



# Variaciones en el método de síntesis de UiO-66-NH<sub>2</sub> para la esterificación catalítica del ácido levulínico.

Variations in the synthesis method of UiO-66-NH<sub>2</sub> for catalytic esterification of levulinic acid.

Presentación: 15/06/2021

Aprobación: 10/08/2021

## **Daiana A. Bravo Fuchineco**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC) - Argentina.

dbravo@frc.utn.edu.ar

## **Angélica C. Heredia**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC) - Argentina.

aheredia@frc.utn.edu.ar

## **Mónica E. Crivello**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC) - Argentina.

mcrivello@frc.utn.edu.ar

## **Enrique Rodríguez Castellón**

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga (UMA); Málaga - España.

castellon@uma.es

## **Resumen**

La creciente tendencia al reemplazo parcial de los combustibles derivados del petróleo por aquellos provenientes de la revalorización de biomasa ha tomado recientemente gran importancia. Es por ello que el presente trabajo propone la obtención de ésteres levulínicos mediante una reacción catalítica de esterificación del ácido levulínico, molécula plataforma, con diferentes alcoholes. Para ello se han sintetizado materiales tipo MOFs (UiO-66-NH<sub>2</sub>),

constituidos por circonio como fuente metálica y ácido aminotereftálico como agente ligante orgánico. Se presenta una alternativa de síntesis mediante agitación por vía ultrasónica a temperatura de 60 °C. Además se varía el tiempo de síntesis en autoclave de 24, 18, 12 y 6 hs. La finalidad fue lograr una síntesis en condiciones más amigables con el medio ambiente y mejorar las propiedades estructurales de los catalizadores. Estos se analizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de emisión atómica de plasma de microondas, isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X. El progreso de la reacción catalítica fue seguido por cromatografía gaseosa y espectroscopía de masas. Se optimizaron parámetros como la temperatura de reacción, la masa de catalizador y la relación molar de reactivos, buscando mejorar el rendimiento catalítico. Para todos los ésteres levulínicos, el MOF que presentó la mayor actividad y selectividad al producto deseado fue el obtenido con un tiempo de síntesis de 6hs, con un rendimiento de 77,54 % a levulinato de metilo, 34,58 % a levulinato de etilo y 31,41 % a levulinato de butilo.

**Palabras claves:** MOFs, UiO-66-NH<sub>2</sub>, solvotermal, biomasa, esterificación del ácido levulínico.

## Abstract

The growing trend towards partial replacement of fuels derived from petroleum by those coming from the appreciation of biomass has recently taken on great importance. That is why the present work proposes obtaining levulinic esters by means of a catalytic reaction of esterification of levulinic acid, platform molecule, with different alcohols. For this, MOFs (UiO-66-NH<sub>2</sub>) type materials have been synthesized, consisting of zirconium as a metal source and aminoterephthalic acid as an organic binding agent. An alternative synthesis is presented by ultrasonic stirring at a temperature of 60 °C. In addition, the synthesis time in autoclave is varied from 24, 18, 12 and 6 hours. The purpose was to achieve a synthesis in more environmentally friendly conditions and to improve the structural properties of the catalysts. These were analyzed by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, microwave plasma atomic emission spectroscopy, N<sub>2</sub> adsorption isotherms, and X-ray induced photoelectron spectrometry. The progress of the catalytic reaction was followed by chromatography gas and mass spectroscopy. Parameters such as reaction temperature, catalyst mass and molar ratio of reactants were optimized, seeking to improve catalytic performance. For all levulinic esters, the MOF that presented the highest activity and selectivity to the desired product was obtained with a synthesis time of 6 hours, with a yield of 77.54% to methyl levulinate, 34.58% to ethyl levulinate and 31.41% to butyl levulinate.

**Keywords:** Metal-organic network, UIO-66-NH<sub>2</sub>, solvotermal, biomass, levulinic acid esterification.

## Introducción

Durante las últimas décadas, el área de los sólidos porosos se ha convertido en una de las más intensamente investigadas por físicos, químicos y especialistas en materiales. Este gran interés se debe a que se han encontrado un importante número de aplicaciones para estos sólidos en diferentes campos: separación, purificación y almacenaje de gases, así como también en el campo de la catálisis heterogénea. Una nueva clase de sólidos conocida como

Metal Organic Frameworks (MOFs), emergió hace aproximadamente dos décadas (Li et al., 2012). MOFs es el término que recibe una familia de sólidos híbridos capaces de formar estructuras en una, dos o tres dimensiones. Entre las aplicaciones más destacadas de estos materiales, se pueden nombrar: purificación, separación y almacenamiento de gases y catálisis de reacciones heterogéneas, entre otras. Dada la gran cantidad de combinaciones que se pueden realizar entre metales y ligandos orgánicos, es posible “diseñar” MOFs con características específicas. Estos compuestos se diseñan de modo tal de obtener cierto tamaño de poro para retener selectivamente una molécula determinada. Es posible también sintetizarlos a temperatura ambiente y con métodos ecológicamente sustentables (Czaja et al., 2009). Recientemente, el uso de MOFs como catalizadores ácidos de Lewis se ha explorado en la catálisis heterogénea y la reutilización del material ha sido posible conservando su actividad catalítica. También se ha permitido observar que las propiedades catalíticas de estos materiales están directamente relacionadas con el metal en la estructura. (Corma et al., 2010)

