

## QUÍMICA SOSTENIBLE PARA LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS FURÁNICOS DERIVADOS DE LA BIOMASA

Viviana Patricia López Cárdenas

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Av. Central del Norte 39-115. Tunja, Boyacá, Colombia.

[viviana.lopez@uptc.edu.co](mailto:viviana.lopez@uptc.edu.co)

### PALABRAS CLAVE

**HMF**  
**Síntesis**  
**Biomasa**  
**Química sostenible**

**RESUMEN:** El 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) es uno de los compuestos furánicos más interesantes derivados de la biomasa, debido a que se considera una molécula plataforma para la producción de una amplia gama de compuestos furánicos de alto valor agregado. Lo anterior genera gran interés a nivel industrial e investigativo. Comúnmente su síntesis, se lleva a cabo mediante la deshidratación de fructosa, sin embargo, este azúcar limita su producción a gran escala por el alto costo que posee. En esta revisión se mencionan algunos de los métodos alternativos y amigables con el medio ambiente que existen para su obtención.

### **SUSTAINABLE CHEMISTRY FOR THE SYNTHESIS OF FURANIC COMPOUNDS DERIVED FROM BIOMASS**

### KEYWORDS

**HMF**  
**Synthesis**  
**Biomass**  
**Sustainable Chemistry**

**ABSTRACT:** 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is one of the most interesting furanic compounds derived from biomass because it is considered a platform molecule for the production of a wide range of high added-value furanic compounds. This generates great interest at the industrial and investigative level. Commonly its synthesis is carried out by dehydration of fructose, however this sugar limits its production on a large scale because of the high cost it has. This review mentions some of the alternative and environmentally friendly methods that exist to obtain them.

### **INTRODUCCION**

La química verde o sostenible es un área de la química que aporta herramientas para la elaboración de una investigación sostenible, con el propósito de reducir al mínimo el uso y generación de sustancias peligrosas. Uno de estos aportes es la implementación de materia prima renovable, reacciones en condiciones suaves, catalizadores benignos, agua u otros disolventes verdes, que generen alta eficiencia atómica [1].

La biomasa, sobretodo la del tipo ligno-celulósico junto con el dióxido de carbono son una de las fuentes primarias de carbono más importantes en la tierra. Además de proporcionar alimentos y energía, la biomasa ha sido de gran interés en la conversión a productos químicos, lo cual ha aumentado considerablemente durante los últimos diez años tanto en el sector industrial como en el académico. Lo que se busca con esta metodología es que a partir de la biomasa por medio de procesos en una sola etapa "one pot", posiblemente con diferentes pasos catalíticos (catálisis en cascada), se eviten las etapas de aislamiento y purificación de los intermedios, reduciendo así considerablemente el costo de procesamiento. La naturaleza produce la enorme cantidad de 170 mil millones de toneladas métricas de biomasa por año a través de la fotosíntesis, 75% de las cuales corresponden a la clase de los hidratos de carbono. Sorprendentemente, sólo 3-4% de estos compuestos son utilizados por los seres humanos para la alimentación y para propósitos no alimentarios [2-3].

Los carbohidratos derivados de la biomasa atraen la atención como recurso renovable porque se pueden convertir en valiosos compuestos químicos [4-6]. Una serie de procesos catalíticos para la transformación de los carbohidratos en intermediarios versátiles en industrias químicas han sido investigados [7-9,11-13]. Por ende, esta conversión eficiente y selectiva de carbohidratos a productos químicos valiosos se ha transformado en una alternativa clave para la sustitución de materias primas derivadas del petróleo por biomasa.

Los carbohidratos que se usan a gran escala como materia prima en la industria son la celulosa, almidón, sacarosa, glucosa y fructosa. Estos proveen una serie de ventajas para numerosas aplicaciones [10-13].

La fructosa es una cetohexosa, que es considerada en el mundo como azúcar endulzante natural al igual que la sacarosa y la glucosa. La fructosa pura y cristalina ha sido disponible en la industria alimentaria desde el año 1980, hoy en día es usada en cantidades relativamente bajas debido a su alto costo [12, 14-15].

La fructosa además de servir como azúcar dietética para aplicaciones alimentarias, también sirve como material de partida para la síntesis de compuestos químicos de alto valor agregado, como el HMF [16-17]. El HMF se encuentra entre uno de los compuestos furánicos más interesantes derivados de la biomasa, debido a que se considera como molécula plataforma para la producción de una amplia gama de compuestos furánicos [18-19]. Recientemente la producción de derivados

furánicos a partir de azúcares ha centrado la atención de muchos investigadores, ya que representan una de las rutas más importantes para la obtención de energía sostenible y la producción de compuestos químicos a partir de la biomasa principalmente de tipo ligno-celulósica [20].

La molécula plataforma HMF se obtiene por la deshidratación de fructosa que es un azúcar de alto costo, lo cual limita su producción a gran escala. Esta limitación ha conllevado al uso de otras fuentes de materia prima para su obtención, entre estas la glucosa, monosacárido que implica previamente la reacción de isomerización a fructosa y posterior deshidratación a HMF. Con ello, la isomerización de glucosa en fructosa se considera un proceso importante para la producción de fructosa en diversas industrias, para su posterior utilización en la síntesis de compuestos furánicos.

