

UiO-66-NH₂ para la obtención de ésteres levulínicos derivados de biomasa

UiO-66-NH₂ for obtaining levulinic esters derived from biomass

Presentación: 6-7/10/2020

Doctorando:

Daiana Antonella, Bravo Fuchineco

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

dbravo@frc.utn.edu.ar

Director/es:

Mónica Elsie, Crivello

Co-director/es:

Angélica Constanza, Heredia y Enrique, Rodríguez Castellón

Resumen

Como resultado de la explotación masiva del petróleo y su agotamiento, el estudio de materias primas alternativas para reacciones orgánicas provenientes de la biomasa, es una tendencia de investigación en la actualidad. En este contexto, el presente trabajo plantea la obtención de metil y etil levulinato mediante la reacción catalítica de esterificación del ácido levulínico como molécula plataforma, con metanol y etanol. El catalizador utilizado es el MOF UiO-66-NH₂, constituido por circonio como precursor metálico y ácido aminotereftálico como agente ligante orgánico. Se presenta una vía de síntesis con condiciones ambientales y económicas más favorables, utilizándose solventes alternativos. Se planteó el remplazo de la tradicional dimetilformamida (DMF), usada en la síntesis solvotermal, por un 50% v/v de acetona. Además, las síntesis se realizaron con agitación por vía magnética y ultrasónica, buscando mejorar las propiedades estructurales de los catalizadores. Para comprender la estructura cristalina, morfología y porosidad, los materiales se analizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, espectroscopia de emisión atómica por plasma de microondas, medición de acidez y adsorción de N₂. El progreso de la reacción catalítica fue seguido por cromatografía gaseosa y espectroscopia de masa. Dentro de los materiales sintetizados, el que presentó la mayor actividad, fue el obtenido con un 100% de DMF mediante la síntesis con ultrasonido. La conversión fue del 63,57% para el levulinato de metilo y del 38,69% para el levulinato de etilo.

Palabras clave: Red metal-orgánica, UIO-66-NH₂, solvotermal, biomasa, esterificación del ácido levulínico, levulinato de metilo, levulinato de etilo.

Abstract

As a result of the massive exploitation of oil and its depletion, the study of alternative raw materials for organic reactions from biomass is a current research trend. In this context, the present work proposes obtaining methyl and ethyl levulinate by means of the catalytic reaction of esterification of levulinic acid as a platform molecule, with methanol and ethanol. The catalyst used is MOF UiO-66-NH₂, consisting of zirconium as a metallic precursor and aminoterephthalic acid as an organic binding agent. A synthesis route with more favorable environmental and economic conditions is presented, using alternative solvents. The replacement of the traditional dimethylformamide (DMF), used in the solvothermal synthesis, by 50% v / v acetone was proposed. Furthermore, the syntheses were carried out with magnetic and ultrasonic stirring, seeking to improve the structural properties of the catalysts. To understand crystal structure, morphology, and porosity, the materials were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, microwave plasma atomic emission spectroscopy, acidity measurement and N₂ adsorption. The progress of the catalytic reaction was followed by gas chromatography and mass spectroscopy. Among the synthesized materials, the one with the highest activity was the one obtained with 100% DMF using ultrasound synthesis. The conversion was 63,57% for methyl levulinate and 38,69% for ethyl levulinate.

Keywords: Metal-organic network, UIO-66-NH₂, solvothermal, biomass, levulinic acid esterification, ethyl levulinate, methyl levulinate.

