuem propriedades ópticas singulares de nanopartículas metálicas, que permitem a manipulação ativa da luz, em escala nanométrica.

Nessa perspectiva, Ke *et al.* desenvolveram estudos para o *design* de novos catalisadores que pudessem inovar esse processo. Os resultados obtidos demonstraram a eficiência da conversão da celulose, a partir do emprego de fotocatalisadores semelhantes ao desenvolvido por Liu *et al.* Assim, na presença de luz visível, empregando Au-HYT como catalisador, obteve-se glicose e 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Esquema 5), com rendimentos elevados, quando comparados com os obtidos no mesmo procedimento, na ausência de luz. Outros catalisadores também foram testados e os resultados, em rendimento (%), podem ser observados na Tabela 1 (Zhang *et al.*, 2018).



Esquema 5. Obtenção do 5-HMF, a partir da fotoconversão da celulose, empregando Au-HYT como fotocatalisador.

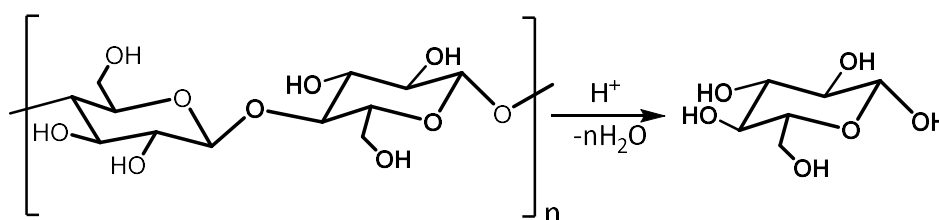
Tabela 1. Resultados da fotodegradação da celulose, empregando nanoestrutura plasmônica.

Catalisador	Com luz			Sem luz		
	Glicose	HMF	Total	Glicose	HMF	Total
Au-HYT	48,1	10,6	58,7	15,5	0	15,5
Au-YT	30,2	2,6	32,8	10,2	0	10,2
HYT	14,0	10,1	24,1	11,1	7,5	18,6
YT	24,9	5,7	30,6	19,6	4,6	24,2
HY	20,2	19,1	39,3	18,9	17,1	36,0
HT	14,9	5,7	20,6	10,6	4,9	15,5

Condições: 50 mg de celulose, 50 mg de catalisador, 500 mg de água, 4,5 g EMIMCl, 0,5 W cm⁻² de luz visível, 140 °C, 16 h.

Vale ressaltar que, para o pré-tratamento da celulose, os autores empregaram cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIMCl). Em seguida, adicionou-se água e o fotocatalisador, sob a incidência de luz e a reação se procedeu. A proposta mecanística dessa reação considera que o efeito LSPR (*Local Surface Plasmon Resonance*) é o principal responsável pela maior eficiência catalítica nas reações que receberam incidência de luz (Negi e Kesari, 2023). Esse efeito acontece em nanopartículas metálicas, quando a luz que incide sobre a superfície do material possui uma frequência semelhante à de vibração dos elétrons, levando a um pico de absorção de ressonância (Lv *et al.*, 2022).

Ainda nessa perspectiva, Li e colaboradores reportaram a utilização de zeólita suportada em Ir plasmônico (Ir/HY) na quebra das ligações β -1,4-glicosídicas da celulose, empregando radiação de luz visível (300 W) e sob condições brandas de reação (temperatura não excedendo 100°C), obtendo alta atividade e seletividade (maior que 99%) (Esquema 6). Essa reação é eficiente devido ao efeito de cooperação da região ácida da zeólita HY e o efeito fototérmico plasmônico das nanopartículas de metal (Ir), o que foi provado nesse trabalho, uma vez que a utilização da zeólita sem as nanopartículas não demonstrou atividade fotocatalítica e o emprego de IrSO₂ levou a rendimentos muito baixos (Zhang *et al.*, 2018b). Vale ressaltar que o efeito fototérmico depende da característica plasmônica das nanopartículas e está relacionado à condição de converter energia da luz em energia térmica.