El 5-hidroximetilfurfural (HMF), el ácido 2,5-furanodicarboxílico (2,5-FDCA) y el 2,5-dimetilfuran (2,5-DMF), han sido denominados los "gigantes dormidos" de los intermedios químicos de origen renovable [18]. Li et al. han realizado una revisión centrada en los métodos catalíticos para la síntesis de HMF, 2,5-FDCA, 2,5-DMF y otros derivados furánicos. Estos autores reportan la obtención de HMF con una elevada eficiencia a partir de la deshidratación de azúcares catalizada por: ácidos minerales, ácidos orgánicos y ácidos sólidos que contienen metales. Para el 2,5-FDCA las principales rutas de obtención incluyen una oxidación directa de HMF por un oxidante adecuado, aunque otra alternativa consiste en una reacción en cascada de deshidratación y posterior oxidación de hexosas con catalizadores multifuncionales. En el caso del 2,5-DMF, este puede producirse a partir de la hidrogenación selectiva de HMF en un reactor especialmente diseñado para trabajar con un sistema bifásico [21].

Los compuestos furánicos son intermediarios importantes en la industria química. Típicamente eran producidos por catálisis homogénea en soluciones acuosas. Sin embargo, los procesos catalíticos heterogéneos son beneficiosos según los principios de la química verde, porque eliminan los ácidos minerales haciendo disminución en la corrosión, los residuos, y facilitan la separación y recuperación del catalizador [22]. Los catalizadores sólidos ácidos presentan un desafío en la producción de HMF, el cual se forma a partir de glucosa y fructosa en presencia de un catalizador ácido. Los catalizadores básicos no son activos en la deshidratación de fructosa, pero sí catalizan la isomerización de monosacáridos, lo cual es favorable cuando se usa glucosa como materia prima.

Como puede observarse, el HMF es uno de los derivados furánicos más importantes, razón por la cual se ha trabajado mucho en la búsqueda de métodos eficientes para su producción. Recientemente, varios autores han destacado la utilización de sales de diferentes metales ( $MnCl_2$ ,  $CrCl_3/LiCl$ ,  $CuCl_2/CrCl_2$  y  $ZrOCl_2/CrCl_3$ ) como catalizadores en presencia de líquidos iónicos, para catalizar la hidrólisis de biomasa (celulosa o lignocelulosa) y producir HMF. Estos sistemas de reacción han sido activados por métodos térmicos convencionales o mediante la aplicación de microondas, obteniendo rendimientos para el HMF entre el 37% y el 62% [23-24, 26-28].

Davis et al. describen la combinación de Sn-Beta con catalizadores ácidos, en un sistema de reactor bifásico para sintetizar HMF a partir de carbohidratos tales como glucosa, celobiosa y también, almidón, con conversiones y selectividades superiores al 70% utilizando un proceso "one-pot". La clave del proceso radica en la capacidad de la zeolita Sn-*V.P0*. Lopez Cárdenas / *Inv. Jov. 4 (1) (2017) 33-39*

Beta para isomerizar la glucosa en fructosa, cuyo mecanismo ha sido también reportado por los mismos autores [29-30].

También ha sido reportada la utilización de sólidos microporosos como catalizadores para la obtención de derivados furánicos, especialmente un material compuesto por zeolita H-Beta (60%) incorporada en la matriz de un sólido mesoporoso (TUD-1) capaz de catalizar la transformación de D-xilosa a furfural, alcanzando conversiones del 98% y rendimientos del 74% en 8 horas de reacción [31].

Los procesos químicos que utilizan catalizadores inorgánicos presentan grandes ventajas sobre los procesos biológicos que usan enzimas como la xilosa isomerasa; sin embargo, en la etapa de isomerización presentan varios inconvenientes, debido a que requieren de alta pureza del reactivo, solución buffer para la enzima e intervalos de temperatura limitados, generando así un proceso costoso, mientras que los procesos químicos que utilizan catalizadores inorgánicos tienen un amplio rango de operación, vida útil más larga y una mayor resistencia a impurezas [32-33].

El HMF es producido más fácilmente desde fructosa que desde glucosa. Desde el punto de vista de la química orgánica, la síntesis de HMF parece bastante simple. Sin embargo, esta reacción no es tan fácil como parece ya que se pueden producir numerosas reacciones secundarias. Antal et al., [28] demostraron que cuatro diferentes clases de reacciones pueden tener lugar a partir de hexosas: (1) su deshidratación conduce a la formación de HMF, (2) su fragmentación, (3) su isomerización, y (4) su condensación conduce a la formación de polímeros insolubles y huminas. Posteriormente, Van Dam et al., [35] y Kuster et al., [36] mostraron que por lo menos 37 productos pueden ser generados, mostrando así la complejidad de esta reacción. En particular, ellos destacaron que el HMF puede reaccionar con agua, conduciendo a la formación de productos secundarios indeseables tales como ácido levulínico y ácido fórmico [34-38]. Estas reacciones, generalmente se desarrollan por separado lo que ocasiona un mayor número de etapas de reacción y separación generando un aumento de residuos, el uso de solventes y productos químicos peligrosos y nocivos que presentan efectos negativos al medio ambiente y la salud humana [39]. Por lo anterior, es necesario encontrar nuevas alternativas más amigables con el medio ambiente para la producción de estos compuestos.

Por lo anterior es necesario saber que el concepto de solventes verdes está fuertemente relacionado con los principios de la química verde. Un solvente verdaderamente verde es el agua, no es tóxica para los organismos vivos y no requiere de fabricación debido a que está disponible en la mayor parte de la tierra. Es apropiado que las reacciones de los carbohidratos se desarrollen en medio acuoso, debido a que la formación de los enlaces de hidrógeno entre la mayoría de los carbohidratos y el agua facilita su solubilidad [40]. Además del agua, otros alcoholes como el metanol, etanol y alcanos tales como el hexano y heptano son disolventes verdes [41], glicerol [42], 2-metiltetrahydrofurano (MeTHF) [43], líquidos iónicos (ILs) [44]. El etanol representa uno de los solventes más sustentables debido a su disponibilidad inmediata a partir de recursos renovables mediante la fermentación de carbohidratos.