La conversión de moléculas de plataforma derivadas de la biomasa en productos químicos de alto valor agregado y combustibles líquidos es una estrategia importante para la utilización de los recursos de biomasa. El ácido levulínico (LA), considerado como una de las moléculas plataforma más prometedoras, ha sido reconocido como puente químico entre la biomasa y el petróleo. Ha demostrado un gran potencial para producir biocombustibles y aditivos de alta calidad, como los ésteres levulínicos (Yu et al., 2019). Los ésteres de levulinato son utilizados como aditivos de combustible debido a sus excelentes propiedades. Específicamente los levulinatos de metilo, etilo y butilo, ofrecen características a los combustibles como propiedades de flujo y chispa, lubricidad, estabilidad de punto de inflamación, etc. Además, promueven el proceso de combustión más limpia con la reducción de contaminantes nocivos de escape, como  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , hidrocarburos, azufre, entre otros (Badgujar et al., 2020). Estos ésteres generalmente se sintetizan mediante catálisis homogénea con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  generando inconvenientes en el reciclaje del catalizador, la separación de productos y problemas ambientales (Guo et al., 2019). La ventaja de usar un catalizador ácido sólido como los Metal Organic Frameworks (MOFs) es que estos son estables en las condiciones de reacción y puede reutilizarse fácilmente sin una pérdida significativa de actividad (Cirujano et al., 2015; Liang et al., 2020). El MOF UiO-66- $\text{NH}_2$  desarrollado por Kandiah et al., 2010, está constituido por clústeres metálicos, compuestos por seis átomos de zirconio  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ , unidos entre sí por grupos  $\mu_3\text{-O}$  y  $\mu_3\text{-OH}$ , procedentes del ligando orgánico aminotereftálico. El elevado grado de coordinación del clúster metálico, confiere al MOF una gran estabilidad química (Abid et al., 2013).

En el presente trabajo se describen los experimentos realizados para la obtención del MOF UiO-66- $\text{NH}_2$  mediante un proceso solvotermal con agitación ultrasónica y variación del tiempo de síntesis. Dichos materiales se evaluaron catalíticamente en la reacción de esterificación del ácido levulínico con diferentes alcoholes.

## Materiales y Métodos

### Reactivos

Se utilizaron reactivos de grado analítico para la síntesis de los materiales y las reacciones catalíticas.  $\text{ZrCl}_4$  (Merck,  $\geq 98\%$ ), ácido aminotereftálico (BDC- $\text{NH}_2$ , Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack,  $\geq 99,8\%$ ), acetona (Sintorgan, 99,5%), metanol (Biopack,  $\geq 99,8\%$ ), etanol (Biopack,  $\geq 99,8\%$ ), butanol (Biopack,  $\geq 99,8\%$ ), ácido levulínico (Aldrich, 98%).

## Síntesis del material

Los materiales se sintetizaron por el método solvotermal (Cirujano et al., 2015; Lozano et al., 2018). La agitación se realizó mediante ultrasonido a 60 °C. Las muestras se identificaron como  $M_{100}NH_2-UT/X$ , donde UT indica ultrasonido a temperatura de 60 °C y “X” el tiempo de síntesis en mufla. Se utilizó dimetilformamida (DMF) como solvente. El procedimiento de síntesis consistió en disolver  $ZrCl_4$  en DMF agitando ultrasónicamente la solución por 5 minutos. Luego se incorporó ácido aminotereftálico ( $BDC-NH_2$ ), se agitó durante 30 minutos y se llevó a un reactor de teflón recubierto en acero inoxidable a 120 °C durante 24, 18, 12 y 6 hs. El material obtenido fue, en primera instancia, sumergido en DMF y luego lavado con acetona. Se separó el sólido por centrifugación y se secó a 90 °C por 24 h obteniéndose polvos de color amarillo.

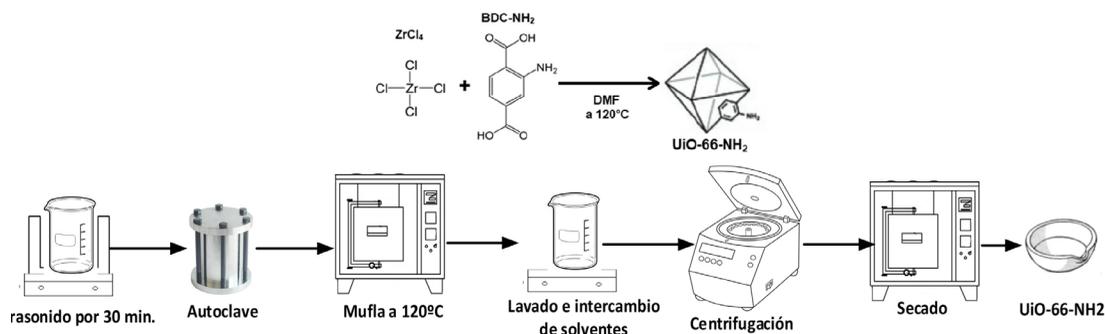


Fig. 1. Síntesis del material UiO-66-NH<sub>2</sub>.

## Caracterización de las muestras

Difracción de rayos X (DRX): difractómetro Xpert' PANanalytical de radiación Cu-K $\alpha$ , a una velocidad de 1/4 min en  $2\theta$ . Espectroscopia infrarroja (FTIR): con KBr, en el rango de 4000-400  $cm^{-1}$  usando un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific. Microscopía electrónica de barrido (SEM): con un instrumento Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv, las muestras fueron metalizadas con cromo. Medición del área superficial: instrumento ASAP 2000 (Micromeritics, EE. UU.), las muestras fueron tratadas a 200 °C durante 60 minutos bajo vacío de  $1,0 \times 10^{-3}$  mbar. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): XPS Thermo Scientific K-alpha. Espectroscopia de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES): análisis elemental con un MP-AES, marca Agilent, modelo 4200.