Introducción

Los recursos fósiles no renovables, como el petróleo y el gas natural, son los principales recursos para promover el desarrollo de la industria moderna. Sin embargo, su consumo masivo, su agotamiento creciente, los elevados costos ecológicos y los riesgos ambientales, han despertado la atención mundial. Los impactos negativos y las preocupaciones causadas por su uso, incitan a desarrollar recursos limpios y renovables. La utilización de los recursos de biomasa y su conversión en productos químicos de alto valor es una estrategia importante para reemplazar los recursos fósiles. El ácido levulínico es una molécula plataforma que ha sido reconocida como el 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 reconocidos como agentes químicos de energía y aditivos de combustible esenciales, debido a sus excelentes propiedades. Estos levulinatos, específicamente metil, etil y butil-levulinato, confieren excelentes características a los combustibles como propiedades de flujo y chispa, lubricidad, estabilidad de punto de inflamación, etc. Además, promueve el proceso de una combustión más limpia, con la reducción de contaminantes nocivos de escape (CO, CO₂, hidrocarburos, azufre) (Badgular et al., 2020). Los ácidos de Brønsted como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y los ácidos de Lewis como el Al₂(SO₄)₃ han sido ampliamente estudiados como catalizadores homogéneos eficientes para la producción de metil y etil levulinato. Estos catalizadores ácidos son corrosivos y no reciclables. Por lo tanto, en los últimos años, surge un interés en los catalizadores verdes. Los catalizadores ácido heterogéneos son una buena alternativa para superar los inconvenientes de los homogéneos, ya que pueden separarse de las mezclas de reacción fácilmente y reutilizarse. La ventaja de usar un catalizador ácido sólido como los Metal-Organic Frameworks (MOFs) es que estos son estables a las condiciones de reacción y puede reutilizarse fácilmente sin una pérdida significativa de actividad (Liang et al., 2020; Cirujano et al., 2015). Los MOFs son materiales sólidos híbridos cristalinos formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación. La combinación de unidades de construcción orgánicas e inorgánicas da lugar a estructuras tridimensionales cristalinas, en muchos casos porosas, y con una elevada variabilidad en cuanto a composición química, tamaño de poro y grupos funcionales presentes en el ligando orgánico (Cavka et al., 2008). El MOF UiO-66-NH₂ desarrollado por Kandiah et al., 2010, está constituido por clústeres metálicos, compuestos por seis átomos de zirconio Zr₆O₄(OH)₄, unidos entre sí por grupos μ₃-O y μ₃-OH, procedentes del ligando orgánico 2-aminotereftalato. El elevado grado de coordinación del clúster metálico, confiere al MOF una gran estabilidad química (Abid et al., 2013). En particular, se ha demostrado que la actividad de UiO-66-NH₂ en la esterificación de ácido levulínico (LA) produce un efecto potenciador de la reacción debido a la posición cercana del grupo NH₂ al centro metálico, permitiendo una activación simultánea tanto del LA como del alcohol. El UiO-66-NH₂ se comporta como un catalizador ácido-base bifuncional (Caratelli et al., 2017).

En este trabajo se plantea la síntesis del MOF UiO-66-NH₂ para ser utilizado como catalizador heterogéneo en la reacción de esterificación del ácido levulínico con metanol y etanol.

Desarrollo

Materiales y Métodos

Reactivos

Se utilizaron reactivos de grado analítico para la síntesis de los materiales y las reacciones catalíticas. ZrCl₄ (Merck, ≥98%), ácido aminotereftálico (BDC-NH₂, Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack, ≥99,8%), Acetona (Sintorgan, 99,5%), Etanol (Biopack), Metanol (Biopack), Ácido Levulínico (Aldrich, 98%).

Síntesis del material

Los materiales fueron sintetizados por el método solvotermal (Cirujano et al., 2015; Lozano et al., 2018). La agitación se llevó a cabo de forma magnética a temperatura ambiente y con ultrasonido a temperatura de 60 °C. El solvente principal dimetilformamida (DMF) fue reemplazado en un 0 y 50% v/v por acetona. Las muestras se identificaron como Mx% y Mx%-UT, donde la "X" indica el porcentaje de DMF y UT indica ultrasonido a temperatura de 60 °C. El procedimiento consistió en disolver ZrCl₄ en DMF sola o con acetona, según corresponda; agitando magnética o ultrasónicamente la solución por 5 minutos. Luego se incorporó ácido aminotereftálico (NH₂-BDC), se agitó durante 30 minutos y se llevó a un reactor de teflón recubierto en acero inoxidable a 120 °C durante 24 h. 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 un polvo de color amarillo.

