



# Deshidratación de fructosa hacia productos de interés industrial empleando el pirocloro ácido antimónico $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

## Dehydration of fructose towards products of industrial interest using antimononic acid pyrochlore $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Presentación: 14/02/2024

Aprobación: 11/03/2024

### **Eliana Diguilio**

Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (CITeQ-UTN-CONICET), Córdoba – Argentina  
ediguilio@frc.utn.edu.ar

### **Sergio Mayer**

Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces, Grenoble, LEPMI – Francia  
sergiomayer91@gmail.com

### **Horacio Falcón**

Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (CITeQ-UTN-CONICET), Córdoba – Argentina  
hfalcon@frc.utn.edu.ar

### **Resumen**

El pirocloro  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{Sb}$ ) fue sintetizado mediante tratamiento de óxido de antimonio (III) ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), para ser evaluado en la deshidratación de fructosa a 5-hydroxymethylfurfural (HMF) en un sistema bifásico FA/FO ( $\text{H}_2\text{O}$ /MIBK:2butanol). Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tubular (15 mL) con rosca de teflón. El reactor se cargó con 1.5 ml de solución concentrada de fructosa (30 % p/p), 3.5 ml de solvente extractor MIBK: 2 butanol (7:3) y 50 mg de catalizador. El objetivo fue estudiar el efecto de factores como tiempo y temperatura de reacción, sobre la formación del producto de interés, logrando una conversión de sustrato del 93 % y un rendimiento a HMF del 79 %, luego de 90 min de reacción a 120 °C. Más importante aún, este sistema catalítico fue muy eficiente alcanzando un elevado rendimiento a HMF, superior

a los reportados al emplear soluciones concentradas de fructosa (30% p/p). Por lo tanto, el pirocloro  $H_2Sb$  se presenta como un catalizador muy prometedor para la obtención de HMF mediante transformaciones de carbohidratos, provenientes de biomasa.

**Palabras claves:** 5-Hidroximetilfurfural, Pirocloro, Biomasa.

## Abstract

Pyrochlore ( $H_3O)_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$  ( $H_2Sb$ ) was synthesized by treating with antimony oxide (III) ( $Sb_2O_3$ ) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ), to be evaluated in dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a biphasic system FA/FO ( $H_2O$ / MIBK:2 butanol). The catalytic tests were carried out in a tubular glass reactor (15 mL) with a Teflon thread. The reactor was loaded with 1.5 ml of concentrated fructose solution (30% w/w), 3.5 ml of extracting solvent MIBK: 2butanol (7:3) and 50 mg of catalyst. The objective was to study the effect of factors such as reaction time and temperature on the formation of interest product, achieving a substrate conversion of 93% and a HMF yield of 79%, after 90 min of reaction at 120° C. More importantly, this catalytic system was very efficient, achieving a high HMF yield, higher than those reported when using concentrated fructose solutions (30% w/w). Therefore, pyrochlore  $H_2Sb$  is presented as a very promising catalyst for obtaining HMF through carbohydrate transformations from biomass.

**Keywords:** 5-Hydroxymethylfurfural, Pyrochlore, Biomass.

## Introducción

El progresivo agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, así como, los problemas ambientales asociados a esto han fomentado la búsqueda de nuevas fuentes de energía, resultando de gran interés la transformación de materias primas renovables en biocombustibles y biopolímeros, que puedan reemplazar a los derivados fósiles análogos, (Chávez, 2019), (Murillo et al., 2020), (Johana et al., 2023). Según reportes de la última década, la obtención de derivados furánicos a partir de carbohidratos representa una de las rutas más importantes para la obtención de energía mediante un proceso sostenible y compuestos químicos “plataforma”, que son el punto de partida de otros muchos de gran valor añadido; (Nie et al., 2020), (Roa et al., 2023). En los últimos años, varios productos químicos se han sintetizado con éxito, entre ellos, el 5-HMF, un compuesto plataforma importante. Debido a su estructura constituida con dos grupos funcionales combinados con un anillo furánico, el 5-HMF se puede transformar en una serie de compuestos con aplicaciones de alto potencial, incluyendo  $\gamma$ -valerolactona, ácido levulínico, etil levulinato (EL), 2,5-dimetilfurano (DMF), 5-etoximetilfurfural (EMF), entre otros; (Pereira et al., 2021), (Zuo et al., 2022).