## Reacción Catalítica

La evaluación catalítica de los materiales se realizó mediante la reacción de esterificación del ácido levulínico (AL) con metanol, etanol y butanol (Fig. 2). Las condiciones fueron 0,05 g de catalizador a 65 °C, 85 °C y 100°C, respectivamente, con una relación molar de reactivos de 1:15 en todos los casos. El sistema de reacción está formado por un reactor batch de vidrio con agitación magnética, acoplado a un condensador de reflujo. La reacción se llevó a cabo durante 5 hs y se tomaron muestras de 0,15 mL cada hora. El  $t = 0$  h fue el tiempo en el cual la temperatura del medio de reacción alcanzó la temperatura deseada. Las muestras se recogieron utilizando una microjeringa equipada con un filtro (de politetrafluoroetileno de 0,45  $\mu m$ ) para eliminar las partículas de catalizador. Luego fueron analizadas por cromatografía gaseosa (Agilent 7820A) y por espectroscopia de masas (Perkin Elmer Clarus 560), para confirmar la identidad de los compuestos.

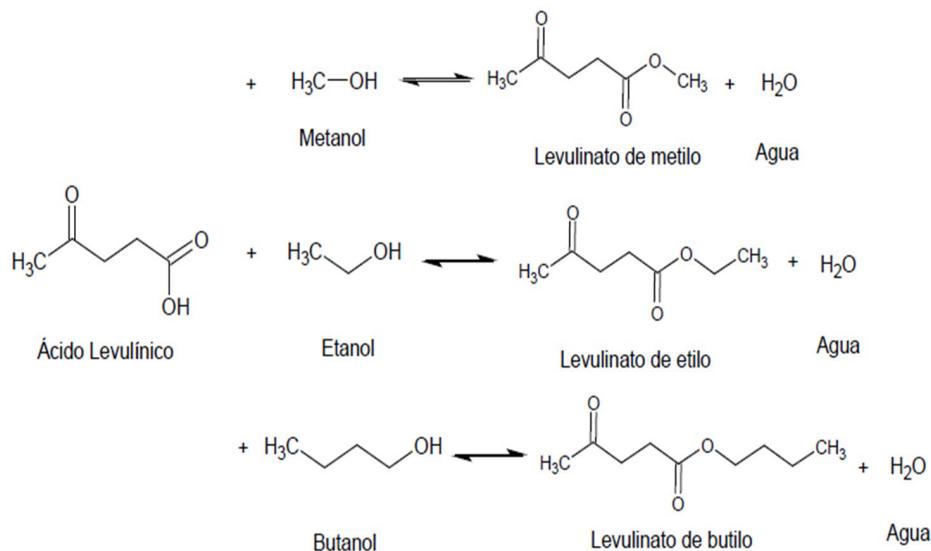


Fig. 2. Reacciones de esterificación del ácido levulínico.

## Resultados

La difracción de rayos X en polvo (DRX) se ha utilizado para evaluar la cristalinidad y la topología estructural del MOFs. Los patrones de difracción de rayos X mostraron que los materiales UiO-66-NH<sub>2</sub> sintetizados presentan una estructura cristalina, lo que coincide con la literatura publicada (Biswas & Van Der Voort, 2013). En la figura 3 se destacan dos señales características a 7,4 y 8,5°, correspondientes a los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura del MOF. Se observa que todos los materiales presentan un buen ordenamiento y no existen diferencias marcadas en cuanto a la cristalinidad entre los diferentes tiempos de síntesis (Huang et al., 2018; Lin et al., 2016).

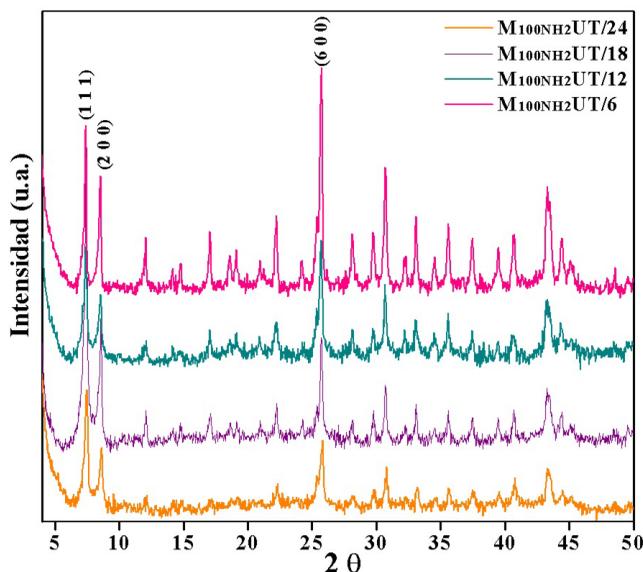


Fig. 3: DRX de catalizadores sintetizados.

La estructura química se analizó mediante espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR). En la figura 4 se observan los espectros FTIR de los distintos catalizadores. Como el agente ligando es el ácido aminotereftálico, un ácido tereftálico funcionalizado con amina, que consiste principalmente en carboxilatos aromáticos, por lo que hay picos derivados de grupos aromáticos y carboxílicos en el espectro IR. Además, teniendo en cuenta que el ligando también contiene un grupo de amina primaria unido al anillo aromático, se pueden detectar picos característicos de la amina primaria (Kandiah, Nilsen, et al., 2010; Kandiah, Usseglio, et al., 2010).

