

Pembuatan Katalis *Sulfatation Iron Carbon* (Fe/C-SO₃H) Menggunakan Iradiasi Microwave Untuk Sintesis Etil Levulinat Dari Asam Levulinat

Billy Fifa Fernanda^{1,*}, Wahyudin R. R.²

^{1,2}Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Bandung, Bandung 40012
E-mail: ^{1,*}billy.fifa.tki20@polban.ac.id; ²wahyudin.rr.tki20@polban.ac.id

ABSTRAK

Esterifikasi etil levulinat dari asam levulinat merupakan reaksi yang penting dalam industri kimia untuk menghasilkan senyawa organik bernilai tinggi. Dalam reaksi esterifikasi ini, katalis memegang peran sentral. Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan katalis berbasis besi yang didukung oleh karbon dengan variasi komposisi besi dan karbon (1:3; 1:1; 3:1) menggunakan metode iradiasi microwave. Konsentrasi bubuk karbon dan bubuk besi yang digunakan masing-masing 98%, bubuk karbon dan bubuk besi digrinding dan diayak untuk menghasilkan ukuran yang seragam yaitu 125 µm kemudian diiradiasi menggunakan microwave dengan daya 800 W selama 30 detik. Katalis disulfatasi menggunakan asam sulfat pekat 98% dan di kalsinasi 600°C selama 2 jam. Katalis digunakan dalam reaksi esterifikasi dalam 3 run pada suhu 75°C selama 5 jam dengan rasio molar asam levulinat : etanol 1:10 dan katalis loading 10%. Hasil menunjukkan bahwa katalis Fe/C-SO₃H dengan rasio besi : karbon (3:1) mampu efektif mengkatalisis reaksi esterifikasi etil levulinat dari asam levulinat dengan tingkat konversi asam levulinat tertinggi sebesar 80,16% dalam waktu 5 jam, konsentrasi keasaman tertinggi 1,711 mmol/g, morfologi yang kasar dengan banyak pori, dan porositas sebesar 120,04 nm. Penelitian ini memiliki signifikansi dalam pengembangan katalis berbasis besi yang lebih efisien dan berkelanjutan untuk aplikasi esterifikasi.

Kata Kunci

Esterifikasi, Katalis besi, Iradiasi microwave, Sulfatasi, Konversi

1. PENDAHULUAN

Esterifikasi etil levulinat dari asam levulinat merupakan reaksi yang penting dalam industri kimia untuk menghasilkan senyawa organik bernilai tinggi. Etil levulinat digunakan luas dalam berbagai aplikasi industri, termasuk sebagai pelarut, bahan baku sintesis, serta komponen dalam industri parfum dan bahan bakar biologis [1]. Dalam reaksi esterifikasi ini, katalis memegang peran sentral. Katalis berfungsi sebagai agen yang mempercepat reaksi, meningkatkan yield produk, dan mengarahkan selektivitas reaksi. Katalis mampu meningkatkan laju reaksi dengan menurunkan energi aktivasi yang dibutuhkan, sehingga mempercepat pembentukan etil levulinat. Selain itu, katalis berperan dalam mencapai kesetimbangan reaksi yang lebih tinggi, sehingga meningkatkan produksi etil levulinat yang diinginkan. Katalis juga bertanggung jawab dalam mengarahkan selektivitas reaksi, sehingga meminimalkan pembentukan produk samping yang tidak diinginkan.

Besi, sebagai logam yang paling produktif dan terjangkau, memiliki ketersediaan luas, kemampuan degradasi yang mudah, dan kecenderungan rendah terhadap kontaminasi katalis berbasis besi memenuhi persyaratan,

tingginya aktivitas kimia besi juga menyebabkan stabilitas yang kurang baik, yang membatasi aplikasinya dalam proses katalitik yang lebih luas. Untuk mengatasi masalah ini, digunakan ligan atau pendukung untuk menstabilkan atau meningkatkan sifat kimia besi. Dalam berbagai pendukung tersebut, bahan karbon dianggap sangat baik karena memiliki biokompatibilitas yang baik, struktur mikro yang unik, luas permukaan spesifik yang tinggi, serta sifat fisik dan kimia yang sangat baik. Bahan besi yang didukung oleh karbon menggabungkan keunggulan dari besi dan karbon, menghasilkan katalis yang efisien dan berkelanjutan untuk sintesis organik [2].

