

Influencia de la Funcionalización del Ligando y el Modo de Calentamiento en la Síntesis de MOF UiO-66 para la Producción de γ -Valerolactona

Influence of Linker Functionalization and Heating Mode on the Synthesis of UiO-66 MOF for γ -Valerolactone Production

Doctoranda:

Evelin SAVARINO

<https://orcid.org/0009-0001-1811-2647>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

evelinsavarino@gmail.com

Directora:

Angélica HEREDIA

Codirectora:

Nancy BÁLSAMO

Resumen

Este estudio evalúa la síntesis y el desempeño catalítico de redes metal-orgánicas (MOFs) tipo UiO-66 para la producción de γ -valerolactona mediante hidrogenación por transferencia catalítica. Se compararon materiales sintetizados por el método solvothermal convencional (24 h) empleando ácido tereftálico (M24) y ácido amino tereftálico (N24), frente a una variante obtenida mediante irradiación por microondas en 2 h (M2). La caracterización mediante isotermas BET reveló que la técnica de síntesis y la funcionalización impactan drásticamente en la porosidad. El material M2 alcanzó el área superficial más elevada ($1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), superando a M24 ($1063 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y N24 ($823 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). El análisis termogravimétrico confirmó que la irradiación por microondas actúa como una herramienta para la generación de defectos del material, incrementando la densidad de ligandos ausentes del 7,48% (M24) al 10,37% (M2). Estos defectos generan vacantes de coordinación en los nodos de circonio que actúan como sitios ácidos de Lewis, fundamentales para activar el sustrato mediante el mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley. En las pruebas catalíticas utilizando isopropanol como donante de hidrógeno, el material M2 exhibió un desempeño superior con una conversión del 99,99% y un rendimiento hacia γ -valerolactona del 85,72%. En contraste, el material funcionalizado N24 mostró la menor conversión (52,90%) y una marcada tendencia hacia la formación del intermedio isopropil levulinato (36,19%). Este comportamiento sugiere que los sitios básicos proporcionados por el grupo amino en el ligando favorecen la esterificación inicial, pero limitan la reducción posterior hacia la lactona. Se concluye que la síntesis asistida por microondas no solo reduce drásticamente los tiempos de cristalización, sino que ajusta la cantidad de defectos estructurales y la acidez de Lewis del UiO-66, maximizando la eficiencia en la valorización del ácido levulínico hacia la γ -valerolactona.

Palabras clave: MOF UiO-66; ligando; síntesis convencional; microondas.

Abstract

This study evaluates the synthesis and catalytic performance of metal-organic frameworks (MOFs) of the UiO-66 type for the production of γ -valerolactone through catalytic transfer hydrogenation. Materials synthesized by the conventional

solvothermal method (24 h) using terephthalic acid (M24) and aminoterephthalic acid (N24) were compared against a variant obtained via microwave irradiation in 2 h (M2). Characterization through BET isotherms revealed that the synthesis technique and functionalization drastically affect porosity. The M2 material achieved the highest surface area ($1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), surpassing M24 ($1063 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and N24 ($823 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Thermogravimetric analysis confirmed that microwave irradiation acts as a tool for generating material defects, increasing the density of missing linkers from 7,48% (M24) to 10,37% (M2). These defects generate coordination vacancies at the zirconium nodes that act as Lewis acid sites, which are fundamental for activating the substrate through the Meerwein-Ponndorf-Verley mechanism. In catalytic tests using isopropanol as a hydrogen donor, the M2 material exhibited superior performance with a conversion of 99,99% and a yield of γ -valerolactone of 85,72%. In contrast, the functionalized material N24 showed the lowest conversion (52,90%) and a marked tendency toward the formation of the intermediate isopropyl levulinate (36,19%). This behavior suggests that the basic sites provided by the amino group in the linker favor the initial esterification, but limit the subsequent reduction to the lactone. It is concluded that microwave-assisted synthesis not only drastically reduces crystallization times but also develops structural defects and the Lewis acidity of UiO-66, maximizing efficiency in the valorization of levulinic acid into γ -valerolactone

Keywords: MOF UiO-66, linker, conventional synthesis, microwave.