Esquema 6. Esquema reacional da fotodegradação da celulose em glicose.

2.4.3. Produção de hidrogênio simultânea à conversão da celulose a partir de fotocatalise

A produção de hidrogênio, a partir de água, empregando fotocatalise é um procedimento conhecido na literatura, no entanto a maioria dos processos conhecidos necessitam de muitos agentes de sacrifício (doadores de elétrons), como álcoois, açúcares, ácidos orgânicos ou aminas, assim existe a necessidade de desenvolver métodos mais práticos e econômicos.

Nesse contexto, Zhang e colaboradores realizaram um estudo demonstrando a possibilidade de conversão da biomassa, a partir da fotocatalise e, simultânea produção de hidrogênio, utilizando a celulose e os intermediários gerados como fonte de elétrons. Para isso, desenvolveram um método de imobilização da celulose em um fotocatalisador sólido, TiO_2 , empregando luz UV. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 2, onde TC1, TC2, TC3 e TC4 foram os nomes dados às amostras de pó de TiO_2 , contendo 8 mL, 20 mL, 40 mL e 80 mL de celulose imobilizada, respectivamente, (Zhang *et al.*, 2016) demonstrando rendimentos satisfatórios na obtenção de H_2 .

Tabela 2. Experimentos para obtenção de hidrogênio a partir da fotodegradação da celulose.

Amostra	Fração celulósica (m%)	$\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_{10}$ (μmol)	H_2^a (μmol)	CO_2^a (μmol)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6^b$ (μmol)	HCOOH^b (μmol)	H_2^c (%)	CO_2^c (%)	CO_2/H_2^d	Balanco de C ^e (%)
TC1	3,0	3,3	35,8	16,7	0,3	Traços	89,5	83,5	0,47	93,4
TC2	6,5	6,6	72,5	32,0	0,3	0,5	91,7	81,0	0,44	86,6
TC3	13,0	12,1	122,5	53,8	0,5	0,7	84,5	74,2	0,44	79,2
TC4	20,5	20,1	195,2	85,3	0,7	1,1	81,2	71,0	0,43	75,1

Condições reacionais: 15 mg de amostra em 50 mL de água, luz UV, em ciclos de 6 h, 7 ciclos ao todo, 293-313 K. ^aAcumulado total de H_2 e CO_2 em 7 ciclos (teste controle). ^bSolução aquosa após irradiação foto, analisada por HPLC. ^cCálculo baseado na conversão completa da glicose em H_2 e CO_2 ($\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_{10} + 7\text{H}_2\text{O} = 12\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$). ^dRazão teórica de CO_2/H_2 é 0,5. ^e $[(\text{CO}_2) + 6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + (\text{HCOOH})]/[6\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_{10}]$.

Ainda nessa perspectiva, encontra-se na literatura um estudo com o mesmo objetivo de produção de hidrogênio, empregando a imobilização da celulose em TiO_2 platinizado, combinado com ácido sulfúrico (0,6 M) utilizando o método *one-pot*. Para o experimento, foi utilizada luz UV-vis (250 W) e um reator autoclave com uma janela de quartzo (Figura 11) (Zou, Zhang e Xu, 2018).

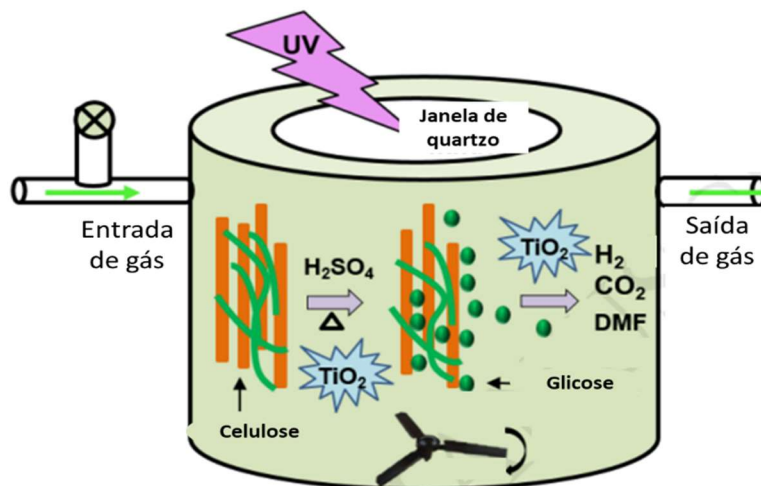


Figura 10. Reator autoclave empregado na reação (Zou, Zhang e Xu, 2018).