Las bandas de absorción a los 1574 y 1387  $\text{cm}^{-1}$  pueden atribuirse a las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica correspondientes al grupo  $\text{COO}^-$  del agente ligante. El pico más pequeño a los 1498  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración del  $\text{C}=\text{C}$  del anillo bencénico. Los estiramientos  $\text{Zr-O}$  en el clúster del MOF se presentan con dos señales de menor frecuencia a 574 y 485  $\text{cm}^{-1}$ . Para el caso de los materiales sintetizados con ácido aminotereftálico además están presentes las bandas de tensión simétrica y asimétrica de las aminas a los 3450 y 3345  $\text{cm}^{-1}$ , y otra a los 1258  $\text{cm}^{-1}$  debida a absorción del enlace  $\text{C-N}$  (Arrozi et al., 2015; Liu et al., 2016; Luu et al., 2015).

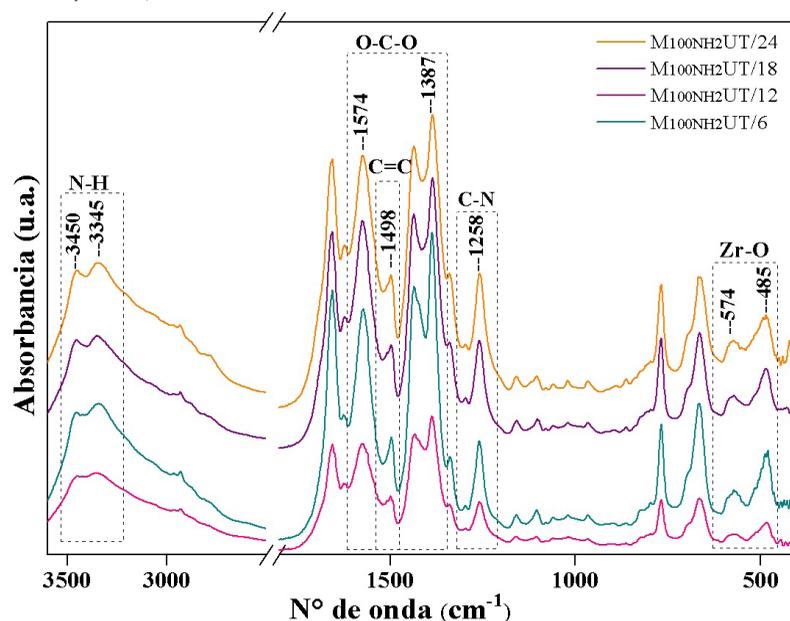


Fig. 4: Espectros FTIR de catalizadores sintetizados.

La morfología del material se puede observar por microscopía electrónica de barrido (SEM), donde el  $\text{UiO-66-NH}_2$  sintetizado mostró que cristaliza en pequeños nanocristales. En la figura 5, se observa la formación de partículas con superficie rugosa y bordes irregulares, sin diferencia aparentes entre una y otra síntesis (Luan et al., 2014; Strauss et al., 2020). La longitud promedio de los bordes de estos cristales fue de 100 nm aproximadamente (Lin et al., 2016).

Por EDS se analizó la composición elemental en la superficie de las muestras sintetizadas (Tabla 1). Se puede ver que  $\text{UiO-66-NH}_2$  está compuesto por  $\text{Zr}$ ,  $\text{C}$  y  $\text{O}$  que está de acuerdo con su estructura cristalina, el grupo  $\text{Zr}_6$  coordinado con ligandos de tereftálico. También se observa la presencia de  $\text{N}$ , que indica la funcionalización amino en el enlazador (Liu et al., 2016) y la presencia de  $\text{Cl}$  de la sal de síntesis. En la Tabla 1 se muestra el porcentaje p/p de  $\text{Zr}$  en el bulk obtenido mediante el análisis elemental por MP-AES.