Los carbohidratos son moléculas altamente polares que generalmente son solubles en agua, ácidos fuertes, o solventes orgánicos capaces de formar enlaces hidrógeno, tales como el dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), piridina, o 2-metilpropanol [45]. Estos disolventes a excepción del agua, tienen propiedades indeseables, por

tanto, la necesidad de encontrar nuevos solventes verdes amigables con el medio ambiente para disolverlos.

El agua supercrítica es un fluido a alta temperatura y presión, y presenta ventajas como baja viscosidad, difusión rápida de compuestos disueltos, baja tensión superficial, enlace de hidrógeno y solubilidad mejorada de compuestos menos polares [46].

La despolimerización de enlaces glicosídicos mediante hidrólisis catalítica puede producir monosacáridos para conversiones posteriores. Se identificaron varios intermedios y caminos de reacción diferentes para la conversión catalizada por ácido de fructosa y glucosa a HMF en diferentes disolventes. La hidratación catalizada por ácido de HMF da como resultado ácido levulínico (LA) y ácido fórmico [45].

Además de la deshidratación de monosacáridos, se producen muchas reacciones secundarias no deseadas, reduciendo así la selectividad y desactivando el catalizador [47].

Las propiedades del catalizador juegan un papel muy importante en la selectividad, por ejemplo, el uso de catalizadores homogéneos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH) y catalizadores heterogéneos (TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>) en reacciones de glucosa en agua caliente comprimida (473K) en un reactor tipo-batch. La catálisis ácida promueve la deshidratación, mientras la isomerización de glucosa a fructosa, es catalizada por bases. El dióxido de titanio TiO<sub>2</sub> actúa como un catalizador ácido que promueve la formación de HMF. La zirconia ZrO<sub>2</sub> actúa como un catalizador básico que promueve la isomerización de glucosa a fructosa [48-49].

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares (LDHs) que se han empleado ampliamente como catalizadores eficaces para varias reacciones catalizadas por bases [50-55], ya que muestran propiedades interesantes en catálisis como: gran área superficial, efecto sinérgico entre sus elementos y una memoria de efecto, que permite la regeneración a la estructura original. Las LDHs son materiales que presentan capacidad de intercambio aniónico. Generalmente, la estructura química de la hidrotalcita tipo arcilla aniónica es [M<sub>1-x</sub><sup>(II)</sup> M<sub>x</sub><sup>(III)</sup> (OH)<sub>2</sub>]<sup>X+</sup> [A<sup>m</sup><sub>x/m</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O, donde M<sup>(II)</sup> es un catión metálico divalente (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga) y M<sup>(III)</sup> es un catión metálico trivalente (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, y La). A<sup>m</sup> representa un anión de la capa intermedia, tal como m- valencia inorgánica (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), heteropoliácido (PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>), o incluso aniones de ácidos orgánicos. La secuencia de la afinidad por los aniones de la capa intermedia se puede derivar tanto para los aniones mono y divalentes (los aniones divalentes son más fuertemente retenidos en la capa intermedia que los aniones en la monocapa, y un carbonato es retenido más fuertemente). Los iones borato también son fuertemente retenidos por su similitud estructural con el carbonato [56].

En la tabla 1 se resume los ejemplos más representativos de síntesis de HMF a partir de azúcares, carbohidratos y biomasa como materia prima. Se destacan las reacciones conducidas usando agua como solvente. No obstante, aunque el agua representa un solvente atractivo para la conversión de carbohidratos a HMF éste se puede rehidratar produciendo ácido levulínico y ácido fórmico. Con el objetivo de superar (1) la inestabilidad de los catalizadores sólidos en agua y (2) la inestabilidad de HMF en presencia de agua, otros disolventes tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y líquidos iónicos han sido explorados [57-58].

De la Tabla 1 se puede concluir, que a condiciones de temperatura donde el agua mantiene condiciones subcríticas (temperaturas menores de 200°C) se logran los mejores rendimientos de HMF. La presencia de sales y ácidos favorece la producción de HMF. Sin embargo, el mejor sustrato

sigue siendo la fructosa, que es un azúcar poco abundante en la naturaleza y de alto costo. Debido a la baja disponibilidad de la fructosa, debería usarse la glucosa, siendo esta un azúcar de fácil disponibilidad y bajo costo, la cual implica una reacción de isomerización a fructosa con sólidos básicos, como las hidrotalcitas (MgAl-LDHs).

Tabla 1. Ejemplos representativos de síntesis de HMF a partir de azúcares, carbohidratos y biomasa como materia prima. Tomada de M. Mascal y S. Dutta (2014) [93].