Introducción

La obtención de γ -valerolactona (GVL) a partir de la valorización de biomasa lignocelulósica presenta una gran importancia en la industria química debido a sus diversas aplicaciones, entre las que se encuentran su uso como biocombustible, solvente verde y precursor químico (Maumela et al., 2021). La producción de GVL a partir del ácido levulínico (LA) requiere de catalizadores de metales nobles y altas presiones de hidrógeno gaseoso; sin embargo, la hidrogenación por transferencia catalítica (CTH) utilizando alcoholes como el isopropanol (IPA) representa una alternativa más segura, económica y sostenible (Lin & Lin, 2019). En este contexto, las redes metal-orgánicas (MOFs) de la familia UiO-66, compuestas por clústeres hexanucleares de circonio ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) conectados por ligandos de ácidos carboxílicos (ácido tereftálico o ácido amino tereftálico), han ganado atención debido a su excepcional estabilidad térmica y química, elevada área superficial y posibles sitios ácidos de Lewis generados por la pérdida de ligandos orgánicos en su estructura. Los sitios ácidos de Lewis son fundamentales para el mecanismo de reducción Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), ya que facilitan la activación del grupo carbonilo del ácido levulínico y la transferencia de hidruro desde el alcohol (Guarinos et al., 2021). La reacción de valorización del LA hacia GVL puede ocurrir mediante dos vías: una reacción directa que consiste en una reducción MPV desde el ácido levulínico al intermediario ácido 4-hidroxipentanoico (4-HPA), seguido de una deshidratación y ciclación para formar GVL. La otra vía consiste en una reacción indirecta donde primero se produce la esterificación del ácido con el alcohol para generar isopropil levulinato (IPL), seguido de su reducción y posterior ciclación para obtener la lactona final (Zhao et al., 2025). Mientras que la esterificación puede ser promovida por grupos funcionales básicos, la etapa de reducción MPV hacia GVL es dependiente de la densidad y accesibilidad de los centros de circonio insaturados (sitios ácidos de Lewis). Por ello, el control de la formación del MOF mediante el método de síntesis es crucial para optimizar el rendimiento. Aunque el método solvothermal convencional es eficaz, a menudo requiere tiempos prolongados (24 h). Por el contrario, la irradiación por microondas (MWI) intensifica la transferencia de calor y masa, permitiendo no solo reducir los tiempos de cristalización, sino también aumentar la porosidad y la pérdida de ligandos orgánicos del material (responsables de generar los centros de circonio insaturados) (Wang et al., 2025). El presente trabajo evalúa la actividad catalítica del material UiO-66 en la reacción de hidrogenación de LA a GVL al emplear ligandos orgánicos con distinta funcionalización (ácido tereftálico y ácido amino tereftálico) y al aplicar distintos métodos de calentamiento durante la síntesis (método convencional y método de irradiación por microondas).

Desarrollo

Reactivos

Los reactivos de grado analítico utilizados para la síntesis de los materiales y la evaluación catalítica fueron: ZrCl_4 , ácido tereftálico (BDC), ácido amino tereftálico (BDC- NH_2), N,N-dimetilformamida (DMF), acetona, ácido levulínico (LA) e isopropanol (IPA).