El desarrollo de nuevos materiales para catálisis heterogénea requiere el control de parámetros estructurales y de los sitios activos. Al alterar ligeramente la composición o la estructura tridimensional del compuesto a través de las variables de síntesis y postratamientos, se pueden desarrollar materiales con propiedades específicas (Lima et al., 2021), (García-Serna et al., 2022). La mayoría de los compuestos de tipo pirocloro conocidos en la literatura, se han preparado anteriormente mediante reacciones en estado sólido y a temperaturas elevadas ( $\sim 1100^\circ C$ ), (Woodward et al., 1999). En publicaciones anteriores se desarrollaron los primeros hallazgos sobre los pirocloros wolframatos de antimonio obtenidos por reacción en estado

sólido y reacciones hidrotermales en medios ácidos; (Michel et al., 1973) y (Knyazev et al., 2010). También fueron descritos wolframatos y teluratos de niobio obtenidos por reacción en estado sólido, (Darriet et al., 1971), (Sleight et al., 1978). Estos materiales tienen características únicas e importantes, como estructuras abiertas, presentando importantes ventajas sobre los catalizadores convencionales, debido a una mejor difusión de reactivos y productos dentro de los túneles o canales interconectados presentes en la estructura (Mayer et al., 2020). Todas estas propiedades lo convierten en un material prometedor para catálisis, adsorción, materiales de soporte y remediación ambiental.

En trabajos reportados por nuestro grupo, fueron sintetizados y caracterizados el óxido con estructura y composición de pirocloro  $\text{KSbTeO}_6$ , (Alonso et al., 2017). Entre sus propiedades más destacables, resalta la existencia de canales abiertos tridimensionales interconectados, esto permite la lábil difusión de los iones de  $\text{K}^+$ . A partir de este precursor, mediante un intercambio iónico en ácido sulfúrico a 453 K durante 12 h fue obtenido el pirocloro defectuoso  $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$  (Mayer et al., 2020). Este material presenta iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) muy difusibles, lo cual lo hace atractivo, con una conductividad de protones comparable a la de Nafion® por encima de los 160° C.

Por lo expuesto, estos resultados nos llevaron a la búsqueda de pirocloros defectuosos alternativos, que pudieran ofrecer una difusión superior de iones de átomos, lo que derivaría en propiedades ácidas y/o catalíticas asociadas. En el caso de  $\text{H}_2\text{Sb}$  (ácido antimónico) con la siguiente composición precisa  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , es la conformación de grupos de octaedros  $\text{SbO}_6$  compartiendo vértices, formando una red tridimensional de  $\text{Sb}_2\text{O}_6$ , (S. F. Mayer et al., 2019). Las moléculas de agua e  $\text{H}_3\text{O}^+$  se desplazan libremente por los túneles constituidos por las uniones de cavidades tetraédricas intersticiales de la estructura.

El objetivo principal de este trabajo ha sido desarrollar un catalizador eficiente para la obtención de 5-HMF a partir de la deshidratación de fructosa, teniendo en cuenta la influencia de la acidez del catalizador sobre la actividad y rendimiento al producto deseado. Para este fin se sintetizó un catalizador con estructura de pirocloro  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  mediante un proceso de oxidación de una suspensión de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## Experimental

### Síntesis del catalizador $\text{H}_2\text{Sb}$

El catalizador  $\text{H}_2\text{Sb}$  fue preparado mediante suspensión acuosa, por reacción directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . El procedimiento consistió en añadir 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (110 volúmenes, 33% p/p en agua) sobre 3.1 g de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en un erlenmeyer, la mezcla se mantuvo bajo agitación a 70 °C durante 28 h. El precipitado resultante se centrifugó y lavó con agua ultrapura para finalmente secarse en aire a 60° C durante 70 h.

### Caracterización del sólido

La muestra  $\text{H}_2\text{Sb}$  se caracterizó por difracción de rayos X, en difractor de polvo Brucker D8 con una radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  y un barrido de 10 a 100° en 2 h, en incrementos de 0.02° y un tiempo de conteo de 10 seg cada paso. Para el refinamiento del perfil de rayos X se utilizó el método creado por Rietveld (1969) que lleva su nombre. Este permitió evaluar la cristalinidad y pureza de la muestra, así como su estequiometría. Los espectros de absorción de infrarrojo (FT-IR) se obtuvieron utilizando una pastilla con KBr, en un espectrómetro JASCO 5300 FT-IR. Además, para evaluar el tipo de sitios ácidos, se realizaron mediciones espectrales FT-IR de

piridina adsorbida en la muestra.