Materia prima	Medio	Catalizador	Condiciones de reacción	Rend (%)	Ref
Fructosa	Agua	HCl acuoso	95°C, 1.5h	68	[59]
Fructosa	Agua-acetona	Dowex-50wx8-100	150°C, 15min	73	[60]
Fructosa	DMSO	NH <sub>4</sub> Cl	100°C, 45min	100	[61]
Fructosa	DMSO	Amberlyst-15 powder	120°C, 2h	100	[62]
Fructosa	1:1 Agua-DMSO/7:3 MIBK/2-BuOH	HCl	170°C, 4min	85	[63]
Fructosa	1:7 DMSO/MIBK	Resina de intercambio iónico (ácidico)	76°C	97	[64]
Fructosa	[BMIm]Cl	NHC/CrCl <sub>2</sub>	100°C, 6h	96	[65]
Fructosa	[HexylMIm]Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	100°C, 30min	89	[66]
Glucosa	Agua	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	120°C, 3h	52	[67]
Glucosa	Agua	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	250°C, 5min	29	[70]
Sacarosa	DMA	CrCl <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Br	100°C, 1h	87	[69]
Glucosa	1:2:25 Agua-MIBK	Ag <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	130°C, 4h	76	[70]
Sacarosa	[BMIm]Cl	CrCl <sub>3</sub>	120°C, 4h	100	[71]
Inulina	Agua	CO <sub>2</sub> (6 MPa)	200°C, 45min	53	[72]
Inulina	Agua	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> cubico	100°C, 1h	70	[73]
Inulina	2:3 Agua-2-butanol	Oxido de Tantalio hidratado modificado	160°C, 140min	87	[74]
Inulina	ChoCl	Ácido oxálico	80°C, 2h	64	[75]
Celulosa	Agua	HCl	300°C, 30 min	21	[76]
Celulosa	Agua	Cr[(DS)H <sub>2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>3</sub>	150°C, 2h	53	[77]
Celulosa	DMA+10% LiCl	CrCl <sub>3</sub> /HCl	140°C, 2h	33	[78]
Celulosa	1:5 Agua/MIBK	TiO <sub>2</sub> (lecho fijo)	270°C, 2 min	30	[79]
Celulosa	[EMIm]Cl	CrCl <sub>2</sub>	120°C, 6h	89	[80]
Virutas de madera de roble	Vapor	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	286°C, 90 s	50-80	[81]
Residuos de yuca	Agua	Carbón sulfonado	250°C, 1 min	11	[82]
Harina de tapioca	Agua/acetona/DMSO	WO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	230°C	22	[83]
Madera de pino	[BMIm]Cl	CrCl <sub>3</sub>	200°C, 3 min	35	[80]

Abreviaciones: DMSO (dimetil sulfóxido), DMA (N,N-dimetilacetamida), MIBK (metilisobutilcetona), [BMIm]Cl (EMIm]Cl (cloruro 1-etil-3-metilimidazolio), ChoCl (cloruro de colina), NHC (N-carbeno heterocíclico), DS (dodecil sulfato)

La actividad catalítica de las hidrotalcitas MgAl-LDHs en la reacción de isomerización de glucosa a fructosa a 100°C por 5h, usando como solvente dimetilformamida muestra una selectividad del 74% a una conversión del 20% [84]. Cuando las hidrotalcitas son intercambiadas con zeolitas NaX y KX esta selectividad aumenta al 90%, pero a una más baja conversión de glucosa [85]. Delidovich, et al., [86] encontraron que con hidrotalcitas hidrofóbicas se obtiene una selectividad del 92% a una conversión del 30%, sin embargo, los subproductos que se generan presentan una retroaldolización de glucosa y fructosa causando la

desactivación del catalizador a través de la adsorción. De hecho, los productos de degradación de ácidos tales como el ácido láctico causan la neutralización de las hidrotalcitas facilitando la lixiviación de los iones  $Mg^{2+}$  [86].

Lecomte, et al., [87] investigaron a fondo la isomerización de la glucosa a fructosa usando como catalizador hidrotalcita comercial DHT-4A2 de Kyowa, en forma de carbonato, hidróxido o mezcla de carbonato-hidróxido, encontrando que los catalizadores en forma total o parcial de hidróxido eran más activos y a la vez más selectivos para fructosa que en la forma de carbonato, obteniendo resultados de selectividades mayores al 90%, pero estas altas selectividades tienden a disminuir con una relativa rapidez después del 15% de la conversión de glucosa. Por lo anterior, es posible el control de la basicidad a través de este tipo de catalizador en la reacción de isomerización de glucosa, debido a la presencia de aniones de compensación más o menos básicos, tales como especies carbonato o hidróxido que son los sitios activos en la región de la capa intermedia de su estructura similar a la brucita [87]. En conclusión, al aumentar la basicidad de la hidrotalcita lograría mayor rendimiento a fructosa desde la glucosa. Aunque, la conversión de fructosa es quien contribuye en mayor medida a la formación de subproductos. El efecto de actividad que tienen las especies  $CO_3^{2-}$  y  $OH^-$  como sitios activos en la capa intermedia de la estructura de hidrotalcita, puede ser asimilado a un posible efecto benéfico de los iones borato, en la basicidad de la hidrotalcita.

Zhang et al., [88] demostraron que en la intercalación del carbonato y el borato en hidrotalcitas de (Zn-Al-LDHs), por técnicas de DRX, Raman e IR, mediante el método de coprecipitación, donde el análisis de difracción de rayos X reveló que la banda de reflexión del borato-LDHs era más aguda y simétrica cambiando a un ángulo menor que el de carbonato-LDHs. La altura de la banda del borato-LDHs aumentó de 0,28 nm a 0,42 nm después de la intercalación, indicando que los iones de carbonato intercalados fueron sustituidos por los iones borato. Los espectros Raman e infrarrojo mostraron que los iones carbonato en las borato-LDHs desaparecieron, en la capa intermedia había presencia de  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  y  $B(OH)_4^-$ . Los aniones hidróxido de la capa intermedia tienen una gran influencia en las posiciones de las bandas en los espectros infrarrojo y Raman de los modos relacionados al grupo hidroxilo. Los resultados anteriores indican que las LDHs pilarizadas con boratos se puede obtener usando tributilortoborato como agentes intercaladores y el cambio en la estructura y naturaleza de la hidrotalcita pueden ser detectados precisamente por espectroscopía Raman [88].