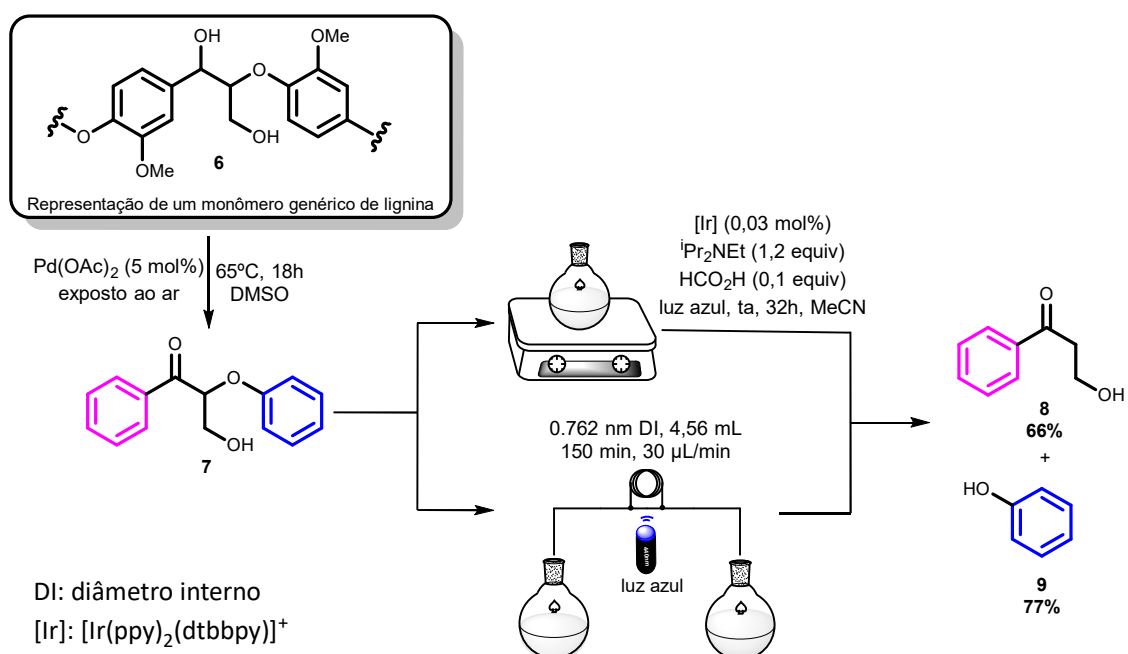
Os resultados obtidos demonstraram que sob a ação da luz houve a formação de H₂, mas para que isso ocorra a hidrólise da celulose pelo ácido é essencial, uma vez que é este processo que irá fornecer os elétrons de sacrifício necessários para a produção de hidrogênio. Assim, o método demonstrou ser eficiente e simples, quando comparado com outras formas de se obter hidrogênio (Zou, Zhang e Xu, 2018).

2.5. Fotodegradação da lignina

A lignina é um polímero polifenólico altamente oxigenado, que confere rigidez para a parede das células vegetais e é uma fonte atrativa de aromáticos com valor agregado. No entanto, sua forma não-uniforme de polimerização cria uma variedade de grupos funcionais e configurações estereoquímicas que dificultam a despolimerização dessa porção da biomassa e fazem com que a lignina não seja eficientemente aproveitada.