### Actividad Catalítica

Los experimentos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio tubular con agitación magnética capaces de soportar presiones de hasta 10 bares. Este reactor (Ace Pressure Tube) suministrado por Sigma-Aldrich posee un volumen de 15 mL y dispone de un tapón de PTFE con una junta de FETFE. El procedimiento de reacción consistió en agregar 1.5 mL de disolución acuosa de fructosa al 30 % p/p, 3.5 mL MIBK:2-butanol 7:3 p/p y 50 mg de catalizador en cada reactor. Estos fueron sumergidos simultáneamente en un baño de silicona con agitación calefaccionado a la temperatura de trabajo. El tiempo cero se estableció cuando se sumergieron los reactores. El análisis de la fase acuosa se llevó a cabo en un cromatógrafo de líquidos de alta performance (HPLC) Shimadzu equipado con un detector de índice de refracción (RID) y un detector UV, empleándose una columna de resina Agilent Hi-PlexH (300 x 7.8 mm) a 50° C y una fase móvil de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 mM, a un flujo de 0.6 mL·min<sup>-1</sup>. Para la fase orgánica (solvente extractor) se empleó un cromatógrafo de gases HP 5890 con detector FID, y una columna Petrocol DH de 100 mm x 0.25 mm. Los análisis de cada fase se realizaron por duplicado.

## Resultados y discusión

### Determinación estructural

El perfil de difracción de rayos X (XRD) se indexó con una celda cúbica con  $a = 10.375 (1) \text{ \AA}$ , propio de una estructura de pirocloro. Para un primer refinamiento con el método Rietveld se utilizó un modelo estructural en el que el átomo de Sb se distribuyó en los sitios 16d, y los oxígenos estructurales O1 se colocaron en posiciones 48f (u, 1/8, 1/8), con  $u \approx 0.423$ , alcanzándose un factor de Bragg de 4.4 %. El ajuste de los datos experimentales, el calculado por el método Rietveld para la estructura del pirocloro seleccionada, y el diagrama diferencia se muestra en la Fig. 1, observándose un error muy pequeño entre los valores experimentales y el ajuste, indicando una buena calidad del mismo. La muestra H<sub>2</sub>Sb preparada demostró poseer una excelente cristalinidad, como lo evidencia la presencia de señales de difracción intensas de pequeño ancho en el difractograma.

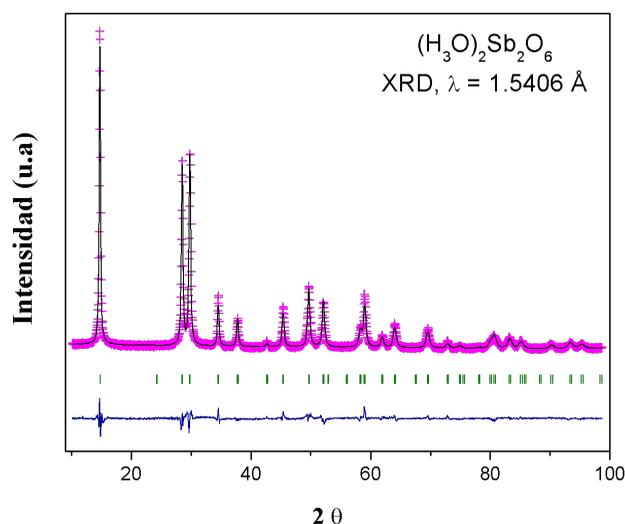


Fig. 1. Diagramas de XRD de H<sub>2</sub>Sb refinado por método Rietveld

Los parámetros obtenidos para la estructura ajustada a partir de datos de XRD (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con grupo de espacial cúbico Fd-3m (No 227) y Z = 8 se detallan a continuación en la Tabla 1, donde se presentan el parámetro de celda unitaria (a (Å)), volumen (V (Å)<sup>3</sup>), coordenadas atómicas fraccionarias, factores de ocupación refinados (focc) y factores de ajustes de Rietveld de H<sub>2</sub>Sb. Este ajuste permite obtener una estructura simplificada del pirocloro H<sub>2</sub>Sb (Fig. 2) constituida por una red de octaedros SbO<sub>6</sub> unidos por sus esquinas, formando ángulos Sb-O1-Sb de 137.1°(1), conformando una subred tridimensional fuertemente covalente que contiene canales o túneles por los que los H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> difunden con facilidad, aportando un fuerte carácter ácido al compuesto.