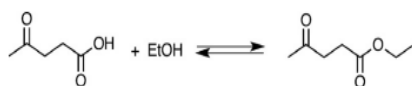
Pembuatan katalis berbasis besi masih menghadapi tantangan kompleks. Metode konvensional yang digunakan sering melibatkan bahan baku mahal dan berbahaya, serta kondisi operasional yang tidak ramah lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk mengatasi tantangan dalam pembuatan katalis berbasis besi. Dalam penelitian ini, metode pembuatan katalis yang lebih sederhana, ekonomis, dan berkelanjutan digunakan dengan menggunakan iradiasi microwave. Selain itu, penelitian ini juga memberikan perhatian pada komposisi katalis dan bahan pendukungnya yang sering

diabaikan sebelumnya. Sistem katalitik yang dikembangkan dalam penelitian ini menggunakan katalis asam heterogen, memberikan keuntungan dalam pemisahan

dan berkelanjutan dalam pembuatan katalis berbasis besi.

2. TINJAUAN PUSTAKA

Esterifikasi merupakan salah satu reaksi kimia yang memiliki peranan penting dalam industri kimia. Esternya terbentuk melalui penggantian atom hidrogen pada gugus -COOH asam karboksilat dengan gugus hidrokarbon pada molekul alkohol. Reaksi esterifikasi ini termasuk dalam jenis reaksi yang lambat dan dapat terjadi secara reversibel. Untuk melancarkan reaksi tersebut, digunakan katalis sebagai pendukung [3]. Reaksi antara asam levulinat dan alkohol primer, seperti etanol, dapat terjadi bahkan pada suhu kamar. Namun, reaksi ini berjalan sangat lambat dan membutuhkan peningkatan suhu atau penggunaan katalis untuk mencapai konversi kesetimbangan dalam waktu yang dapat diterima. Dalam proses ini, suhu tinggi atau katalis digunakan untuk mempercepat reaksi sehingga dapat mencapai tingkat konversi yang diinginkan dalam waktu yang efisien. Reaksi antara asam levulinat dan etanol sebagai berikut:



Gambar 2. 1 Reaksi Esterifikasi

Hidrolisis gula menghasilkan asam levulinat, yang kemudian digunakan untuk membuat etil levulinat. Esterifikasi asam levulinat dengan alkohol dapat dilakukan pada suhu ruang dengan atau tanpa katalis. [4]. Dalam proses esterifikasi, katalis asam dapat digunakan baik homogen maupun heterogen. Esterifikasi asam levulinat telah menggunakan katalis asam heterogen seperti resin, zeolit, silika, dan heteropolyaci [5]. Katalis Si-doped ZrO₂ yang telah disulfatasi, diuji untuk melakukan reaksi esterifikasi antara asam levulinat dengan etanol pada suhu 70°C dengan perbandingan mol LA:EtOH = 1:10. Pada profil reaksi dengan penggunaan 5,0 atau 10,0 wt.%, terjadi konversi asam levulinat sebesar 77,5% dengan penggunaan katalis sebesar 10% [6]. Asam levulinat direaksikan dengan etanol dalam perbandingan 5:1 mmol (EtOH/Asam) selama 1 dan 3 jam pada suhu 60°C. Katalis yang digunakan adalah glukosa HTC yang telah disulfonasi dengan jumlah 5% berat dari asam levulinat. Setelah 1 jam pada suhu 60°C, konversi asam levulinat mencapai 91,5%, dan

katalis dan mengurangi penggunaan bahan kimia yang beracun dan korosif. Dengan demikian, penelitian ini diharapkan memberikan solusi yang inovatif