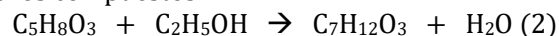
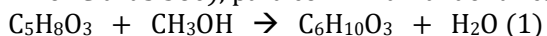
Caracterización de las muestras

Difracción de rayos X (DRX): difractómetro Xpert' PANalytical de radiación Cu-Kα, a una velocidad de 1/4 min en 2θ. 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 oro. 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. Espectroscopía 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

Los MOFs se evaluaron catalíticamente en la reacción de esterificación del ácido levulínico (AL) con metanol (1) y etanol (2). Las condiciones fueron: 0,05 g de catalizador a 65 °C y 0,025 g de catalizador a 85 °C, para el primer y segundo caso respectivamente. La relación molar de reactivos fue de 1:15 para ambas reacciones. 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 en 5 h 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 los 65 °C o 85 °C, según corresponda. Las muestras se recogieron utilizando una microjeringa equipada con un filtro (filtro de PTFE de 0,45 μm) para eliminar las partículas de catalizador. Luego fueron analizadas por cromatografía gaseosa (Agilent 7820A) y por espectroscopia de masa (Perkin Elmer Clarus 560), para confirmar la identificación de los compuestos.



Resultados

Caracterización físico-química de los catalizadores

La figura 1 muestra los FTIR de los materiales sintetizados. Se destacan a los 3456 y 3350 cm^{-1} las bandas de tensión simétrica y asimétrica de las aminas, y otra a los 1259 y 1384 cm^{-1} debida a absorción del enlace C-N. Las bandas a los 1657, 1575 y 1434 cm^{-1} asociadas con las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica correspondientes al grupo COO^- de la BDC- NH_2 y una más pequeña (1494 cm^{-1}) debida a la vibración del $\text{C}=\text{C}$ del anillo bencénico. Las dos señales de menor frecuencia (574 y 477 cm^{-1}) se deben a los estiramientos Zr-O en el clúster del MOF (Arrozi et al., 2015; Luu et al., 2015).

Los patrones de difracción de rayos X, mostrado en la figura 2, presentan dos señales características producidas a los 7,4° y 8,5°, asignadas a los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura UIO-66- NH_2 . Se observa que todos los materiales presentan un buen ordenamiento y no existen diferencias marcadas en cuanto a la cristalinidad (Lin et al., 2016; Huang et al. 2018).

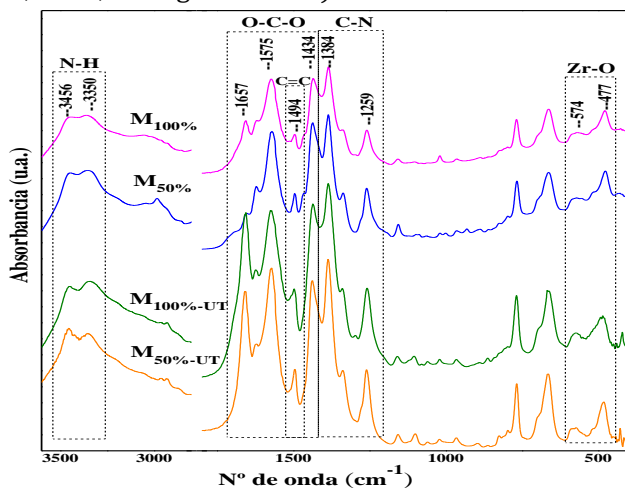


Figura 1- FTIR de las muestras sintetizadas

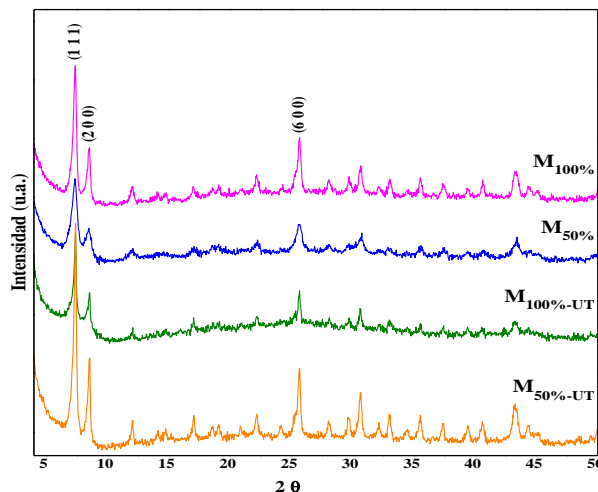


Figura 2- DRX de las muestras sintetizadas

El contenido de Zr% p/p en el catalizador, determinado por medio del análisis MP-EAS, fue del 21% para los catalizadores con agitación magnética. Se observa que el porcentaje medido es próximo al teórico (31% p/p) (Tang et al., 2014).