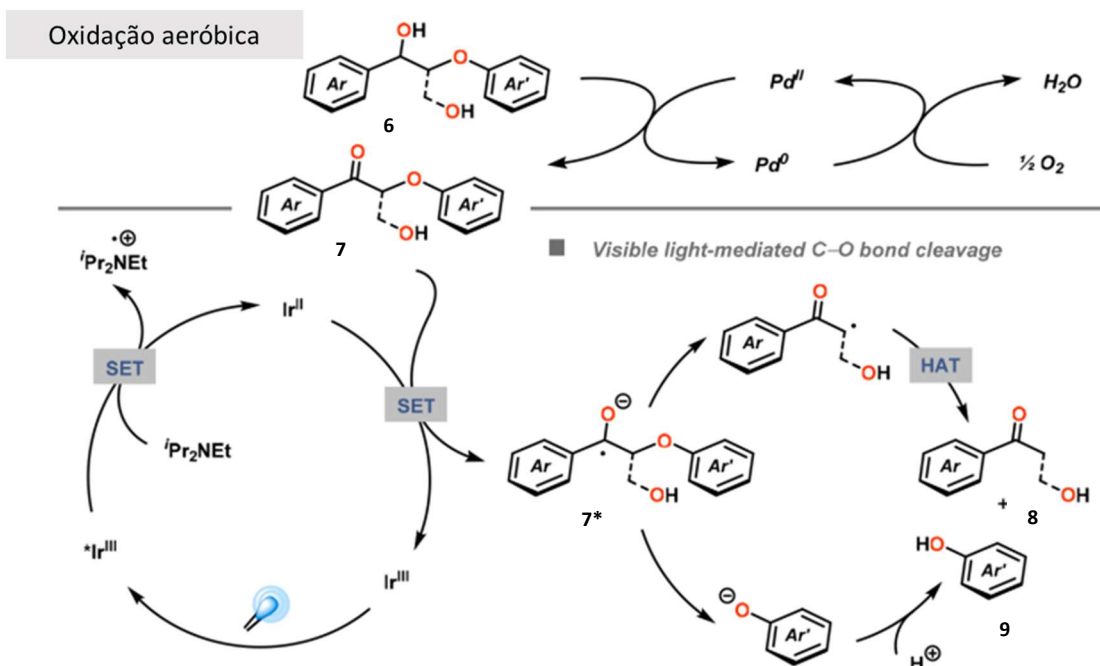
Nesse contexto, reporta-se na literatura um estudo, empregando oxidação aeróbica com paládio (Pd) e catálise fotorredox sob luz visível, para clivagem seletiva das ligações C-O (ligações β-O-4), sob condições brandas, levando a formação de cetonas e fenóis. Além disso, a reação se mostrou promissora em fluxo contínuo, levando a uma diminuição do tempo de conversão, de 32 horas para 2,5 horas (Esquema 7). O estudo também mostrou que a reação é bem sucedida sob luz solar na presença

do fotocatalisador, o que demonstra a importância e utilidade de reações fotocatalisadas no futuro da obtenção de produtos químicos (Magallanes *et al.*, 2019).



Esquema 7. Reação de oxidação seguida da fotodegradação da lignina (adaptado da ref. (Magallanes *et al.*, 2019)).

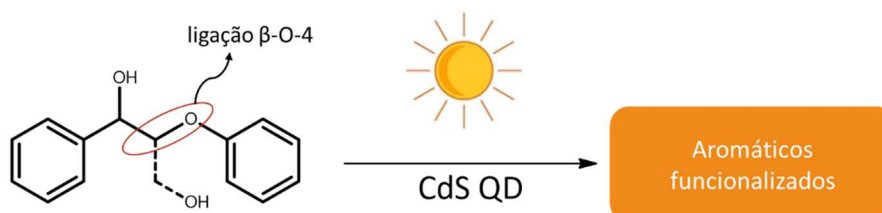
A proposta mecanística para essa reação está representada no Esquema 8.



Esquema 8. Proposta de mecanismo da reação mostrada no Esquema 7 (adaptado da ref. Magallanes *et al.*, 2019).