setelah waktu tambahan selama 3 jam, konversi meningkat menjadi 97% [7]. *Oil Palm Frond-Based Carbon Cryogel Catalyst* digunakan sebagai katalis untuk reaksi esterifikasi antara asam levulinat (LA) dan etanol. Kondisi optimum untuk mencapai hasil rendemen etil levulinat (EL) yang tinggi dan konversi asam levulinat adalah pada suhu 78 °C, waktu reaksi 5 jam, beban katalis 30 wt%, dan rasio mol etanol terhadap LA sebesar 15. Dalam kondisi ini, hasil rendemen EL mencapai 55,7 mol% dan konversi LA sebesar 55,3 mol% [8]. Katalis berupa karbon cryogel yang didoping dengan besi dan disulfonasi digunakan untuk reaksi esterifikasi etil levulinat pada suhu 80°C, dengan perbandingan mol etanol terhadap asam levulinat (LA) sebesar 10:1, katalis *loading* 10%wt. Setelah waktu reaksi selama 5 jam, diperoleh hasil rendemen etil levulinat (EL) sebesar 85 mol% [1]. Katalis berupa karbon yang berasal dari biomassa spons luffa yang disulfonasi berhasil disiapkan dan digunakan untuk mensintesis etil levulinat. Sebanyak 4,0gram asam levulinat (LA) dan etanol dengan perbandingan mol etanol terhadap LA sebesar 5,0 dikombinasikan dengan katalis dengan dosis 5,0% berat ditambahkan ke dalam reaktor. Setelah direaksikan pada suhu 80 °C selama 10 jam, konversi asam levulinat (LA) mencapai 91% [9].

Katalisis yang menggunakan besi sebagai bahan dasar telah menarik perhatian karena besi tersedia secara melimpah, ekonomis, dan ramah lingkungan. Katalis ini memiliki kemampuan yang sangat luas dan efektif dalam mengkatalisis berbagai jenis reaksi dengan tingkat konversi yang tinggi dan selektivitas yang baik. Sifat redoks besi memungkinkan terjadinya berbagai proses katalisis yang beragam dan pengembangan katalis yang efisien. Katalis berbasis besi juga menunjukkan stabilitas yang sangat baik dan mampu bertahan pada suhu tinggi, sehingga sangat cocok untuk digunakan dalam aplikasi industri. Penggunaan katalis berbasis besi juga sejalan dengan prinsip-prinsip kimia yang ramah lingkungan dan mendukung proses yang berkelanjutan [10]. Terdapat tiga langkah utama dalam persiapan katalis ini: sintesis prekursor, pirolisis, dan modifikasi lanjutan. Pada langkah sintesis prekursor, besi dapat dimasukkan melalui metode pencampuran mekanik, *self-assembly*, dan impregnasi [11]. Pencampuran mekanik mengacu pada pencampuran langsung sumber besi dan senyawa prekursor, tanpa perlakuan

husus dan persyaratan terhadap struktur prekursor. Meskipun metode ini sederhana, namun dapat menghasilkan ketidakteraturan dalam ukuran partikel karbon dan distribusi besi [12]. Penggunaan penggilingan *ball mill* telah diterapkan untuk mencapai pencampuran yang lebih merata [13]. Strategi impregnasi melibatkan pengimpregnasian larutan sumber besi ke dalam bahan karbon atau prekursor karbon, diikuti dengan penghilangan pelarut residu setelah impregnasi untuk memasukkan spesies besi ke dalam bahan karbon atau prekursor karbon [14].

Katalis berbasis Fe yang didukung oleh berbagai material karbon (AC, GA, CNF, dan MPC) disintesis dengan cepat menggunakan pemanasan microwave selama 10 detik menggunakan oven microwave 700W untuk mengarahkan hidrogenasi CO₂ menuju *heavy hidrokarbon* [15]. Campuran katalis *activated carbon fiber* dan Fe berhasil disintesis menggunakan *direct microwave irradiation* menggunakan daya 400 W selama 30-120 detik [16]. [17] berhasil mengembangkan metode yang mudah dan efisien secara biaya untuk membuat katalis dalam waktu 20-40 detik dengan menggunakan iradiasi microwave pada campuran Fe dan Karbon dengan daya 800 W. [18] telah berhasil membuat katalis campuran graphite dan Fe dengan pemanasan microwave daya 700 W dalam waktu 120 detik.