a (Å)	10.375 (1)
V (Å) <sup>3</sup>	1116.62 (2)
Sb 16c (0,0,0) focc(Sb)	1.000
O1 48f (x,1/8,1/8) x focc	0.3194 (7) 1.000
O2 32e (x,x,x) x	0.565 (1)
R wp R Bragg (%)	9.58 4.40

Tabla 1. Factores de ajustes de Rietveld de H<sub>2</sub>Sb.

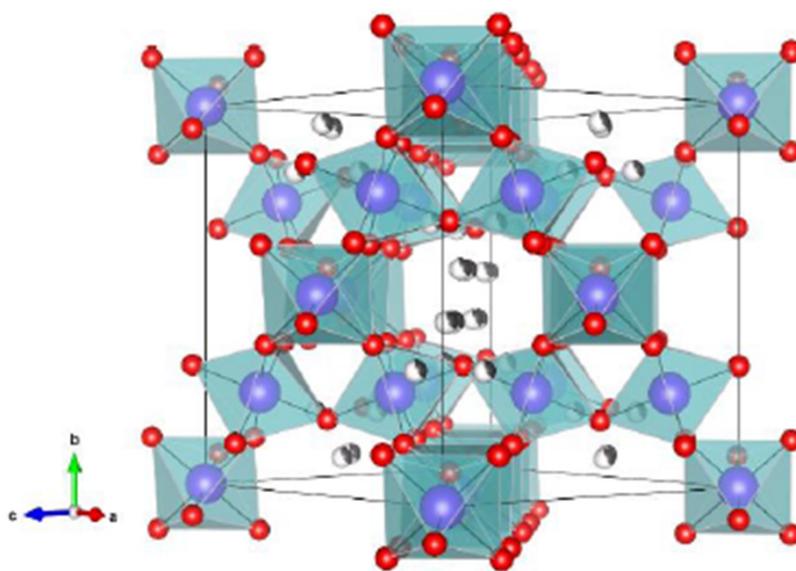


Fig. 2. Vista de la estructura del pirocloro ácido antimónico a lo largo de la dirección [1,0,1].

## Análisis de sitios ácidos

La espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida es un método eficaz para identificar y cuantificar los ácidos de Lewis y Brønsted de los catalizadores sólidos, (Busca, 2007), (Martins et al., 2008). La región del espectro IR de piridina adsorbida entre 1400 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  contiene las bandas características de los diferentes modos vibracionales de piridina en centros ácidos. La figura 3 presenta los espectros FT-IR para la muestra  $\text{H}_2\text{Sb}$  después de la desorción de piridina a diferentes temperaturas, 50, 100 y 200 °C. Según Parry (Parry, 1963) es posible utilizar las bandas a 1545  $\text{cm}^{-1}$  y 1640  $\text{cm}^{-1}$  para indicar la acidez de Brønsted, mientras que una banda en la región de 1440-1465  $\text{cm}^{-1}$  indica la acidez Lewis, con pequeños desplazamientos en función de la fuerza ácida. Además, la banda de absorción a 1490  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a contribuciones ambos tipos de centros ácidos B+L. El espectro de la muestra evacuada 50° C muestra la presencia de piridina adsorbida en centros ácidos Lewis y Brønsted. La intensidad de los picos asociados a centros Brønsted (1640 y 1550  $\text{cm}^{-1}$ ) disminuye rápidamente al evacuar a mayor temperatura, siendo inapreciables después de evacuar a 200 °C, esto indica que o bien los centros Brønsted son débiles, o la evacuación a 200° C produce una desorción del agua de la estructura produciendo una eliminación de los centros ácidos Brønsted. La disminución de la intensidad de las bandas de piridina adsorbida en centros ácidos Lewis con la temperatura de evacuación es menos pronunciada, observándose picos después de la evacuación a 200° C, este hecho indica que los centros ácidos Lewis son fuertes.