Ainda nessa perspectiva, Wu *et al.* realizaram um trabalho que apresentou uma maneira eficiente de degradação e valorização da lignina, a partir da energia da luz solar, obtendo-se como produtos aromáticos funcionalizados. A reação tem por objetivo a clivagem das ligações β -O-4, assim primeiramente é necessário oxidar as ligações C_{α} -OH, formando cetonas e ativando as ligações β -O-4, sendo possível a posterior quebra redutiva das mesmas (Wu *et al.*, 2018) (Esquema 9).

Neste trabalho, o fotocatalisador empregado foi o composto CdS QD (CdS Quantum Dots), nanopartícula menor do que seu λ_{exc} de Bohr, nesse caso, menor que 6,4 nm (Wu *et al.*, 2018).



Esquema 9. Representação do esquema reacional empregando CdS QD como fotocatalisador.

Outro trabalho descrito na literatura, considera a conversão fotocatalítica direta pela clivagem das ligações C_β-O da lignina. Esse método é considerado mais eficiente e barato, uma vez que a clivagem ocorre pelo processo redox-neutro, não sendo necessário o emprego de redutores ou oxidantes de sacrifício e leva a formação dos mesmos produtos de interesse. Assim, a reação se procede com o emprego de um sistema homogêneo, utilizando 4CzIPN (**10**) ou [Ir(ppy)₂dtbbpy]PF₆ (**11**) (Figura 12) como fotocatalisador, via transferência de um átomo de hidrogênio (HAT) com HSCH₂CO₂Me, sob luz azul (Chen *et al.*, 2019) (Wu, Luo, *et al.*, 2020).

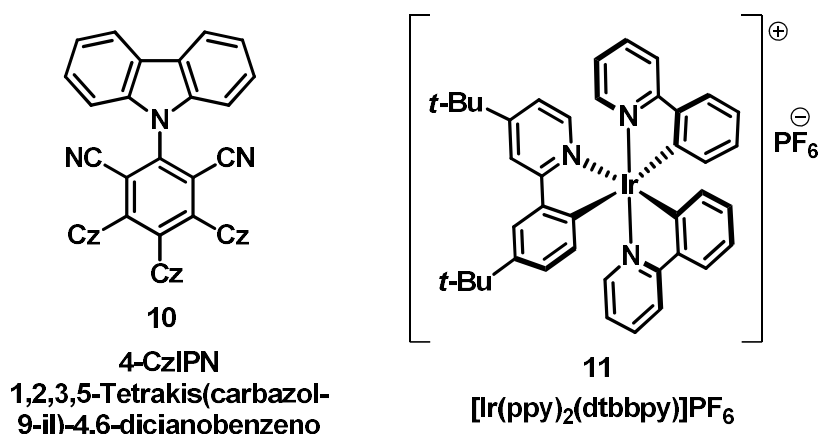
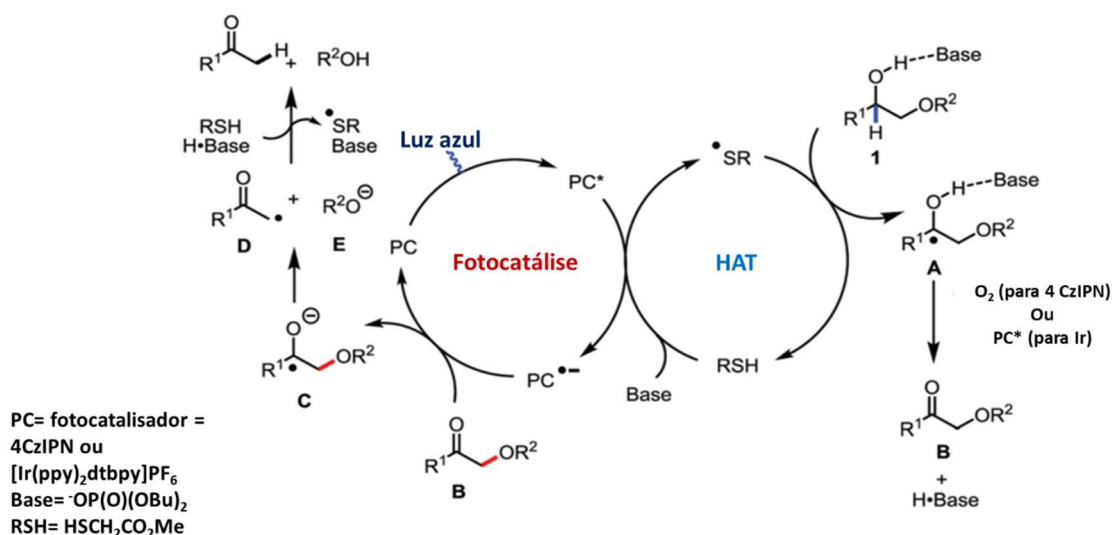