3. METODOLOGI

Penelitian ini bertujuan untuk membuat katalis berbasis besi dengan metode yang sederhana dan ekonomis yaitu menggunakan iradiasi microwave. Selain itu, penelitian ini juga berfokus untuk mengetahui pengaruh komposisi campuran bubuk besi dan bubuk carbon pada katalis Fe/C- SO₃H terhadap nilai konsentrasi asam katalis, aktivitas katalitik dalam reaksi esterifikasi asam levulinat menjadi etil levulinat, dan mengetahui morfologi katalis. Berikut merupakan diagram alir penelitian:



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian

3.2 Pembuatan Katalis Sulfatation Iron-Carbon

Pembuatan katalis *iron-carbon* menggunakan bahan bubuk graphite dengan kemurnian 99% dan juga bubuk besi dengan kemurnian 99%. Kedua bubuk tersebut dimasukkan ke dalam ball mill untuk dihaluskan dan dilanjutkan proses pengayakan untuk menyamakan ukurannya yakni 125 µm. Kemudian kedua bubuk tersebut kemudian dicampurkan dalam wadah dengan perbandingan dalam gram Fe:C (15:5; 10:10; dan 5:15) g. Tahap terakhir yakni iradiasi *microwave* dengan daya 800 W selama 30 detik dan setelahnya didinginkan pada suhu ruang selama 30 menit. Katalis *Iron-Carbon* kemudian direndam pada larutan asam sulfat dengan kemurnian 98% selama 24 jam yang bertujuan untuk menempelkan gugus SO₃H pada katalis.

Pengeringan katalis dilakukan di dalam oven pada suhu 100°C selama 2 jam atau hingga kadar cairan hilang. Pengeringan ini bertujuan untuk mengurangi beban kalsinasi karena jika katalis masih dalam kondisi basah, proses kalsinasi di *furnace* akan mengeluarkan banyak asap, sehingga proses kalsinasi tidak berlangsung efektif serta menimbulkan bahaya korosi pada alat dan asap yang beracun. Kalsinasi dilakukan di dalam furnace pada suhu 600°C selama 2 jam dengan tujuan untuk mengaktivasi katalis, proses pemanasan yang terkontrol dapat meningkatkan aktivitas katalis dengan meningkatkan luas permukaan dan mengoptimalkan struktur katalis. Kalsinasi juga dapat menghilangkan kontaminan dan pengotor pada katalis sehingga memperbaiki kinerja katalis tersebut.

3.3 Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis yang digunakan pada penelitian ini yaitu FT-IR, uji konsentrasi asam katalis, dan SEM EDS. FT-IR digunakan untuk mengetahui keberhasilan adanya gugus fungsi asam yang ditambahkan pada katalis *sulfatation iron-carbon* (Fe/C-SO₃H). Sampel diuji pada rentang 500-4000 cm⁻¹. Untuk mengetahui nilai konsentrasi asam katalis dilakukan titrasi balik. Sebanyak 0,1 gram katalis dilarutkan kedalam 30 mL NaOH 0,1 N, kemudian di stirer selama 30 menit agar homogen, selanjutnya larutan disaring dan hasil saringan kemudian di titrasi dengan larutan HCl 0,1 N. Untuk mengetahui morfologi dari katalis *sulfatation iron-carbon* (Fe/C-SO₃H) digunakan uji SEM dengan pengaturan 2 kV, 5 µm, dan perbesaran 6000 serta 10,000 kali. Sampel diletakan pada permukaan *sample holder*, kemudian sampel dilapisi dengan *sputter coating*. Setelah itu sampel dimasukkan dalam ruang sampel pada instrumen SEM untuk

dilakukan pengamatan morfologi dari katalis *sulfatation iron-carbon*. Kemudian dilakukan EDS dengan metode area untuk mengetahui gugus-gugus yang ada di dalam katalis.