Li et al., [89] investigaron la síntesis hidrotermal de tetraborato,  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ , en hidrotalcitas pilarizadas, encontrando una eficiente forma de preparación. Se usó una combinación de técnicas para caracterizar las estructuras de los materiales pilarizados, como DRX, FT-IR, RMN MAS de  $^{11}B$  y  $^{27}Al$ , DTA/TGA, y análisis químico. Con un precipitado en suspensión, se obtiene una estructura más ordenada de la hidrotalcita pilarizada, mientras que, con un precipitado húmedo, se forma una estructura desordenada de la hidrotalcita pilarizada. Los aniones tetraborato se orientan en el espacio de la capa intermedia con su vinculación tetraédrica  $BO_4$  perpendicular a las láminas de la hidrotalcita. El material tetraborato pilarizado tiene una composición química de  $[Mg_{0.70} Al_{0.30} (OH)_2][B_4O_5(OH)_4]_{0.15} \cdot H_2O$  y un área de superficie de  $\sim 47$   $m^2/g$ . El equilibrio de la carga entre las láminas y los aniones tetraborato sigue el concepto de que la carga de las láminas de hidrotalcita controlando la cantidad de los aniones intercalados [89].

V.P0.Lopez Cárdenas / Inv. Jov. 4 (1) (2017) 33-39

Del Arco et al., [90] prepararon hidróxidos dobles laminares de LDH-borato y LDH-silicato, usando como precursor la LDH-nitrato con la incorporación de tetraborato y silicato respectivamente, con nitrato en la capa intermedia y con diferentes relaciones de Mg:Al, mostrando que con relaciones de proporción bajas, los sólidos muestran espaciados basales más grandes que aquellos con mayores proporciones. Además, estos mismos autores estudiaron la incorporación de tetraborato y silicato en MgAl-LDHs por intercambio aniónico desde un nitrato-LDHs precursor en orden de estudio del efecto de la relación Mg:Al en el proceso de intercambio. Aunque la separación entre capas en hidrotalcitas depende fuertemente de la naturaleza del anión de la capa intermedia, esto se confirmó con el uso de los nitratos, boratos y silicatos. El espaciado de los aniones también depende de la orientación precisa de la capa intermedia de los aniones, como se sugiere para las muestras preparadas con nitrato "inclinada" es decir con mayor separación que incorpora grandes aniones tales como borato y silicato, mientras que con aquellos nitratos de orientación plana no intercambian. Además de esto se evaluó el pH, lo que reportó que a pH bajos se evita la despolimerización del tetraborato, y esta a su vez también mejora la estabilidad del material en capas, en la que la estructura colapsa solamente después de calcinarla por encima de los 500°C, mientras que la hidrotalcita colapsa entre 350-400°C [90].

Bhattacharyya et al., [91] describieron la preparación y caracterización de nuevos materiales tipo hidrotalcitas piraes triborato usando un procedimiento de una sola etapa, ajustando el pH de la coprecipitación a favor de la formación del anión deseado. Los aniones  $B_5O_6(OH)_4^-$ ,  $B_3O_3(OH)_4^-$  y  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  son formados sucesivamente con incrementos de pH. Esta preparación se llevó a cabo a una temperatura de 80°C y un pH de 8.3-9.2, debido a que el anión de interés en este caso es el triborato  $B_3O_3(OH)_4^-$  el cual se forma en concentraciones máximas a pH de 8.3 a 9, y es estable en soluciones acuosas a 80°C. Sabiendo que las áreas superficiales para los materiales secos a 70°C está en el rango de 20 a 40  $m^2/g$ , y como resultado se obtuvo la hidrotalcita triborato  $Mg_4Al_2(OH)_{12}[B_3O_3(OH)_4]_2 \cdot xH_2O$  con un área superficial de 60 a 70  $m^2/g$ , este aumento del área es debido a la deshidratación y pérdida de  $CO_2$  luego de la calcinación a 450°C [91].

Ay et al., [92] realizaron la optimización de iones boratos intercalados en Mg-Al-LDHs por coprecipitación y técnicas de intercambio iónico. Reacciones de coprecipitación de una sola etapa fueron diseñadas en soluciones acuosas involucrando diferentes tipos de iones boratos suministrados por el ácido bórico y precursores de tetraborato, mientras las reacciones de intercambio iónico multietapa fueron llevadas a cabo con LDHs que contienen diferentes tipos de iones en la capa intermedia (nitrato, adipato y tereftalato) con y sin ajuste de pH. Los métodos de preparación, propiedades estructurales y térmicas de las muestras de LDH fueron evaluadas [92].

De esta manera los aniones borato suministrados por las soluciones de ácido bórico y tetraborato de amonio se intercalan en Mg-Al-Hidróxidos dobles laminares, donde A es nitrato, adipato ó tereftalato, por métodos de coprecipitación y de intercambio iónico a diferentes valores de pH. Los análisis de DRX y FTIR indicaron que las LDHs intercaladas con ion borato se produjeron con éxito por ambos métodos. Los materiales texturizados se obtuvieron por una técnica de intercambio iónico particularmente en el intercambio con las soluciones de tetraborato a pH 9. Los estudios de MAS NMR  $^{27}Al$  mostró que las capas mantuvieron su integridad durante el proceso de intercambio, aunque, había variaciones en la composición y cristalinidad. La naturaleza de las especies de borato

intercaladas se dedujo a partir de datos suministrados por MAS NMR <sup>13</sup>B. Los resultados mostraron que, con independencia del pH aplicado, la observación de las señales de los dos grupos BO<sub>3</sub> y BO<sub>4</sub> fue consistente en todos los casos. Los aniones se intercalan como unidades poliborato tales como [B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> o [B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, incluso a pH 12, donde, se espera que los aniones monoborato [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, existan predominantemente [92].