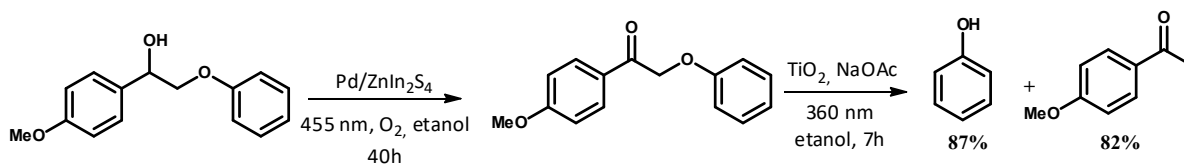
Figura 11. Estrutura dos catalisadores empregados em reações fotocatalisadas com mecanismo HAT.

O mecanismo de transferência de um átomo de hidrogênio (HAT) é um mecanismo importante para reações orgânicas, uma vez que permite a ativação de ligações alifáticas (R-H) de maneira bastante seletiva. Nessa transformação química, ocorre o movimento, de forma concertada, de um próton e um elétron, entre dois substratos, em uma única etapa cinética (Capaldo e Ravelli, 2017). A proposta mecanística para essa reação está representada no Esquema 10.



Esquema 10. Proposta mecânica em dois ciclos: fotocatalise e HAT (adaptado da ref. Chen *et al.*, 2019).

Ainda sobre a conversão fotocatalítica direta da lignina, Zhang *et al.* reportaram um estudo no qual empregava-se TiO₂ com uma superfície abundante de Ti³⁺ como fotocatalisador, para a clivagem das ligações C_β-OAc (ligações β-O-4), utilizou-se um comprimento de onda de 365 nm. Foi possível observar que a adsorção das β-O-4 das cetonas, nos íons Ti³⁺ formados *in situ*, enfraqueciam as ligações C_β-OAc, levando-as a serem clivadas, resultando em um fenol e uma cetona. Essa reação está representada no Esquema 11. Nesse trabalho, para a completa conversão das ligações β-O-4 e obtenção de monômeros, a lignina foi submetida a outro processo, empregando Pd/ZnIn₂S₄ como fotocatalisador, para oxidação das ligações C_α-OH à C_α=O, e nessa etapa o comprimento de onda empregado foi de 455 nm (Zhang e Wang, 2020).



Esquema 11. Reação de conversão da lignina a partir de TiO₂ com uma superfície abundante de Ti³⁺ como fotocatalisador.

3. CONCLUSÕES

Frente ao apresentado, é notável o potencial da biomassa como fonte renovável de combustíveis e produtos químicos que atualmente são, em maioria, oriundos do petróleo. A preocupação mundial com os impactos da exploração do petróleo ao meio ambiente faz com que os estudos em torno dessa alternativa cresçam cada vez mais.

Além disso, a preocupação com metodologias mais verdes vem ganhando mais espaço também na escala industrial e processos produtivos como a fotocatalise atraem atenção, uma vez que a luz solar pode ser empregada, tornando o processo além de sustentável, mais barato. No entanto, um número baixo de trabalhos descrevendo o desenvolvimento e aplicação de fotocatalisadores eficientes e seletivos foi encontrado na literatura. Dessa forma, essa área ainda carece de estudos.

Por outro lado, sabe-se que o processo para que a biomassa seja de fato bem aproveitada é lento, ainda é preciso investir em tecnologia e estudos para torná-la competitiva com o petróleo e conscientizar as indústrias do valor que esse “resíduo” pode possuir.