Metodología

Se sintetizaron materiales empleando BDC (M24) y BDC-NH₂ (N24) mediante el método solvotermal convencional (24 h), además de una variante con BDC sintetizada mediante MWI en 2 horas (M2). El método consistió en disolver ZrCl₄ y BDC o BDC-NH₂, según corresponda, en DMF (relación molar 1:1:150) por agitación magnética (35 min) y por agitación ultrasónica (10 min). La etapa de calentamiento convencional se llevó a cabo en una mufla a 120°C por 24 h, mientras que el calentamiento por MWI se llevó a cabo a la misma temperatura utilizando un equipo Monowave 450 Anton por 2 h. Las muestras se lavaron con DMF y posteriormente con acetona, el sólido se separó por centrifugación y secó a 90 °C por 24 h obteniéndose un polvo de color blanco. Los MOFs sintetizados fueron evaluados catalíticamente en la reacción de hidrogenación del LA con IPA (relación molar 1:200). Se incorporaron 0,100 g de catalizador en un reactor de alta presión marca Berghof a 170 °C y a una presión de 10 bares (N₂). La reacción se llevó a cabo en 3 h y las muestras fueron analizadas por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Agilent 7820A.

Caracterización de los catalizadores

La caracterización fisicoquímica de los materiales se llevó a cabo empleando diferentes técnicas para determinar sus propiedades estructurales y catalíticas. La estructura cristalina de los materiales se determinó por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Xpert' PANanalytical de radiación Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) se recogieron difractogramas en un rango de 2θ de 5 a 50° con un paso angular de 0,01° y un tiempo por paso de 0,3 s. Las morfologías de los catalizadores se observaron mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) en un equipo Sigma-ZEISS. Por espectroscopia de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES) se determinó el % de Zr en el bulk de los materiales mediante un espectrómetro marca Agilent, modelo MP-AES 4200. El área superficial específica se determinó mediante el método BET a partir de isothermas de fisisorción de N₂ empleando un equipo Micromeritics ASAP 2020 Plus 2.0. Finalmente, para determinar los defectos estructurales, se realizó un análisis termogravimétrico (TG-DSC) en un rango de temperatura de 30 a 900 °C en un equipo Mettler Toledo. Los defectos se determinaron calculando el porcentaje de pérdida de ligando orgánico en la muestra.

Resultados

Caracterización de los catalizadores

La Figura 1A muestra el patrón de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados. Se destacan 3 señales características producidas a los 7,4°, 8,5° y 25,6°, asignadas a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0) y (6 0 0) de la estructura MOF UiO-66 (Wang et al., 2025). En todas las muestras se observa un buen ordenamiento cristalino. Sin embargo, los materiales sintetizados con el ligando orgánico BDC (M24 y M2) presentan picos de mayor intensidad en los planos (1 1 1) y (2 0 0) en comparación con los picos del N24, determinando que existe una menor cristalinidad en la muestra que contiene el ligando BDC-NH₂.

Las isothermas de fisisorción de N₂ representadas en la Figura 1B se encuadran en el Tipo I b de la clasificación de la IUPAC, perfil que confirma la naturaleza predominantemente microporosa de los materiales sintetizados. El agudo incremento en la cantidad de nitrógeno adsorbido en el rango de presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0,2$) es indicativo del llenado de los microporos estructurales, los cuales en el marco del UiO-66 están constituidos típicamente por cavidades octaédricas y tetraédricas interconectadas (Yahia et al., 2024).

El análisis de las imágenes SEM, veáse Figura 2, reveló que la MWI influye en el crecimiento y la morfología de las partículas. Se observó una tendencia al aumento del tamaño de partícula, desde 100 nm (N24) y 150 nm (M24) hasta 200 nm (M2). De manera relevante, el material M2 exhibe la forma cúbica definida característica de la estructura ideal del UiO-66. Este fenómeno se atribuye a que las microondas proporcionan un calentamiento más rápido y uniforme que intensifica la cinética de nucleación y crecimiento del MOF.