## REFERENCIAS

- [1] P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, "Peer reviewed: design through the 12 principles of green engineering", *Environmental science & technology*, 37(5), **2003**, 94A-101A.
- [2] J. N. Chheda, J. A. Dumesic, "An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates". *Catalysis Today*, 123(1), **2007**, 59-70.
- [3] J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, "One-pot synthesis of furans from various saccharides using a combination of solid acid and base catalysts". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 85(3), **2012**, 275-281.
- [4] Z. Zhang, Z. K. Zhao, "Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose catalyzed by hydroxyapatite supported chromium chloride". *Bioresource technology*, 102(4), **2011**, 3970-3972.
- [5] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, "Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes". *Applied Catalysis A: General*, 385(1), **2010**, 1-13.
- [6] S. Zhao, M. Cheng, J. Li, J. Tian, X. Wang, "One pot production of 5-hydroxymethylfurfural with high yield from cellulose by a Brønsted-Lewis-surfactant-combined heteropolyacid catalyst". *Chemical Communications*, 47(7), **2011**, 2176-2178.
- [7] S. Dutta, S. De, A. K. Patra, M. Sasidharan, A. Bhaumik, B. Saha, "Microwave assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles". *Applied Catalysis A: General*, 409, **2011**, 133-139.
- [8] H. Amiri, K. Karimi, S. Roodpeyma, "Production of furans from rice straw by single-phase and biphasic systems". *Carbohydrate research*, 345(15), **2010**, 2133-2138.
- [9] H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, "Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural". *Science*, 316(5831), **2007**, 1597-1600.
- [10] A. Farrán, C. Cai, M. Sandoval, Y. Xu, J. Liu, M. J. Hernáiz, R. J. Linhardt, "Green solvents in carbohydrate chemistry: From raw materials to fine chemicals". *Chemical reviews*, 115(14), **2015**, 6811-6853.
- [11] O. S. Delgado, Z. S. Aguilar, M. P. Mesa, S. B. Díaz, L. C. Camargo, "Estudio del comportamiento e impacto de la climatología sobre el cultivo de la papa y del pasto en la región central de Boyacá empleando los sistemas dinámicos". *Ciencia En Desarrollo*, 6(2), **2015**, 215-224.
- [12] W. Medina, D. C. Macana García, F. Sánchez, "Aves y mamíferos de bosque altoandino-páramo en el páramo de Rabanal (Boyacá-Colombia)". *Ciencia en Desarrollo*, 6(2), **2015**, 185-198.
- [13] G. M. Cortés Díaz, G. A. Prieto Suárez, W. E. Roza Nuñez, "Caracterización bromatológica y fisicoquímica de la uchuva (*Physalis peruviana* L.) y su posible aplicación como alimento nutraceutico". *Ciencia en Desarrollo*, 6(1), **2015**, 87-97.
- [14] A. K. Mostafazadeh, M. Sarshar, S. Javadian, M. R. Zarefard, Z. A. Haghghi, "Separation of fructose and glucose from date syrup using resin chromatographic method: Experimental data and mathematical modeling". *Separation and purification technology*, 79(1), **2011**, 72-78.
- [15] J. S. White, "Straight talk about high-fructose corn syrup: what it is and what it ain't". *The American journal of clinical nutrition*, 88(6), **2008**, 1716S-1721S.
- [16] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, "Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(14), **2010**, 6164-6168.
- [17] M. Mascal, E. B. Nikitin, "Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel". *Angewandte Chemie*, 120(41), **2008**, 8042-8044.
- [18] M. Chavez Sifontes, "Transformación catalítica de compuestos furánicos derivados de la biomasa en productos de interés industrial". Tesis máster, España, Universidad Politécnica de València, Valencia, **2014**.
- [19] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, "Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals". *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), **2007**, 7164-7183.
- [20] J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, "Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and poly-saccharides". *Green Chemistry*, 9(4), **2007**, 342-350.
- [21] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, "Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes". *Applied Catalysis A: General*, 385(1), **2010**, 1-13.
- [22] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals". *Chemical reviews*, 107(6), **2007**, 2411-2502.
- [23] F. Tao, H. Song, J. Yang, L. Chou, "Catalytic hydrolysis of cellulose into furans in MnCl<sub>2</sub>-ionic liquid system". *Carbohydrate Polymers*, 85(2), **2011**, 363-368.
- [24] P. Wang, H. Yu, S. Zhan, S. Wang, "Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid". *Bioresource technology*, 102(5), **2011**, 4179-4183.
- [25] S. Dutta, S. De, M. I. Alam, M. M. Abu-Omar, B. Saha, "Direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass into chemicals and biofuel with metal chloride catalysts". *Journal of catalysis*, 288, **2012**, 8-15.
- [26] L. M. Moreno, E. Muñoz Prieto, H. Casanova, "Flocculatin with Chitosan of Microalgae Native of the Colombian Plateau". *Ciencia en Desarrollo*, 6(1), **2015**, 17-24.
- [27] E. M. Prieto, J. P. Alquisira, C. R. Alonso, "Microwave and Ultrasound Activation Effect on Cationization of Corn and Potato Starches". *Ciencia en Desarrollo*, 4(1), **2013**, 151-174.
- [28] E. M. Prieto, B. Rivas, J. Sánchez, "Natural Polymer Grafted With Synthetic Monomer By Microwave For Water Treatment-A Review". *Ciencia en Desarrollo*, 4(1), **2013**, 219-240.
- [29] E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M. E. Davis, "One-pot synthesis of 5-(hydroxymethyl) furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite". *ACS Catalysis*, 1(4), **2011**, 408-410.
- [30] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger, M. E. Davis, "Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water". *Angewandte Chemie International Edition*, 49(47), **2010**, 8954-8957.
- [31] S. Lima, M. M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M. F. Ribeiro, A. A. Valente, "Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material". *Applied Catalysis A: General*, 388(1), **2010**, 141-148.