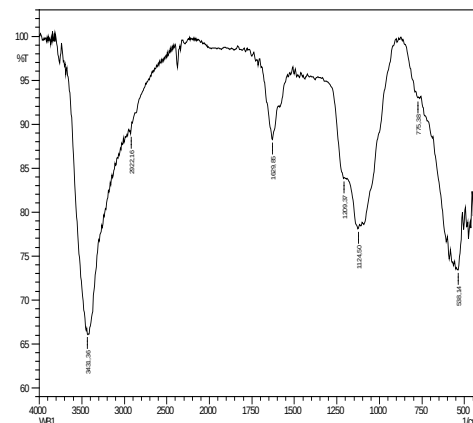
3.4 Uji Aktivitas Katalitik

Katalis *sulfatation iron-carbon* (Fe/C-SO₃H) akan digunakan pada proses esterifikasi asam levulinat menjadi etil levulinat. Esterifikasi dilakukan menggunakan serangkaian alat esterifikasi yang terdiri dari peralatan reflux dan labu leher tiga yang ditempatkan pada waterbath dengan rasio mol reaktan (asam levulinat : etanol) 1:10. Sebanyak 11,6 gram asam levulinat dicampurkan dengan 46 gram etanol (setara dengan 58,75 mL) dalam labu leher tiga. Untuk mengaduk campuran, digunakan motor dan batang pengaduk. Katalis *sulfatation iron-carbon* (Fe/C-SO₃H) katalis loading 10% ditambahkan secara perlahan ke dalam labu leher tiga dengan kecepatan putar 250 rpm. Proses esterifikasi dilakukan pada suhu 75° C dengan waktu esterifikasi selama 5 jam. Selama proses tersebut, sampel diambil setiap 1 jam untuk mengukur konversi asam levulinat.

4. PEMBAHASAN

4.1 Uji FT-IR

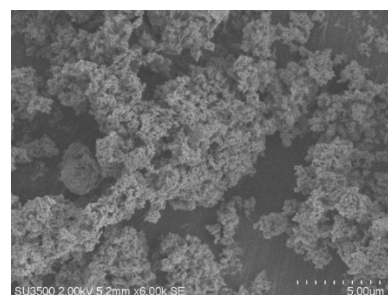
FT-IR digunakan untuk menganalisis struktur kimia dan ikatan fungsional pada katalis Fe/C-SO₃H. Hasil spektrum FT-IR menunjukkan adanya serapan yang relevan yang memberikan informasi penting tentang komponen katalis. Pada spektrum FTIR, terdapat beberapa puncak serapan yang dapat diamati. Puncak serapan pada 3431,36 cm⁻¹ mengindikasikan adanya ikatan O-H yang merupakan karakteristik gugus hidroksil [19]. Selain itu, terdapat puncak serapan pada 1629,85 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya ikatan G-band. Puncak serapan ini dapat dikaitkan dengan keberadaan ikatan C=C pada karbon graphite [20]. Serapan pada 1124,50 cm⁻¹ merupakan stretching O=S=O yang mengindikasikan adanya gugus SO₃H pada katalis [21]. Hal ini berarti kami berhasil untuk memodifikasi permukaan katalis dengan penempelan gugus SO₃H. Selanjutnya serapan pada 538,14 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya ikatan Fe-C pada katalis [22].