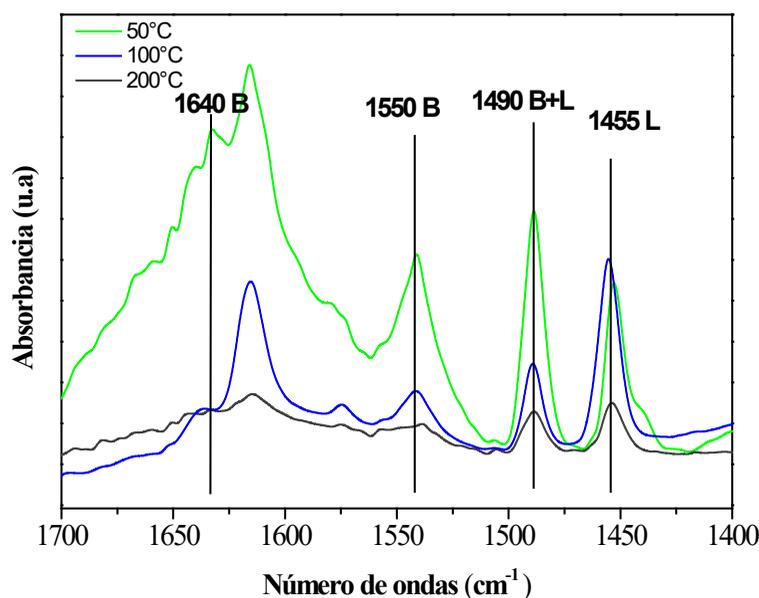


Fig. 3. Espectros FTIR de  $\text{H}_2\text{Sb}$  con piridina adsorbida y evacuada a 50, 100 y 200 °C.

## Actividad catalítica

El catalizador  $\text{H}_2\text{Sb}$  fue evaluado en la reacción de deshidratación de fructosa a 5-HMF. En primer lugar, se estudió el sistema bifásico  $\text{H}_2\text{O}/\text{MIBK}$ . Como se muestra en la Fig. 4, el catalizador es activo en la reacción estudiada, logrando conversiones superiores al 80% en 30 min de reacción (Fig.4 a). Un comportamiento similar se observó con el rendimiento

a 5-HMF (Fig.4 b), resultando mayor, a mayores tiempos de reacción. De aquí resulta una conversión de fructosa máxima de 91.2 % y un rendimiento a 5-HMF de 49.9 % a 120° C durante 60 min. Estos valores de actividad están obviamente influenciados por la presencia de catalizador, ya que los experimentos en ausencia del mismo (blanco) se obtuvieron valores de conversión y rendimiento al producto mucho más bajos, incluso inferiores al 10 %. Sobre la base de estos resultados, se decidió estudiar el efecto positivo reportado de la adición de 2-butanol al solvente extractor MIBK sobre la conversión de fructosa y rendimiento a 5-HMF (Román-Leshkov et al., 2006),(Hu, Li, Hu, Li, Wu, Xue, Hu, et al., 2022). La conversión de fructosa (Fig. 5a) aumenta al aumentar el tiempo de reacción de 30 a 60 min, alcanzando valores cercanos al 93 %, y luego se mantiene constante a tiempos más prolongados (90 min). No se observan grandes diferencias en la conversión de fructosa respecto al sistema sin 2-butanol (Fig.4a vs Fig. 5a). Por otro lado, el rendimiento de 5-HMF (Fig. 5b), aumenta gradualmente junto con el tiempo, que se hace menos apreciable entre 60 y 90 min, alcanzando un rendimiento máximo a 5-HMF del 79 %. Como puede observarse, la adición de 2-butanol al sistema bifásico H<sub>2</sub>O/MIBK genera un aumento del rendimiento a 5-HMF muy notable, por actuar como agente extractor del producto de interés, evitando así reacciones de rehidratación del mismo, (Sonsiam et al., 2019), (Hu, Li, Hu, Li, Wu, Xue, Zhu, et al., 2022).