- [32] Y. B. Tewari, "Thermodynamics of industrially-important, enzyme-catalyzed reactions". *Applied biochemistry and biotechnology*, 23(3), **1990**, 187-203.
- [33] S. Lima, A. S. Dias, Z. Lin, P. Brandão, P. Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, "Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases". *Applied Catalysis A: General*, 339(1), **2008**, 21-27.
- [34] M. J. Antal, W. S. Mok, G. N. Richards, "Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose". *Carbohydrate research*, 199(1), **1990**, 91-109.
- [35] H. E. Van Dam, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, "The conversion of fructose and glucose in acidic media: formation of hydroxymethylfurfural". *Starch & Stärke*, 38(3), **1986**, 95-101.
- [36] B. F. M. Kuster, "5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focussing on its manufacture". *Starch & Stärke*, 42(8), **1990**, 314-321.
- [37] S. Peters, T. Rose, M. Moser, "Sucrose: a prospering and sustainable organic raw material". In *Carbohydrates in sustainable development I*, A. P. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, 1-23.
- [38] K. D. O. Vigier, F. Jérôme, "Heterogeneously-catalyzed conversion of carbohydrates". In *Carbohydrates in sustainable development II*, A. P. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, 63-92.
- [39] M. O. Simon, C. J. Li, "Green chemistry oriented organic synthesis in water". *Chemical Society Reviews*, 41(4), **2012**, 1415-1427
- [40] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, "What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents". *Green Chemistry*, 9(9), **2007**, 927-934.
- [41] A. Wolfson, C. Dlugy, Y. Shotland, "Glycerol as a green solvent for high product yields and selectivities". *Environmental Chemistry Letters*, 5(2), **2007**, 67-71.
- [42] V. Pace, P. Hoyos, M. Fernández, J. V. Sinisterra, A. R. Alcántara, "2-Methyltetrahydrofuran as a suitable green solvent for phthalimide functionalization promoted by supported KF". *Green Chemistry*, 12(8), **2010**, 1380-1382.
- [43] D. D. Patel, J. M. Lee, "Applications of ionic liquids". *The Chemical Record*, 12(3), **2012**, 329-355.
- [44] A. Farrán, C. Cai, M. Sandoval, Y. Xu, J. Liu, M. J. Hernáiz, R. J. Linhardt, "Green solvents in carbohydrate chemistry: From raw materials to fine chemicals". *Chemical reviews*, 115(14), **2015**, 6811-6853.
- [45] G. Galli, D. Pan, "A closer look at supercritical water". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(16), **2013**, 6250-6251.
- [46] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals". *Chemical reviews*, 107(6), **2007**, 2411-2502.
- [47] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemelä, "Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural". *ChemSusChem*, 4(8), **2011**, 1002-1016.
- [48] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T. M. Aida, C. Levy, K. Sue, H. Inomata, "Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473K". *Carbohydrate research*, 340(12), **2005**, 1925-1930.
- [49] C. Aellig, I. Hermans, "Continuous D-Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural Under Mild Conditions". *ChemSusChem*, 5(9), **2012**, 1737-1742.
- [50] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, G. Busca, "Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis". *Chemistry—A European Journal*, 15(16), **2009**, 3920-3935.
- [51] M. R. Othman, Z. Helwani, W. J. N. Fernando, "Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review". *Applied Organometallic Chemistry*, 23(9), **2009**, 335-346.
- [52] J. Zhang, Y. F. Xu, G. Qian, Z. P. Xu, C. Chen, Q. Liu, "Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG-DTA-MS analyses". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24), **2010**, 10768-10774.
- [53] T. M. Jyothi, T. Raja, K. Sreekumar, M. B. Talawar, B. S. Rao, "Influence of acid-base properties of mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors in the transfer hydrogenation of propiophenone". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 157(1), **2000**, 193-198.
- [54] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, "Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures". *Journal of Catalysis*, 225(2), **2004**, 316-326.
- [55] C. Moreau, R. Durand, A. Roux, D. Tichit, "Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites". *Applied Catalysis A: General*, 193(1), **2000**, 257-264.
- [56] T. W. Kim, *Studies of transport phenomena in hydrotalcite membranes, and their use in direct methanol fuel cells*. University of Southern California, ProQuest Dissertations, **2008**.
- [57] J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, V. Šunjić, "Mechanism of levulinic acid formation". *Tetrahedron Letters*, 26(17), **1985**, 2111-2114.
- [58] J. Qi, L. Ü Xiuyang, "Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(6), **2008**, 890-894.
- [59] B. F. Kuster, "The influence of water concentration on the dehydration of D-fructose". *Carbohydrate research*, 54(2), **1977**, 177-183.
- [60] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr, "Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating". *Green Chemistry*, 10(7), **2008**, 799-805.
- [61] D. W. Brown, A. J. Floyd, R. G. Kinsman, Y. Ali, "Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media". *Journal of chemical technology and biotechnology*, 32(7-12), **1982**, 920-924.
- [62] K. I. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, "Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods". *Catalysis Communications*, 10(14), **2009**, 1849-1853.
- [63] J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, "Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides". *Green Chemistry*, 9(4), **2007**, 342-350.
- [64] A. Gaset, L. Rigal, G. Paillassa, J. P. Salome, G. Fleche, "Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural", U.S. Patent No. 4,590,283, Mayo, **1986**.
- [65] G. Yong, Y. Zhang, J. Y. Ying, "Efficient Catalytic System for the Selective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose". *Angewandte Chemie International Edition*, 47(48), **2008**, 9345-9348.
- [66] X. Qi, H. Guo, L. Li, "Efficient conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by sulfated zirconia in ionic liquids". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(13), **2011**, 7985-7989.
- [67] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid sites". *Journal of the American Chemical Society*, 133(12), **2011**, 4224-4227.
- [68] A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, N. Laosiripojana,

"Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and mixed-oxide TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> under hot compressed water (HCW) condition". *Bioresource technology*, 101(11), **2010**, 4179-4186.