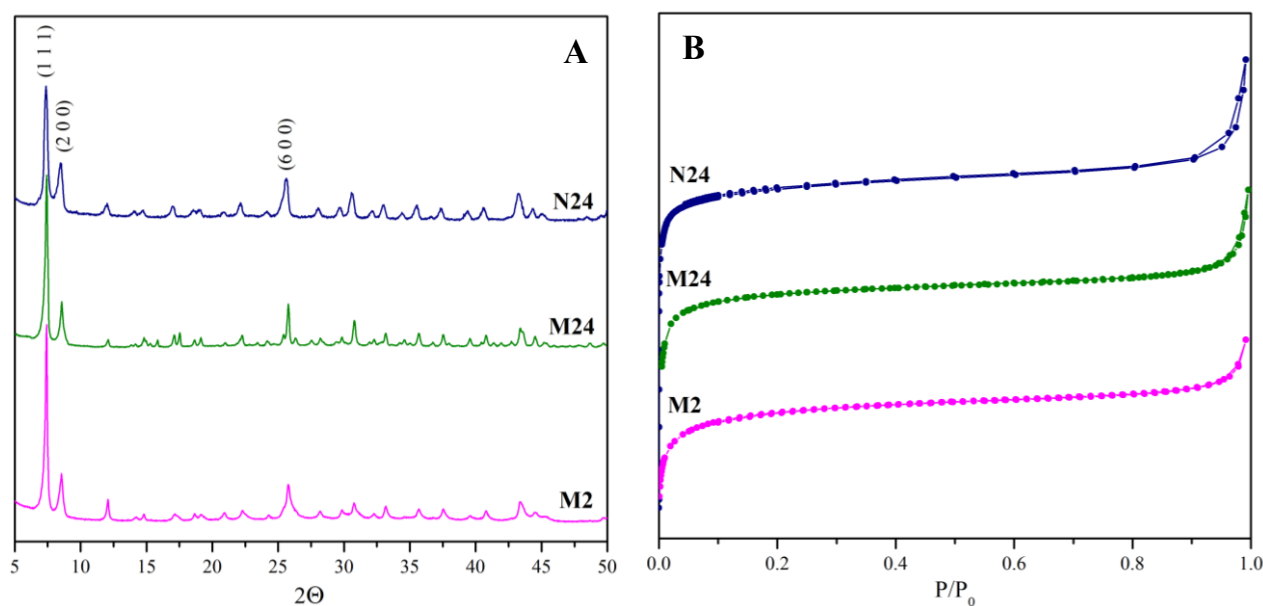


Figura 1: (A) Difractogramas de RX y (B) Isotermas de adsorción de las muestras N24, M24 y M2.