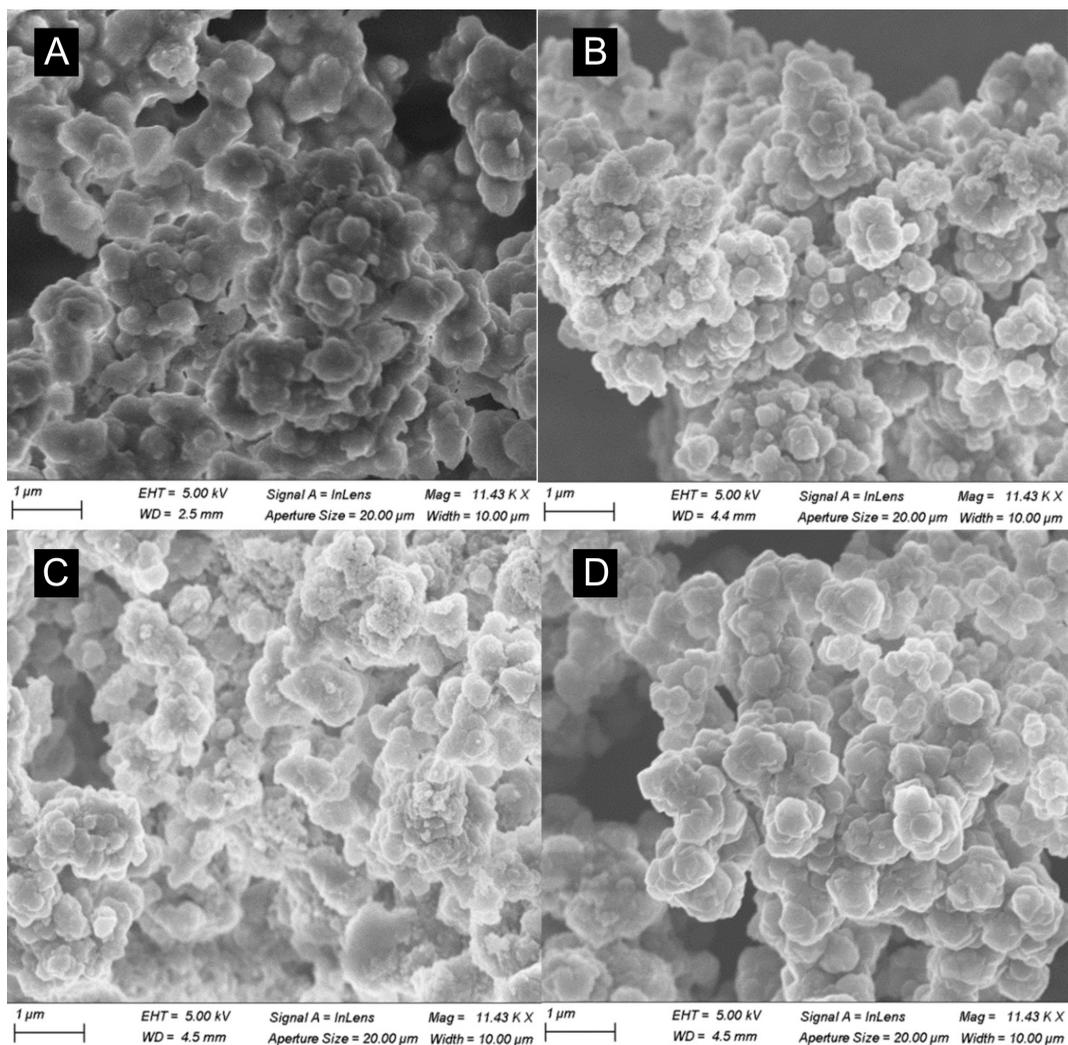


Fig. 5: Imágenes SEM de catalizadores sintetizados (A)  $M_{100}NH_2-UT/24$ , (B)  $M_{100}NH_2-UT/18$ , (C)  $M_{100}NH_2-UT/12$  y (D)  $M_{100}NH_2-UT/6$ .

Material	%Zr MP-AES	EDS					Área ( $m^2/g$ )	Volumen de poro ( $cm^3/g$ )	Tamaño de poro (nm)
		%Zr	%C	%O	%N	%Cl			
$M_{100}NH_2-UT/24$	16,22	18,05	52,82	22,29	4,00	2,84	272	0,089887	1,07
$M_{100}NH_2-UT/18$	16,06	9,59	58,45	24,86	6,18	0,92	378	0,107707	2,17
$M_{100}NH_2-UT/12$	17,77	7,47	67,69	19,87	3,86	1,11	422	0,143518	2,28
$M_{100}NH_2-UT/6$	17,80	12,86	58,99	21,71	4,53	1,91	707	0,248442	2,09

Tabla 1: Composición elemental y área superficial de cada catalizador.

Las áreas superficiales, volumen y tamaño de poro de los catalizadores se presentan en la Tabla 1. Mediante el análisis de las isothermas BET (figura 6) se determinó que estos materiales corresponden al tipo Ib según la clasificación de IUPAC y que por su tamaño de poro aprox. de 2 nm se ubican dentro de los sólidos microporosos (Ploskonka et al., 2017; Thommes et al., 2015). Lo que puede destacarse es que, a media que se disminuye el tiempo de síntesis en autoclave los sólidos obtenidos poseen una tendencia a aumentar su área superficial y su volumen de poro.

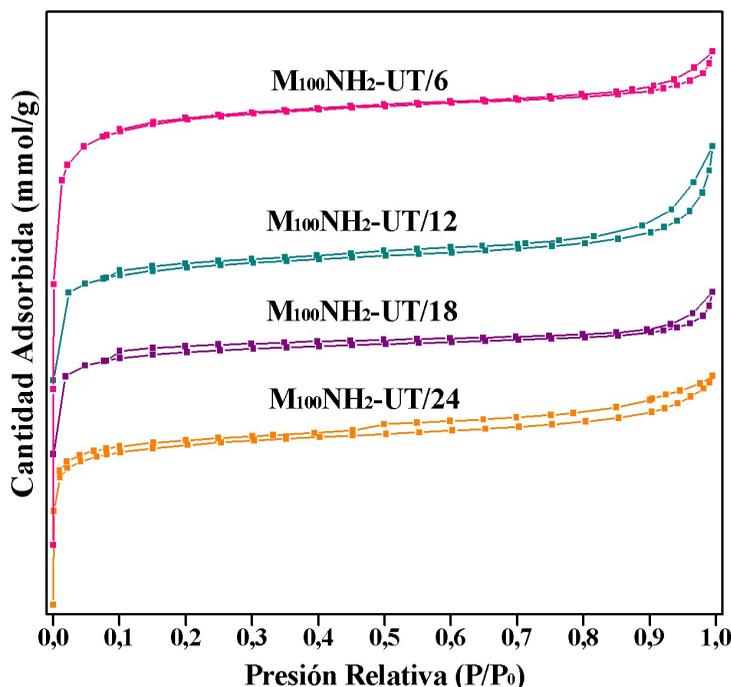


Fig. 6: Isothermas BET de catalizadores sintetizados.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utilizó como una herramienta para proporcionar información sobre los estados de oxidación de los átomos en la molécula y para sondear los efectos electrónicos de los ligandos. La figura 7 muestra los espectros, con sus respectivas deconvoluciones, del C, O, Zr y N. Los espectros de nivel de núcleo de C 1s se pueden descomponer en tres contribuciones a 284,8; 285,6 y 288,4 eV. La contribución a 284,8 eV se asigna al carbono adventicio y los enlaces -C-C- y -C=C-. La segunda contribución a 285,6 eV se deriva de enlaces C-N y C-OH, y finalmente la contribución a alta energía de unión a la presencia de carboxilato y grupos carboxílicos (Gomes et al., 2018). En cuanto al análisis de los espectros del N 1s estos pueden descomponerse en tres contribuciones; el primero con baja energía de unión (399,3 eV) se asigna a los grupos amida, mientras que los de aproximadamente 400,4 y 401,8 eV a los grupos amino y amino protonados del grupo aminotereftálico (Travlou et al., 2018). Los espectros de nivel de núcleo de Zr 3d de las muestras presentan el doblete típico de Zr 3d<sub>5/2</sub> y Zr 3d<sub>3/2</sub> con valores de energía de enlace a 182,8 eV asignados a Zr<sup>4+</sup> (Briggs, 2005).