[69] C. Wang, L. Fu, X. Tong, Q. Yang, W. Zhang, "Efficient and selective conversion of sucrose to 5-hydroxymethylfurfural promoted by ammonium halides under mild conditions". *Carbohydrate research*, 347(1), **2012**, 182-185.

[70] C. Fan, H. Guan, H. Zhang, J. Wang, S. Wang, X. Wang, "Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt". *Biomass and bioenergy*, 35(7), **2011**, 2659-2665.

[71] S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A. A. Valente, "Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids". *Applied Catalysis A: General*, 363(1), **2009**, 93-99.

[72] S. Wu, H. Fan, Y. Xie, Y. Cheng, Q. Wang, Z. Zhang, B. Han, "Effect of CO<sub>2</sub> on conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural and propylene oxide to 1, 2-propanediol in water". *Green Chemistry*, 12(7), **2010**, 1215-1219.

[73] F. Benvenuti, C. Carlini, P. Patrono, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, M. A. Massucci, P. Galli, "Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates". *Applied Catalysis A: General*, 193(1), **2000**, 147-153.

[74] F. Yang, Q. Liu, M. Yue, X. Bai, Y. Du, "Tantalum compounds as heterogeneous catalysts for saccharide dehydration to 5-hydroxymethylfurfural". *Chemical Communications*, 47(15), **2011**, 4469-4471.

[75] S. Hu, Z. Zhang, Y. Zhou, J. Song, H. Fan, B. Han, "Direct conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in biorenewable ionic liquids". *Green Chemistry*, 11(6), **2009**, 873-877.

[76] S. Yin, Y. Pan, Z. Tan, "Hydrothermal conversion of cellulose to 5-hydroxymethyl furfural". *International Journal of Green Energy*, 8(2), **2011**, 234-247.

[77] S. Zhao, M. Cheng, J. Li, J. Tian, X. Wang, "One pot production of 5-hydroxymethylfurfural with high yield from cellulose by a Brønsted-Lewis-surfactant-combined heteropolyacid catalyst". *Chemical Communications*, 47(7), **2011**, 2176-2178.

[78] J. B. Binder, R. T. Raines, "Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals". *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), **2009**, 1979-1985.

[79] C. V. McNeff, D. T. Nowlan, L. C. McNeff, B. Yan, R. L. Fedie, "Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates". *Applied Catalysis A: General*, 384(1), **2010**, 65-69.

[80] Y. Zhang, H. Du, X. Qian, E. Y. X. Chen, "Ionic liquid-water mixtures: enhanced K<sub>w</sub> for efficient cellulosic biomass conversion". *Energy & Fuels*, 24(4), **2010**, 2410-2417.

[81] F. H. Snyder, *U.S. Patent No. 2,851,468*, (1958). "Preparation of hydroxymethylfurfural from cellulosic materials". U.S. Patent No 2,851,468, Septiembre, **1958**.

[82] W. Daengprasert, P. Boonnoun, N. Laosiripojana, M. Goto, A. Shotipruk, "Application of sulfonated carbon-based catalyst for solvothermal conversion of cassava waste to hydroxymethylfurfural and furfural". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(13), **2011**, 7903-7910.

[83] W. Dedsuksophon, K. Faungnawakij, V. Champreda, N. Laosiripojana, "Hydrolysis/dehydration/aldol-condensation/hydrogenation of lignocellulosic biomass and biomass-derived carbohydrates in the presence of Pd/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> in a single reactor". *Bioresource technology*, 102(2), **2011**, 2040-2046.

[84] G. Lee, J. Y. Kang, N. Yan, Y. W. Suh, J. C. Jung, "Simple preparation method for Mg-Al hydrotalcites as base catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, **2016**, 347-355.

[85] C. Moreau, R. Durand, A. Roux, D. Tichit, "Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites". *Applied Catalysis A: General*, 193(1), **2000**, 257-264.

[86] I. Delidovich, R. Palkovits, "Catalytic activity and stability of hydrophobic Mg-Al hydrotalcites in the continuous aqueous-phase isomerization of glucose into fructose". *Catalysis Science & Technology*, 4(12), **2014**, 4322-4329.

[87] J. Lecomte, A. Finiels, C. Moreau, "Kinetic Study of the Isomerization of Glucose into Fructose in the Presence of Anion-modified Hydrotalcites". *Starch/Stärke*, 54(2), **2002**, 75-79.

[88] J. Y. ZHANG, D. ZHAO, "Raman and Infrared Spectrograms of Organic Borate Intercalated Hydrotalcite". *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 33(3), **2013**, 704-708.

[89] L. Li, S. Ma, X. Liu, Y. Yue, J. Hui, R. Xu, J. Rocha, "Synthesis and characterization of tetraborate pillared hydrotalcite". *Chemistry of materials*, 8(1), **1996**, 204-208.

[90] M. Del Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha, "Effect of the Mg: Al ratio on borate (or silicate)/nitrate exchange in hydrotalcite". *Journal of Solid State Chemistry*, 151(2), **2000**, 272-280.

[91] A. Bhattacharyya, D. B. Hall, "New triborate-pillared hydrotalcites". *Inorganic Chemistry*, 31(18), **1992**, 3869-3870.

[92] A. N. Ay, B. Zümreoglu-Karan, A. Temel, L. Mafra, "Layered double hydroxides with interlayer borate anions: A critical evaluation of synthesis methodology and pH-independent orientations in nanogalleries". *Applied clay science*, 51(3), **2011**, 308-316.

[93] M. Mascal, S. Dutta, "Chemical-catalytic approaches to the production of furfurals and levulinates from biomass". In *Selective Catalysis for Renewable Feedstocks and Chemicals*, K. M. Nicholas, Springer Berlin Heidelberg, **2014**, 41-83.