4. REFERÊNCIAS

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. ilustrada, ed. [s.l.] Oxford University Press, 1998, 1998.

AZEVEDO, M. S. DE; SANTOS, R. V. DE O.; MAGALHÃES, T. V. Produção de Etanol no Brasil. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 151–154, 2012.

BLASKIEVICZ, S. F. *et al.* Carbon Nitrides in Photoelectrochemistry: State of the Art and Perspectives Beyond Water Splitting. **ACS Applied Energy Materials**, v.7, n. 8, p. 3021–3038, 2024.

BRASKEM. Biopolímero Polietileno Verde, inovação transformando plástico em sustentabilidade. p. 1–6, 2012.
https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Catalogo_PE_Verde.pdf

CAPALDO, L.; RAVELLI, D. Hydrogen Atom Transfer (HAT): A Versatile Strategy for Substrate Activation in Photocatalyzed Organic Synthesis. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2017, n. 15, p. 2056–2071, 2017.

CHEN, K. *et al.* Visible light induced redox neutral fragmentation of 1,2-diol derivatives. **Chemical Communications**, v. 55, n. 87, p. 13144–13147, 2019.

CORRÊA, A. G.; GALLO, J. M. R. No Title. *In*: **Biomassa: Estrutura, Propriedades e Aplicações**. [s.l.] EDUFSCar, 2020 .

ESPOSITO, D.; ANTONIETTI, M. Redefining biorefinery: the search for unconventional building blocks for materials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5821–5835, 2015.

FAN, H. *et al.* Photodegradation of cellulose under UV light catalysed by TiO₂. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 8, p. 1107–1112, 2011.

GALAVERNA, R.; PASTRE, J. C. Production of 5-(Hydroxymethyl) furfural from biomass: Synthetic challenges and applications as building block in polymers and liquid fuel production. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 248–273, 2017.

JÚNIOR, C.; JESUS, D.; JÚNIOR, G. Química Verde E a Tabela Periódica De Anastas E Zimmerman: Tradução E Alinhamentos Com O Desenvolvimento Sustentável. **Química Nova**, v. 45, n. 8, p. 1010–1019, 2022.

- LEITE, R. C. DE C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos CEBRAP**, n. 78, p. 15–21, 2007.
- LENARDÃO, E. J. *et al.* Green chemistry - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003.
- LIMA, C. G. S. *et al.* Organic Synthesis Enabled by Light-Irradiation of EDA Complexes: Theoretical Background and Synthetic Applications. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 3, p. 1389–1407, 2016.
- LIN, L. *et al.* Emerging heterogeneous catalysts for biomass conversion: Studies of the reaction mechanism. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 20, p. 11270–11292, 2021.
- LIU, C. *et al.* Production of Levulinic Acid from Cellulose and Cellulosic Biomass in Different Catalytic Systems. **Catalysts** v. 10, n. 9, p. 1066, 2020.
- LIU, X. *et al.* Photocatalytic conversion of lignocellulosic biomass to valuable products. **Green Chemistry**, v. 21, n. 16, p. 4266–4289, 2019.
- LIU, Y. *et al.* A TiO₂-nanotube-array-based photocatalytic fuel cell using refractory organic compounds as substrates for electricity generation. **Chemical Communications**, v. 47, n. 37, p. 10314–10316, 2011.
- LV, S. *et al.* Review on LSPR assisted photocatalysis: effects of physical fields and opportunities in multifield decoupling. **Nanoscale Advances**, v. 4, n. 12, p. 2608–2631, 2022.
- MAGALLANES, G. *et al.* Selective C-O Bond Cleavage of Lignin Systems and Polymers Enabled by Sequential Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidation and Visible-Light Photoredox Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 3, p. 2252–2260, 2019.
- MARTINS, S. S. DA S. *et al.* Produção De Petróleo E Impactos Ambientais: Algumas Considerações. **Holos**, v. 6, p. 54, 2015.
- MAYRINCK, C. *et al.* Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.
- MENDES, A. P. DO A. M. *et al.* Produção de Petróleo Terrestre no Brasil. **BNDES**, v. 25, n. 49, p. 215–264, 2019.
- MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 505–613, 2018.