Gambar 4. 1 Hasil Uji FT-IR

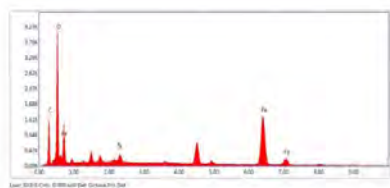
4.2 Uji SEM EDS

Metode SEM EDS digunakan pada penelitian ini untuk mengetahui morfologi katalis dan mengidentifikasi unsur-unsur yang ada di dalam katalis. Secara kualitatif, sampel hasil SEM tersebut sudah terlihat permukaan yang cukup kasar, banyak pori-pori, dan jarak antar partikel yang berdekatan. Katalis berbasis karbon atau besi cenderung memiliki permukaan/morfologi yang kasar, tajam, dan banyak berpori. Struktur pori yang kompleks ini menghasilkan permukaan yang kasar dan banyak berpori pada katalis carbon-based. Katalis dengan hubungan antar partikel yang padat dan banyak pori-pori dapat diartikan sebagai katalis yang memiliki struktur porositas yang signifikan. Struktur porositas ini dapat terdiri dari pori-pori kecil atau besar di antara partikel katalis atau dalam struktur partikel itu sendiri. Hubungan antar partikel yang padat menunjukkan bahwa partikel-partikel katalis saling berdekatan dengan sedikit atau tanpa ruang kosong di antara mereka. Karakteristik ini memiliki implikasi penting dalam katalisis. Porositas yang tinggi memungkinkan akses yang lebih baik bagi reaktan ke permukaan aktif katalis, memfasilitasi difusi dan interaksi dengan reaktan yang akan diubah. Area permukaan yang besar yang dihasilkan oleh porositas yang banyak juga dapat meningkatkan kemampuan katalis untuk berinteraksi dengan molekul reaktan, meningkatkan efisiensi reaksi.



Gambar 4. 1 Hasil Uji SEM

Hasil Uji EDS menunjukkan bahwa komponen yang terdapat pada katalis yaitu unsur Fe, C, O dan S. Unsur Fe berperan sebagai elemen utama atau inti dalam katalis Fe/C-SO₃H dan bertindak sebagai katalis aktif dalam reaksi esterifikasi. Karbon (C) digunakan sebagai material pendukung atau penyangga katalis Fe, yang memberikan stabilitas dan kekuatan mekanik pada katalis. Oksigen (O) hadir dalam bentuk oksida yang mungkin terbentuk selama proses pembuatan katalis. Kehadiran unsur S (sulfur) memiliki peran yang lebih spesifik dalam katalis Fe/C-SO₃H. Sulfur terikat dalam bentuk gugus sulfonat (SO₃H) pada struktur katalis, memberikan sifat asam kuat pada katalis. Gugus sulfonat ini berkontribusi pada aktivitas katalitik dan selektivitas reaksi esterifikasi.

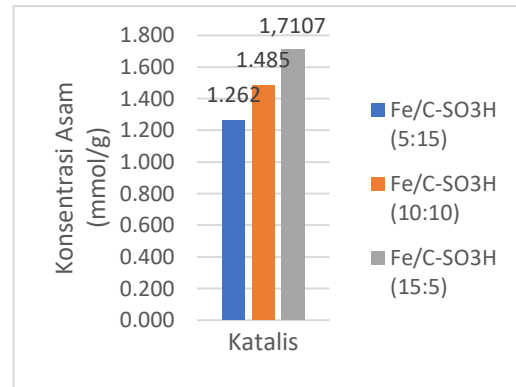


Gambar 4.2 Hasil Uji ED

4.3 Konsentrasi Asam Katalis

Analisis konsentrasi keasamaan katalis Fe/C-SO₃H dilakukan dengan menggunakan metode titrasi balik. Hasil penelitian kami menunjukkan bahwa katalis dengan komposisi 15gram besi dan 5gram karbon memiliki konsentrasi asam yang paling tinggi.