Las áreas superficiales se muestran en la tabla 1. Los materiales sintetizados mediante ultrasonido presentan áreas superiores a las obtenidas mediante agitación. En todos los casos el reemplazo de DMF por acetona disminuye el área superficial. Analizando las isothermas BET de los $M_{100\%}$ y $M_{50\%}$ se determinó que estas corresponden al tipo Ib, según IUPAC, con un tamaño de poro, aprox. 2 nm, correspondiente a materiales microporosos (Ploskonka et al., 2015; Thommes et al., 2015).

También se exponen los sitios ácidos de Lewis y Brønsted de los catalizadores obtenidos por desorciones de CO a diferentes temperaturas (50 °C y 100 °C). Los sitios ácidos medidos a baja temperatura se definen como débiles, mientras que los medidos a mayor temperatura se definen como medios (Chakarova et al., 2019).

Catalizador	Área [g.m ⁻²]	IR CO a 50 °C		IR CO a 100 °C	
		Sitios Lewis	Sitios Brönsted	Sitios Lewis	Sitios Brönsted
M _{100%}	399	46,97	53,03	50,23	49,77
M _{100%-UT}	597				
M _{50%}	268	69,32	30,68	50,29	49,71
M _{50%-UT}	557				

Tabla 1: Área superficial y sitio ácidos

La figura 3 muestra una fotografía SEM donde los materiales se presentan como nanocristales simétricos de forma octaédrica, con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 200 nm. Los cristales obtenidos en DMF pura son más pequeños y dispersos que los obtenidos con el reemplazo por acetona, en los cuales los pequeños cristales se aglomeran constituyendo una topología esférica. Para analizar la composición elemental de los nanocristales se realizó un mapeo de EDS para la muestra M_{100%}. Se observa, en la figura 4, que existe una distribución homogénea de Zr, O, C y N en todo el material (Luan et al., 2014; Strauss et al., 2020).

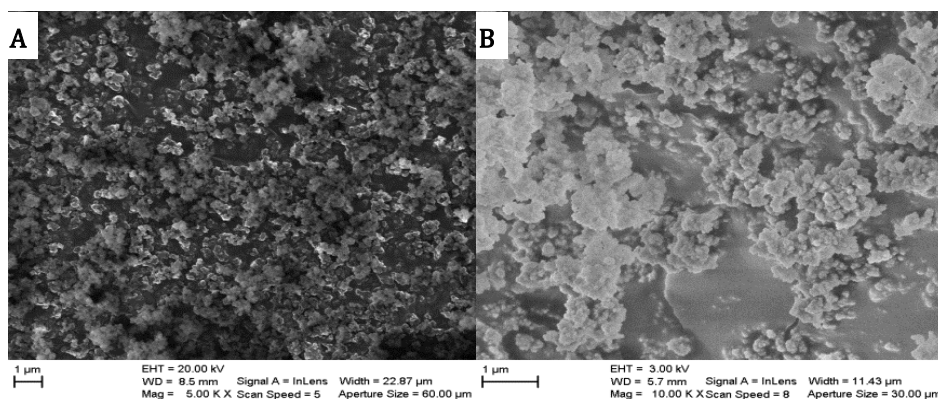


Figura 3- Imagen SEM M_{100%}(A) y M_{50%}(B)