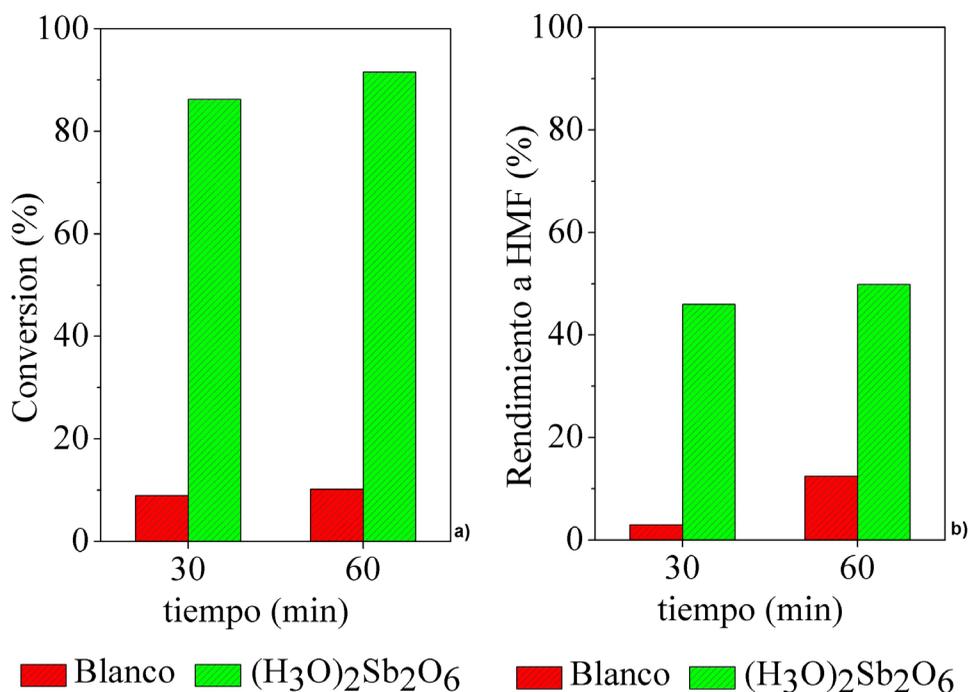


Fig. 4. Conversión de fructosa (a) y Rendimiento a HMF (b). Condiciones de reacción: catalizador H<sub>2</sub>Sb 50 mg; solución de fructosa 1.5 mL; MIBK 3.5 mL, reacción a 120° C.

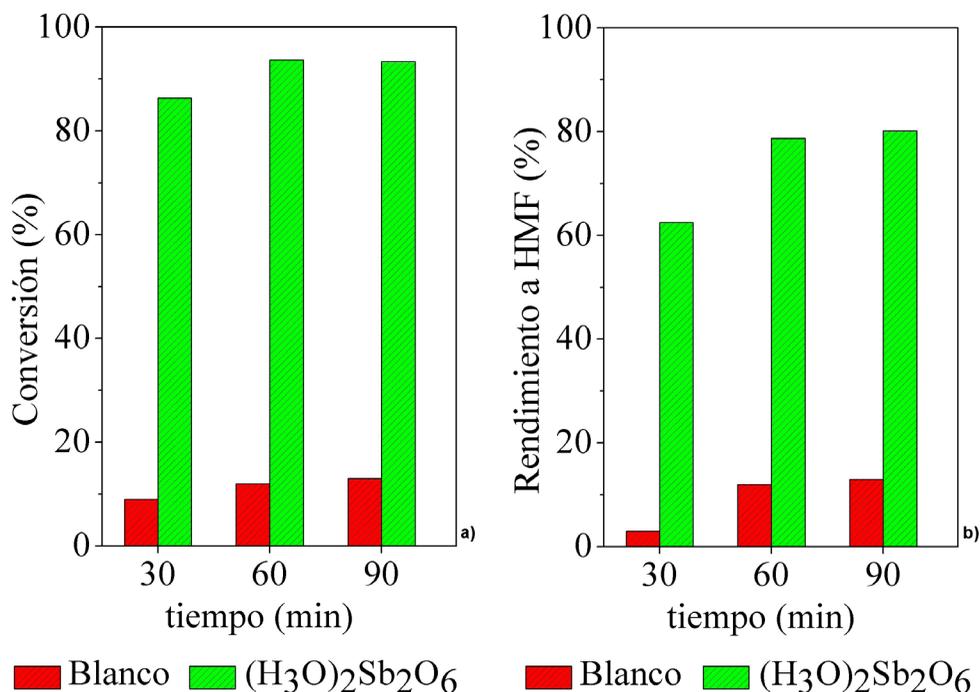


Fig. 5. Conversión de fructosa (a) y Rendimiento a HMF (b). Condiciones de reacción: catalizador H<sub>2</sub>Sb 50 mg; solución de fructosa 1.5 mL; MIBK:2-butanol 3.5 ML, reacción a 120° C.