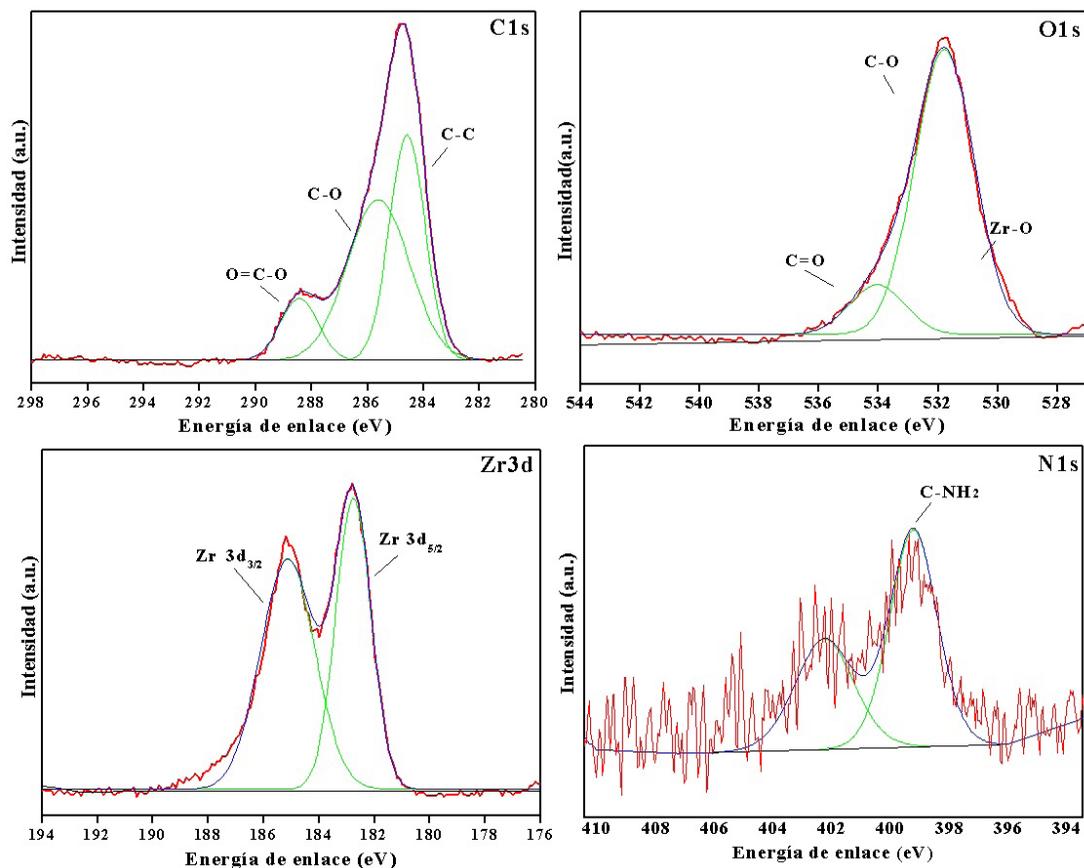


Fig. 7: Espectros XPS de  $M_{100}NH_2-UT/24$ .

## Evaluación Catalítica

En la Tabla 2 se pueden observar los porcentajes en moles de conversión de ácido levulínico (AL) y rendimiento a levulinato de metilo (ML), etilo (EL) y butilo (BL) para cada catalizador. Se comprobó por CG-masa la existencia de un producto secundario ( $\beta$ -angélica lactona), proveniente de la deshidratación del AL.

Se observa una tendencia marcada de aumento del rendimiento a media que disminuye el tiempo de síntesis del catalizador en la mufla. Esto ocurre para los tres ésteres levulínicos, donde se obtiene el mayor rendimiento con el catalizador  $M_{100}NH_2-UT/6$ . Dicha afirmación fue verificada con el cálculo del TON (mol de producto deseado/mol de Zr) para cada catalizador, observándose un mayor valor para el material sintetizado en 6 hs.

Se sabe que las reacciones de esterificación se dan mediante un mecanismo de activación dual ácido-base, en el que los sitios Zr interactúan con el AL adsorbido mientras que el grupo amino, cerca del Zr, forma un aducto unido al hidrógeno en la molécula de alcohol, lo que aumenta el carácter nucleófilo del átomo de O favoreciendo el primer paso de reacción (Cirujano et al., 2015; Di et al., 2019; Guo et al., 2019; Liang et al., 2020; Ramli et al., 2017). Se puede notar que a media que aumenta el tamaño de la molécula de alcohol, la conversión al éster disminuye. Esto se debe al impedimento estérico que genera el tamaño de la molécula

de alcohol, dificultando el ingreso a los poros del catalizador y la coordinación de los reactivos con los sitios activos, reduciendo el rendimiento catalítico del MOFs.