NEGI, A.; KESARI, K. K. Light-Driven Depolymerization of Cellulosic Biomass into Hydrocarbons. **Polymers**, v. 15, n. 18, p. 1–22, 2023.

NZEDIEGWU, E.; DUMONT, M. J. Chemo-Catalytic Transformation of Cellulose and Cellulosic-Derived Waste Materials into Platform Chemicals. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 6, p. 2825–2851, 2021.

Photocatalysis. **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, v. 293, p. 4580, 2008.

SANTOS, V. M. L. DOS; SOUZA JR, M. B. DE. Identificação e Controle Preditivo do Processo de Craqueamento Catalítico do Petróleo. **Revista Semiárido De Visu**, v. 1, n. 1, p. 47–64, 2011.

SANTOS ZANARDI, M. DOS; FERREIRA DA COSTA JUNIOR, E. Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil. **Revista Liberato**, v. 17, n. 27, p. 20–34, 2016.

SCHMID, A. *et al.* insight review articles Expansion phase. **Nature**, v. 409, n. January, p. 258–268, 2001.

SERETIS, A. *et al.* Recent Advances in Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation Reactions of Renewable Biomass-Derived Levulinic Acid in Aqueous Media. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. April, p. 1–22, 2020.

SILVA, C. E. V. A variação do preço do petróleo no período pandêmico e de conflitos geopolíticos. Trabalho de Conclusão de Curso, UFAM, p. 28, 2023.

SILVA, S. P. *et al.* a Importância Da Biomassa Na Matriz Energética Brasileira the Importance of Biomass in the Brazilian Energy Matrix. **Pensar Acadêmico**, v. 19, n. 2, p. 557–583, 2021.

SIVULA, K.; KROL, R. VAN DE. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 2, 2016.

TAYRA, F. T.; REIS, J. A. DOS. Impactos Dos Subsídios Aos Combustíveis Fósseis: Impostos Sobre Carbono E Desdobramentos No Brasil. **Revista Contexto Geográfico**, v. 5, n. 10, p. 116, 2020.

Tereos Açúcar & Energia. Disponível em: <<https://br.tereos.com/pt-pt/atividades-e-produtos/linhas-de-produtos/alcool/>>.

Toda Matéria. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/refino-petroleo/>>.

- WEN, H. *et al.* Recent Advances in Furfural Reduction via Electro- And Photocatalysis: From Mechanism to Catalyst Design. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 23, p. 15263–15289, 2023.
- WU, X. *et al.* Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 10, p. 772–780, 2018.
- WU, X.; LI, J.; *et al.* Selectivity Control in Photocatalytic Valorization of Biomass-Derived Platform Compounds by Surface Engineering of Titanium Oxide. **Chem**, v. 6, n. 11, p. 3038–3053, 2020.
- WU, X.; LUO, N.; *et al.* Photocatalytic transformations of lignocellulosic biomass into chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 17, p. 6198–6223, 2020.
- ZHANG, B. *et al.* Photothermally promoted cleavage of B-1,4-glycosidic bonds of cellulosic biomass on Ir/HY catalyst under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, n. June, p. 660–664, 2018.
- ZHANG, B. *et al.* Photothermally promoted cleavage of B-1,4-glycosidic bonds of cellulosic biomass on Ir/HY catalyst under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, n. March, p. 660–664, 2018b.
- ZHANG, C.; WANG, F. Catalytic Lignin Depolymerization to Aromatic Chemicals. **Accounts of Chemical Research**, v. 53, n. 2, p. 470–484, 2020.
- ZHANG, G. *et al.* Simultaneous cellulose conversion and hydrogen production assisted by cellulose decomposition under UV-light photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 52, n. 8, p. 1673–1676, 2016.
- ZOU, J.; ZHANG, G.; XU, X. One-pot photoreforming of cellulosic biomass waste to hydrogen by merging photocatalysis with acid hydrolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 563, p. 73–79, 2018.