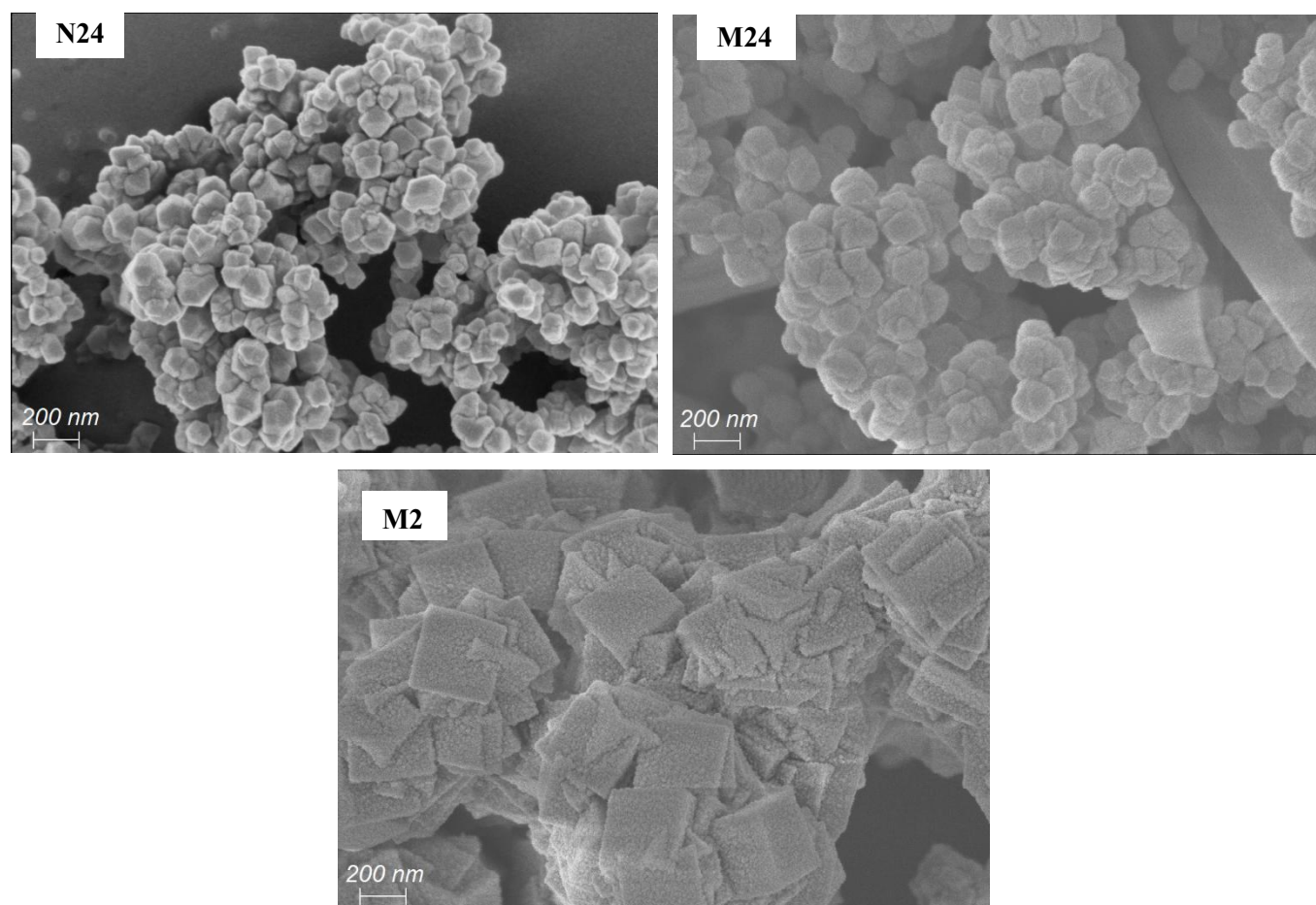


Figura 2: Imágenes SEM de los materiales N24, M24 y M2

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales de los materiales, donde se evidencia que la técnica de síntesis tiene un gran impacto en el desarrollo de la porosidad. El material M2, obtenido mediante MWI, alcanzó el área superficial más elevada ($1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), superando significativamente al obtenido por el método convencional M24 ($1063 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mientras que la funcionalización en N24 resultó en la superficie más baja registrada ($823 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Este incremento en el área BET para M2 confirma que el uso de microondas intensifica y fomenta la formación de la red cristalina del MOF de manera más eficiente que el calentamiento tradicional.

En cuanto a la composición elemental determinada por MP-AES, véase Tabla 1, los resultados indican que el material funcionalizado N24 presenta un contenido de circonio un 14,6% menor respecto a su contraparte M24. No obstante, el material M2 mantiene un porcentaje de Zr muy similar al del método convencional (M24), lo que demuestra que la síntesis acelerada por microondas no compromete la integridad estequiométrica de los nodos inorgánicos dentro del marco del MOF.

A partir del análisis termogravimétrico (TGA) es posible determinar el porcentaje de ligando faltantes, resultados expresados en la Tabla 1. Este porcentaje es indicativo de la densidad de defectos estructurales en el material, y por ende, de los centros metálicos insaturados que funcionan como sitios ácidos de Lewis activos necesarios para la ruta catalítica hacia la GVL (Jrad et al., 2023). Al evaluar comparativamente los catalizadores M24 y M2 para verificar el impacto de la metodología de síntesis, se observó que el material obtenido mediante MWI exhibe un mayor porcentaje de ligandos faltantes. Este incremento en los defectos de M2 sugiere que la MWI intensifica la formación de sitios vacantes, logrando así una mayor densidad de sitios activos disponibles para optimizar la eficiencia de la reacción (Kebede Gurmesa et al., 2023).