## Conclusiones

La caracterización estructural del material sintetizado confirmó que el pirocloro H<sub>2</sub>Sb contenía cavidades formadas por octaedros SbO<sub>6</sub> interconectados que albergan iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Esta configuración es la que genera una alta eficiencia en la transformación de fructosa a 5-HMF. Existe una correlación entre la acidez de Lewis y el número de centros ácidos, con los resultados de conversión de fructosa y rendimiento al producto deseado obtenidos, alcanzando valores de conversión de 93 % y un rendimiento cercano al 80 %, a 120° C en un sistema bifásico H<sub>2</sub>O/MIBK: 2-butanol, durante 90 min de reacción. Estos resultados comparados, con el proceso en ausencia de catalizador, confirman la efectividad de este material en la deshidratación de soluciones concentradas de fructosa (30% p/p), convirtiéndose en un sistema catalítico muy prometedor en las condiciones de reacción mencionadas.

## Referencias

- Alonso, J. A., Mayer, S., Falcón, H., Turrillas, X. & Fernández-Díaz, M. T. (2017). Potassium di order in the defect pyrochlore  $\text{KSbTeO}_6$ : A neutron diffraction study. *Crystals*, 7(1), 1–7. <https://doi.org/10.3390/cryst7010024>
- Busca, G. (2007). Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry. *Chemical Reviews*, 107(11), 5366–5410. <https://doi.org/10.1021/cr068042e>
- Chávez, M. (2019). La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos. *Anales de Química - RSEQ*, 115(5), 399–407. <http://analesdequimica.com/115-5/1155-chavez.pdf>
- Darriet, B., Rat, M., Galy, J. & Hagenmuller, P. (1971). Sur quelques nouveaux pyrochlores des systemes  $\text{MTO}_3\text{WO}_3$  et  $\text{MTO}_3\text{TeO}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ;  $\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ). *Materials Research Bulletin*, 6(12), 1305–1315. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90129-2)
- García-Serna, J., Piñero-Hernanz, R. & Durán-Martín, D. (2022). Inspirational perspectives and principles on the use of catalysts to create sustainability. *Catalysis Today*, 387(November 2021), 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.021>
- Hu, Y., Li, H., Hu, P., Li, L., Wu, D., Xue, Z., Hu, C. & Zhu, L. (2022). Promoting the production of 5-hydroxymethylfurfural from high-concentration fructose by creating micro-reactors in a mixed solvent. *Green Chemistry*, 25(2), 661–670. <https://doi.org/10.1039/d2gc04295a>
- Hu, Y., Li, H., Hu, P., Li, L., Wu, D., Xue, Z., Zhu, L. & Hu, C. (2022). Probing the effects of fructose concentration on the evolution of humins during fructose dehydration. *Reaction Chemistry and Engineering*, 8(1), 175–183. <https://doi.org/10.1039/d2re00324d>
- Johana, S., Alvarado, D., Jelissa, G., Maldonado, Z., Alfonso, G., Briones, B. & Moreira-mendoza, C. A. (2023). *Revista Colón Ciencias, Tecnología y Negocios*. 10, 53–73.
- Knyazev, A. V., McZka, M. & Kuznetsova, N. Y. (2010). Thermodynamic modeling, structural and spectroscopic studies of the  $\text{KNbWO}_6\text{-KSbWO}_6\text{-KTaWO}_6$  system. *Thermochimica Acta*, 506(1–2), 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.04.009>
- Lima, J. P. V., Campos, P. T. A., Paiva, M. F., Linares, J. J., Dias, S. C. L. & Dias, J. A. (2021). Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural: Effects of Acidity and Porosity of Different Catalysts in the Conversion, Selectivity, and Yield. *Chemistry (Switzerland)*, 3(4), 1189–1202. <https://doi.org/10.3390/chemistry3040087>
- Martins, G. V. A., Berlier, G., Bisio, C., Coluccia, S., Pastore, H. O. & Marchese, L. (2008). Quantification of brønsted acid sites in microporous catalysts by a combined FTIR and  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  study. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(18), 7193–7200. <https://doi.org/10.1021/jp710613q>
- Mayer, S. F., Falcón, H., Dipaola, R., Ribota, P., Moyano, L., Morales-delaRosa, S., Mariscal, R., Campos-Martín, J. M., Alonso, J. A. & Fierro, J. L. G. (2020). Dehydration of fructose to HMF in presence of  $(\text{H}_3\text{O})_x\text{SbxTe}(2-x)\text{O}_6$  ( $x=1, 1.1, 1.25$ ) in  $\text{H}_2\text{O-MIBK}$ . *Molecular Catalysis*, 481(January 2019). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.025>
- Mayer, S. F.; Falcón, H.; Fernández Díaz, M. T.; Alonso, J. A.(2019). REVISIÓN ESTRUCTURAL POR SXRD Y NPD DEL ÓXIDO  $\text{Sb}_3\text{O}_6$ .5. *XV Reunión Anual de La AACr*, 70.
- Michel, C., Groult, D. & Raveau, B. (1973). Sur de nouveaux pyrochlores  $\text{ASbWO}_6$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ). *Materials Research Bulletin*, 8(2), 201–210. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90173-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90173-6)
- Murillo, P., Emperatriz, S., Galán, L. & Enrique, J. (2020). Desarrollo sostenible y oportunidad de aprendizaje de las biorrefinerías: Una alternativa de la biomasa. *Revista de Ciencias Sociales*, XXVI(2), 401–413.