Catalizador	Levulinato de Metilo (65°C; 0,05g; 1:15; 5hs)			Levulinato de Etilo (85°C; 0,05g; 1:15; 5hs)			Levulinato de Butilo (100°C; 0,05g; 1:15; 5hs)		
	% Conv.	% Rend.	TON*	% Conv.	% Rend.	TON*	% Conv.	% Rend.	TON*
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> -UT/24	70,87	63,77	21,87	35,75	19,56	13,97	38,73	7,89	5,64
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> -UT/18	70,57	63,04	25,41	38,56	27,05	19,51	42,89	22,89	16,51
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> -UT/12	79,58	71,65	46,71	39,47	34,37	22,41	43,71	29,89	19,49
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> -UT/6	77,54	77,54	51,93	42,75	34,58	23,16	48,62	31,41	21,03

\*TON: (mol de producto deseado / mol de Zr)

Tabla 2: Reacciones de esterificación del ácido levulínico.

Finalmente, mediante un ajuste, se calculó las constantes de la velocidad de reacción para cada uno de los catalizadores utilizados. Se eligió un modelo pseudo-homogéneo para representar la cinética de la reacción, considerando una reacción irreversible. La velocidad de la reacción es obtenida suponiendo solución ideal, considerando la ausencia de transferencia de masa y otras limitaciones como problemas de difusión entre partículas (Jrad et al., 2019; Nandiwale et al., 2013; Quereshi et al., 2019; Zubir & Chin, 2010). Además, dado que los alcoholes usados (metanol, etanol y butanol) se encuentran en exceso, se supuso que la reacción era de orden cero con respecto a ellos (método de aislamiento de Ostwald). La ecuación de velocidad puede expresarse entonces de la siguiente manera.

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[AL][OH] \quad (1)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[AL] \quad (2)$$

La forma integrada de la ecuación 2:

$$\ln[AL_t] = -kt + \ln[AL_0] \quad (3)$$

donde k: cte. de velocidad de reacción, t: tiempo, [AL<sub>0</sub>]: concentración inicial de ácido levulínico, [AL<sub>t</sub>]: concentración a un tiempo "t" de ácido levulínico.

En la Tabla 3 se exponen los valores de cada constante (k) con su correspondiente R<sup>2</sup>.

Catalizador	Levulinato de metilo		Levulinato de etilo		Levulinato de butilo	
	k [min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	k [min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	k [min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> -UT/24	0,0038	0,987	0,0012	0,965	0,0013	0,892
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> -UT/18	0,0033	0,937	0,0014	0,965	0,0014	0,906
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> -UT/12	0,0047	0,982	0,0014	0,988	0,0016	0,917
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> -UT/6	0,0043	0,982	0,0016	0,975	0,0018	0,919

Tabla 3: Constantes de velocidad de reacción.

## Conclusiones

Todos los materiales sintetizados presentaron destacadas propiedades de cristalinidad y porosidad, independientemente de su tiempo de síntesis en autoclave. La morfología observada por SEM no muestra marcadas diferencias con la variación del tiempo en el tratamiento térmico. La disminución del tiempo de tratamiento térmico generó materiales con mayor volumen de poro y área superficial.

En cuanto a la evaluación catalítica, el MOFs que presentó la mayor actividad y arrojó los mejores valores de rendimiento a producto deseado y TON fue el M<sub>100</sub>NH<sub>2</sub>-UT/6, sintetizado durante 6hs a 120°C. Estos resultados se asocian a que dicho material presenta la mayor área superficial. Además posee el mayor porcentaje p/p de Zr, según lo visto por el análisis de MP-AES, el cual es el sitio activo que da inicio al primer paso en la reacción de esterificación. Lo antes expuesto es repetitivo para los tres alcoholes.

Con respecto a los alcoholes, se concluyó que cuanto más grande es el tamaño de la molécula (metanol < etanol < butanol) menor es la conversión al éster. Esto es principalmente asociado a la dificultad de que la molécula llegue al sitio activo para poder reaccionar con el ácido levulínico. Mediante un análisis cinético, pudo también determinarse la constante de velocidad de reacción para cada uno de los ésteres levulínicos.

Se lograron buenos materiales y resultados catalíticos reduciendo el tiempo de síntesis de 24 a 6 hs, el material obtenido no presenta variaciones con respecto a la síntesis original. La síntesis de compuestos de levulinato a partir de ácido levulínico derivado de biomasa utilizando catalizadores heterogéneos ácidos como el UiO-66-NH<sub>2</sub> es una alternativa sumamente viable y eficiente, que permite llevar adelante reacciones eco-compatibles con el medio, con una fácil separación de los productos de interés.

## Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de UTN-FRC y CONICET.