Catalizador	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	MP-AES (% Zr)	Ligando faltante (%)
N24	823	19,18	-
M24	1063	22,46	4,08
M2	1200	22,30	10,37

Tabla 1: Propiedades morfológicas y texturales de los catalizadores.

Resultados catalíticos

Las pruebas catalíticas de hidrogenación de LA con IPA (véase Gráfico 1) revelan que el material M24 presenta un desempeño superior al funcionalizado N24, alcanzando una conversión elevada del 99,87% frente al 52,9% observado en este último. La marcada tendencia del material N24 hacia la formación del intermediario IPL (36,19%) sugiere que la presencia de grupos amino (sitios básicos) en el ligando favorece la etapa de esterificación inicial, pero limita la eficiencia de la hidrogenación/reducción posterior (Lin & Lin, 2019). En cuanto al impacto del método de síntesis, el material obtenido mediante MWI (M2), demostró un desempeño catalítico superior al obtenido por el método convencional (M24), logrando una conversión casi total (99,99%) y un rendimiento hacia GVL del 85,72%, minimizando significativamente la acumulación del intermedio IPL. Estos resultados confirman que la MWI no sólo disminuye el tiempo de síntesis de los materiales, sino que las vacantes de coordinación generadas realmente funcionan como sitios ácidos de Lewis, fundamentales para completar la transformación del LA hacia la GVL (Zhao et al., 2025).

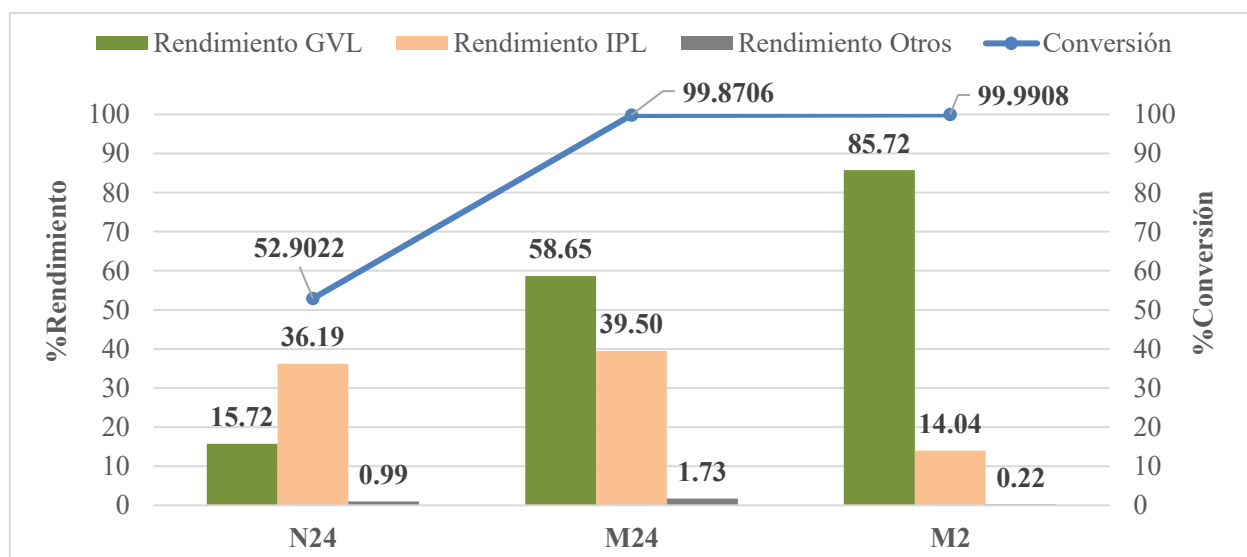


Gráfico 1: Propiedades morfológicas y texturales de los catalizadores.