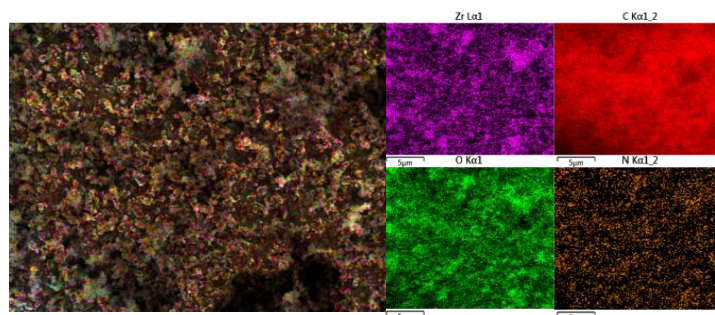


Figura 4- Imagen EDS M_{100%}

La figura 5 presenta las deconvoluciones del análisis XPS. Con ello se confirma la presencia de los átomos de Zr, C, O y N, que forman la estructura del UiO-66-NH₂. El Zr, se encuentra como óxido metálico, con picos característicos del doblete a los 182 eV y 185 eV, correspondiente a la energía de enlace del Zr 3d_{5/2} y Zr 3d_{3/2} respectivamente. El carbono de la matriz orgánica (ácido aminotereftálico), con contribuciones de energía para C-C, C-O y O=C-O; su pico satélite ubicado a altos valores de energía de enlace y el carbono ambiental que siempre está presente. El oxígeno a bajos valores de energía de enlace (530 eV) indica un entorno inorgánico, formando óxido con el Zr, mientras que a mayores energías hace referencia a compuestos orgánicos de la estructura del ácido aminotereftálico. Por último el nitrógeno, con una señal a los 400 eV en unión con el carbono del ligando orgánico (Gomes et al., 2018).

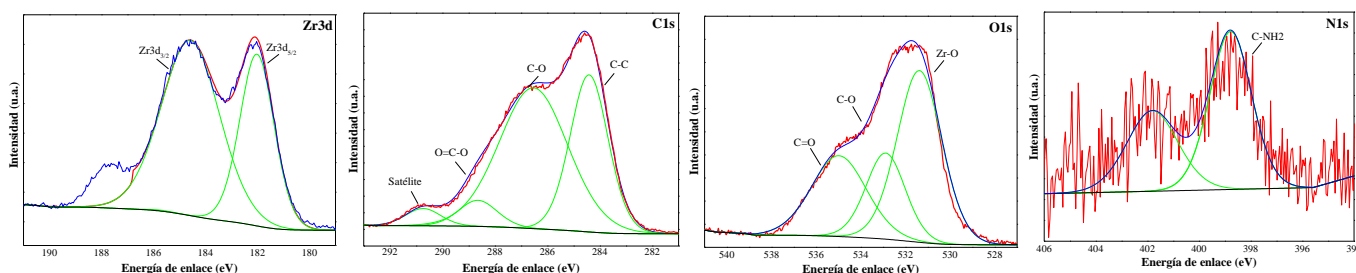


Figura 5- XPS Zr, C, O y N de la muestra M_{100%}.

Evaluación Catalítica

La tabla 2 presenta los porcentajes en moles de conversión de ácido levulínico (AL), selectividad y rendimiento a levulinato de metilo (LM) y levulinato de etilo (LE) para cada material. Comparando las reacciones de los cuatro materiales, es de notar que los sintetizados por ultrasonido presentan un aumento del rendimiento de ambos ésteres. Se comprobó por CG-masa la existencia de un producto secundario (β -angélica lactona), proveniente de la deshidratación del AL. Los mejores resultados se obtuvieron con la muestra $M_{100\%}$ U-T. Estas 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 (Liang et al., 2020; Cirujano et al., 2015; Syahirah et al., 2017; Di et al., 2019; Guo et al., 2019).

Catalizador	Levulinato de metilo (a 65°C, 0.05g)			Levulinato de etilo (a 85°C, 0.025g)		
	% Conversión	% Selectividad	% Rendimiento	% Conversión	% Selectividad	% Rendimiento
$M_{100\%}$	21,08	73,10	15,41	19,38	40,12	7,78
$M_{50\%}$	16,32	0,50	0,08	20,87	44,43	9,27
$M_{100\%}$ -UT	63,57	92,22	58,62	38,69	76,63	29,65
$M_{50\%}$ -UT	25,81	4,38	1,13			

Tabla 2: Conversión, selectividad y rendimiento del ML y El.

Finalmente mediante un ajuste se pudo calcular 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 (Nandiwale et al., 2013; Jrad et al., 2019). Además, dado que ambos alcoholes (metanol y etanol) 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.

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k [AL] [OH] \quad (3)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [AL] \quad (4)$$

La forma integrada de la ecuación 4:

$$\ln [AL_t] = -k t + \ln [AL_0] \quad (5)$$

donde k: cte. de velocidad de reacción, t: tiempo, $[AL_0]$: concentración inicial de ácido levulínico, $[AL_t]$: concentración a un tiempo "t" de ácido levulínico.

En la tabla 3 se exponen los valores de cada constante (k) con su correspondiente R^2 .