- Nie, Y., Hou, Q., Bai, C., Qian, H., Bai, X. & Ju, M. (2020). Transformation of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural with high efficiency by tandem catalysis. *Journal of Cleaner Production*, 274, 123023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123023>
- Parry, E. P. (1963). An Infrared Study of Pyridi. *Journal of Catalysis*, 2, 371–379.
- Pereira, A. P., Woodman, T. J. & Chuck, C. J. (2021). An integrated biorefinery to produce 5-(hydroxymethyl)furfural and alternative fuel precursors from macroalgae and spent coffee grounds. *Sustainable Energy and Fuels*, 5(23), 6189–6196. <https://doi.org/10.1039/d1se01142a>
- Roa, D., Arevalo, A. & Garcia Alejandre, J. (2023). Valorización de la biomasa por medio de catálisis homogénea. *TECNOCENCIA Chihuahua*, 17(2), e1200. <https://doi.org/10.54167/tch.v17i2.1200>
- Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N. & Dumesic, J. A. (2006). Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 312(5782), 1933–1937. <https://doi.org/10.1126/science.1126337>
- Sleight, A. W., Zumsteg, F. C., Barkley, J. R. & Gulley, J. E. (1978). Acentricity and phase transitions for some AM<sub>2</sub>X<sub>6</sub> compounds. *Materials Research Bulletin*, 13(11), 1247–1250. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90216-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90216-7)
- Sonsiam, C., Kaewchada, A., pumrod, S. & Jaree, A. (2019). Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) from fructose over cation exchange resin in a continuous flow reactor. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 138(February), 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.03.001>
- Woodward, P. M., Sleight, A. W., Du, L. S. & Grey, C. P. (1999). Structural Studies and Order-Disorder Phenomenon in a Series of New Quaternary Tellurates of the Type A<sub>2</sub>+M<sub>4</sub>+Te<sub>6</sub>+O<sub>6</sub> and A<sub>1</sub>+2M<sub>4</sub>+Te<sub>6</sub>+O<sub>6</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 147(1), 99–116. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8183>
- Zuo, M., Wang, X., Jia, W., Zhu, Y., Zeng, X. & Lin, L. (2022). Efficient 5-hydroxymethylfurfural synthesis from carbohydrates and food wastes in aqueous-natural deep eutectic solvent (A-NADES) with robust Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al(OH)<sub>3</sub>. *Fuel*, 326(March), 125062. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125062>