Conclusiones

En conclusión, este estudio demuestra que la selección del ligando orgánico es un factor determinante para dirigir la ruta selectiva en la valorización del ácido levulínico (LA). Se sugiere que los sitios básicos proporcionados por el grupo amina en el ligando (muestra N24) guían la reacción preferentemente hacia la esterificación inicial, favoreciendo la acumulación del isopropil levulinato pero limitando su reducción posterior hacia la lactona. Por otro lado, la irradiación por microondas se considera una excelente herramienta de síntesis, ya que no solo reduce drásticamente los tiempos de cristalización en comparación con el método convencional, sino que mejora las propiedades del material, e incrementa la densidad de centros de circonio insaturados que actúan como sitios ácidos de Lewis. Estos sitios son esenciales para la activación del grupo carbonilo y la transferencia de hidruro mediante el mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). En consecuencia, el uso de microondas permite optimizar la morfología y la porosidad del UiO-66, maximizando la selectividad hacia la γ -valerolactona y posicionándose como una tecnología clave para la producción eficiente y sostenible de bioproductos de alto valor añadido.

Utilización de IA generativa

Declaro la utilización de la herramienta Notebook LM para su uso en mejoras de redacción. Confirmando que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Guarinos, J. M., Cirujano, F. G., Rapeyko, A., & Llabrés i Xamena, F. X. (2021). Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over Zr-containing metal-organic frameworks: Evidencing the role of Lewis and Brønsted acid sites. *Molecular Catalysis*, 515. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111925>
- Jrad, A., Al Sabeh, G., Hannouche, K., Al Natour, R., Haidar, O., Sammoury, H., Ahmad, M. N., & Hmadeh, M. (2023). Critical Role of Defects in UiO-66 Nanocrystals for Catalysis and Water Remediation. In *ACS Applied Nano Materials*, 6 (20), 18698–18720. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03787>
- Kebede Gurmesssa, B., Taddesse, A. M., & Teju, E. (2023). UiO-66 (Zr-MOF): Synthesis, Characterization, and Application for the Removal of Malathion and 2, 4-D from Aqueous Solution. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 35(1). <https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2222910>
- Lin, T. Y., & Lin, K. Y. A. (2019). Microwave-enhanced catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using zirconium-based metal organic frameworks: A comparative study with conventional heating processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.026>
- Maumela, M., Marx, S., & Meijboom, R. (2021). Heterogeneous Ru Catalysts as the Emerging Potential Superior Catalysts in the Selective Hydrogenation of Bio-Derived Levulinic Acid to γ -Valerolactone: Effect of Particle Size, Solvent, and Support on Activity, Stability, and Selectivity. *Catalysts* <https://doi.org/10.3390/catal11020292>
- Wang, R., Shi, H., Sun, Y., Zhang, X., Liu, C., Liu, H., Wu, Y., Wu, J., Zhang, H., & Bai, H. (2025). Preparation and hydrogen storage properties of metal-organic framework UiO-66: Comparison of microwave and conventional hydrothermal preparation. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 53(4), 565–577. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(24\)60496-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(24)60496-2)
- Yahia, M., Lozano, L. A., Zamaro, J. M., Téllez, C., & Coronas, J. (2024). Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks UiO-66 and MOF-808 for enhanced CO₂/CH₄ separation in PIM-1 mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*, 330. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125558>
- Zhao, S., Chen, G., Zheng, K., Li, S., Xu, J., Wang, F., Liu, X., & Weng, R. (2025). Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone Using Hydrotalcite-Derived Cu-Ni Bimetallic Catalyst. *Processes*, 13(4). <https://doi.org/10.3390/pr13041110>.