Catalizador	Levulinato de metilo		Levulinato de etilo	
	k [min^{-1}]	R^2	k [min^{-1}]	R^2
$M_{100\%}$	0,00071	0,9622	0,00062	0,9649
$M_{50\%}$	0,00048	0,9512	0,00070	0,9719
$M_{100\%}$ -UT	0,00318	0,9813	0,00152	0,9851
$M_{50\%}$ -UT	0,00083	0,9673		

Tabla 3: constantes de velocidad de reacción.

Conclusiones

Mediante condiciones solvotérmicas suaves fue posible obtener fases puras de $UiO-66-NH_2$, con un emplazo de hasta un 50% v/v de la tradicional DMF por acetona. Todos los materiales presentaron destacadas propiedades de cristalinidad y porosidad. La implementación de ultrasonido y temperatura en la síntesis promovió la formación estructura con mayores áreas superficiales, lo que pudo corroborarse mediante el análisis BET. El reemplazo parcial de DMF por acetona generó estructuras más compactas y cerradas como se observó por SEM. Con respecto a la evaluación catalítica, los materiales $MOF_x\%U-T$ exhibieron las mayores conversiones, siendo la muestra $MOF_{100\%U-T}$ la que presentó la mejor actividad, con un rendimiento del 58,62% para el levulinato de metilo y del 29,65% para el levulinato de etilo. Estos resultados se asocian a la mayor área superficial y dispersión de sitios ácidos disponibles, para catalizar la reacción. La síntesis de compuestos de levulinato a partir de ácido levulínico derivado de biomasa utilizando catalizadores heterogéneos ácidos como el $UiO-66NH_2$ 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.

Referencias

- Abid H. R., Shang J., Ang H. M. J., Wang S. (2013). Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO₂ and CH₄. *International Journal of Smart and Nano Materials* 4, 72–82. <https://doi.org/10.1080/19475411.2012.688773>
- Arrozi U. SF., 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* 506, 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.028>
- Badgajar K. C., Badgajar 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, 106213. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106213>
- Caratelli C., Hajek J., Cirujano F. G., Waroquier M., Llabrés i Xamena F. X., Van Speybroeck V. (2017). Nature of active sites on UiO-66 and beneficial influence of water in the catalysis of Fischer esterification. *Journal of Catalysis* 352, 401-414. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.014>
- Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S. and Lillerud K. P. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* 130 42, 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- Chakarova K., Strauss I., Mihaylov M., Drenchev N., Hadjiivanov K. (2019). Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules. *Microporous and Mesoporous Materials* 281, 110-122. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.006>
- Cirujano F. G., Corma A., Llabrés i Xamena F. X. (2015). Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. *Chemical Engineering Science*, 124, 52-60. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.047>
- 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, 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., 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, 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-NH₂ with high CO₂ adsorption capacity. *Materials Research Bulletin* 98, 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>
- 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, 116246. doi: 10.1016/j.fuel.2019.116246
- Lin K.Y.A., Liu Y.T., Chen S.Y. (2016). Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Colloid and Interface Science* 461, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.061>
- Lozano L., Iglesias C., Faroldi B., Ulla M. and Zamaro J. (2018). Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. *J. Mater. Sci.* 53, 1862-1873. <http://dx.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 Materials Chemistry A* 2(48), 20588–20596. <https://doi.org/10.1039/C4TA04311A>
- Luu C. L., Van Nguyen T. T., Nguyen T. and Hoang T. C. (2015). Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 6, 025004. <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 & Engineering Chemistry Research* 56, 1478-1484. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04361>
- Strauss I., Chakarova K., Mundstock A., Mihaylov M., Hadjiivanov K., Guschanski N., Caro J. (2020). UiO-66 and UiO-66-NH₂ based sensors: Dielectric and FTIR investigations on the effect of CO₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 302, 110227. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110227>
- Syahirah Ramli N. A., Hidayah Zaharudin N., Saidina Amin N. A. (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/jtv79.8095>
- Tang J., Dong W., Wang G., Yao Y., Cai L., Liu Y., Tan L. (2014). Efficient molybdenum (vi) modified Zr-MOF catalysts for epoxidation of olefins. *RSC Advances* 4(81), 42977–42982. <https://doi.org/10.1039/C4RA07133F>
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. (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, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- 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, 3915-3930. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901522>