## Referencias

- Abid, H. R., Shang, J., Ang, H. M., & Wang, S. (2013). Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 4(1), 72–82. <https://doi.org/10.1080/19475411.2012.688773>
- Arrozi, U. S. F., Wijaya, H. W., Patah, A., & Permana, Y. (2015). Efficient acetalization of benzaldehydes using UiO-66 and UiO-67: Substrates accessibility or Lewis acidity of zirconium. *Applied Catalysis A: General*, 506, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.028>
- Badgujar, K. C., Badgujar, V. C., & Bhanage, B. M. (2020). A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology*, 197(May 2019), 106213. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106213>
- Biswas, S., & Van Der Voort, P. (2013). A general strategy for the synthesis of functionalised UiO-66 frameworks: Characterisation, stability and CO<sub>2</sub> adsorption properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 2154–2160. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201228>
- Briggs, D. (2005). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Handbook of Adhesion: Second Edition*, 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>
- Cirujano, F. G., Corma, A., & Llabrés I Xamena, F. X. (2015). Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catalysis Today*, 257(Part 2), 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.015>
- Corma, A., García, H., & Llabrés I Xamena, F. X. (2010). Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 110(8), 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>
- Czaja, A. U., Trukhan, N., & Müller, U. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1284–1293. <https://doi.org/10.1039/b804680h>
- Di, X., Zhang, Y., Fu, J., Yu, Q., Wang, Z., & Yuan, Z. (2019). Biocatalytic upgrading of levulinic acid to methyl levulinate in green solvents. *Process Biochemistry*, 81(January), 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.03.024>
- Gomes, I. S., de Carvalho, D. C., Oliveira, A. C., Rodríguez-Castellón, E., Tehuacanero-Cuapa, S., Freire, P. T. C., Filho, J. M., Saraiva, G. D., de Sousa, F. F., & Lang, R. (2018). On the reasons for deactivation of titanate nanotubes with metals catalysts in the acetalization of glycerol with acetone. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1927–1942. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.112>
- Guo, T., Qiu, M., & Qi, X. (2019). Selective conversion of biomass-derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*, 572(September 2018), 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.004>
- Huang, A., Wan, L., & Caro, J. (2018). Microwave-assisted synthesis of well-shaped UiO-66-NH<sub>2</sub> with high CO<sub>2</sub> adsorption capacity. *Materials Research Bulletin*, 98(October 2017), 308–313. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.10.038>
- Jrad, A., Abu Tarboush, B. J., Hmadeh, M., & Ahmad, M. (2019). Tuning acidity in

- zirconium-based metal organic frameworks catalysts for enhanced production of butyl butyrate. *Applied Catalysis A: General*, 570, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.11.003>
- Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E. A., Bonino, F., & Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, 22(24), 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/cm102601v>
- Kandiah, M., Usseglio, S., Svelle, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P., & Tilset, M. (2010). Post-synthetic modification of the metal-organic framework compound UiO-66. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44), 9848–9851. <https://doi.org/10.1039/c0jm02416c>
- Li, J. R., Sculley, J., & Zhou, H. C. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical Reviews*, 112(2), 869–932. <https://doi.org/10.1021/cr200190s>
- Liang, X., Fu, Y., & Chang, J. (2020). Sustainable production of methyl levulinate from biomass in ionic liquid-methanol system with biomass-based catalyst. *Fuel*, 259(July 2019), 116246. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116246>
- Lin, K. Y. A., Liu, Y. T., & Chen, S. Y. (2016). Adsorption of fluoride to UiO-66-NH<sub>2</sub> in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 461, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.061>
- Liu, G., Shen, J., Huang, K., Jin, W., Li, Y., Guan, K., & Li, Q. (2016). UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.045>
- Lozano, L. A., Iglesias, C. M., Faroldi, B. M. C., Ulla, M. A., & Zamaro, J. M. (2018). Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1658-5>
- Luan, Y., Qi, Y., Gao, H., Zheng, N., & Wang, G. (2014). Synthesis of an amino-functionalized metal-organic framework at a nanoscale level for gold nanoparticle deposition and catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(48), 20588–20596. <https://doi.org/10.1039/c4ta04311a>
- Luu, C. L., Van Nguyen, T. T., Nguyen, T., & Hoang, T. C. (2015). Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025004>
- Nandiwale, K. Y., Sonar, S. K., Niphadkar, P. S., Joshi, P. N., Deshpande, S. S., Patil, V. S., & Bokade, V. V. (2013). Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desilicated H-ZSM-5 as catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 460–461, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.024>
- Ploskonka, A. M., Marzen, S. E., & DeCoste, J. B. (2017). Facile Synthesis and Direct Activation of Zirconium Based Metal-Organic Frameworks from Acetone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(6), 1478–1484. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04361>
- Quereshi, S., Ahmad, E., Pant, K. K., & Dutta, S. (2019). Synthesis and Characterization of Zirconia Supported Silicotungstic Acid for Ethyl Levulinate Production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(35), 16045–16054. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01659>

- Ramli, N. A. S., Zaharudin, N. H., & Amin, N. A. S. (2017). Esterification of renewable levulinic acid to levulinate esters using amberlyst-15 as a solid acid catalyst. *Jurnal Teknologi*, 79(1), 137–142. <https://doi.org/10.11113/jt.v79.8095>
- Strauss, I., Chakarova, K., Mundstock, A., Mihaylov, M., Hadjiivanov, K., Guschanski, N., & Caro, J. (2020). UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> based sensors: Dielectric and FTIR investigations on the effect of CO<sub>2</sub> adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 302(April), 110227. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110227>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Travlou, N. A., Algarra, M., Alcoholado, C., Cifuentes-Rueda, M., Labella, A. M., Lazaro-Martínez, J. M., Rodríguez-Castellon, E., & Badosz, T. J. (2018). Carbon quantum dot surface-chemistry-dependent Ag release governs the high antibacterial activity of Ag-metal-organic framework composites. *ACS Applied Bio Materials*, 1(3), 693–707. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00166>
- Yu, Z., Lu, X., Xiong, J., & Ji, N. (2019). Transformation of Levulinic Acid to Valeric Biofuels: A Review on Heterogeneous Bifunctional Catalytic Systems. *ChemSusChem*, 12(17), 3915–3930. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901522>
- Zubir, M. I., & Chin, S. Y. (2010). Kinetics of modified Zirconia-catalyzed heterogeneous esterification reaction for biodiesel production. In *Journal of Applied Sciences* (Vol. 10, Issue 21, pp. 2584–2589). <https://doi.org/10.3923/jas.2010.2584.2589>