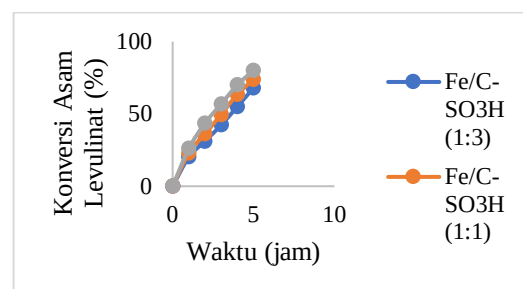
Konsentrasi asamnya mencapai 1,711mmol/g, yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan kedua katalis lainnya yang hanya memiliki konsentrasi asam 1,262mmol/g untuk komposisi besi 5gram dan karbon 15gram dan 1,485mmol/g untuk komposisi besi 10gram dan karbon 10gram. Peningkatan konsentrasi besi akan menyebabkan peningkatan konsentrasi asam. Ini terjadi karena besi memiliki sifat katalitik yang lebih kuat dibandingkan karbon. Ketika besi hadir, ia dapat berinteraksi dengan asam dan membentuk suatu kompleks yang lebih stabil. Kompleks ini cenderung tidak mudah terurai dan melepaskan ion hidrogen, yang pada akhirnya akan menyebabkan konsentrasi asam menjadi lebih tinggi [23].



Gambar 4.3 Konsentrasi Asam Katalis

4.4 Konversi Asam Levulinat

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai konversi asam levulinat yang dikatalisis oleh Fe/C-SO₃H dengan rasio massa (1:3; 1:1; 3:1) meningkat seiring berjalannya waktu. Katalis dengan rasio massa bubuk besi : bubuk karbon (3:1) menghasilkan nilai konversi asam levulinat tertinggi sebesar 80,16%. Katalis dengan rasio massa bubuk besi : bubuk karbon (1:1) menghasilkan nilai konversi asam levulinat tertinggi sebesar 73,93%. Katalis dengan rasio massa bubuk besi : bubuk besi karbon (1:3) menghasilkan nilai konversi asam levulinat tertinggi sebesar 68%. Kenaikan konsentrasi asam katalis menyebabkan peningkatan konversi asam levulinat menjadi etil levulinat. Hal ini disebabkan oleh peningkatan konsentrasi asam yang menghasilkan lebih banyak proton untuk memulai reaksi esterifikasi. Asam pada katalis berperan memberikan proton, yang memicu reaksi antara asam levulinat dan etanol untuk membentuk etil levulinat. Semakin tinggi konsentrasi asam, semakin banyak proton yang tersedia, sehingga meningkatkan kecepatan reaksi dan konversi asam levulinat menjadi etil levulinat.



Gambar 4.4 Konversi Asam Levulinat

5. KESIMPULAN

Komposisi campuran bubuk karbon (*graphite*) dengan bubuk besi berpengaruh terhadap

aktivitas katalitik ditandai dengan katalis dengan rasio massa bubuk besi : bubuk karbon (3:1) menghasilkan nilai konversi asam levulinat tertinggi 80,16%. Nilai densitas asam katalis dari masing-masing komposisi tentunya berbeda, pada penelitian kami, nilai densitas asam katalis berturut-turut adalah 1,262mmol/g, 1,485mmol/g, dan 1,711mmol/g. Morfologi katalis memiliki permukaan/morfologi yang kasar, tajam, dan banyak berpori.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. M. Zainol, M. Asmadi, P. Iskandar, W. A. N. Wan Ahmad, N. A. S. Amin, and T. T. Hoe, "Ethyl levulinate synthesis from biomass derivative chemicals using iron doped sulfonated carbon cryogel catalyst," *J Clean Prod*, vol. 281, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124686.
- [2] F. Wang, F. Zhu, E. Ren, G. Zhu, G. P. Lu, and Y. Lin, "Recent Advances in Carbon-Based Iron Catalysts for Organic Synthesis," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 19, MDPI, Oct. 01, 2022. doi: 10.3390/nano12193462.
- [3] G. Jyoti, A. Keshav, and J. Anandkumar, "Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction," *Journal of Engineering (United Kingdom)*, vol. 2015, Hindawi Limited, 2015. doi: 10.1155/2015/927068.
- [4] E. Ahmad, M. I. Alam, K. K. Pant, and M. A. Haider, "Catalytic and mechanistic insights into the production of ethyl levulinate from biorenewable feedstocks," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 18, pp. 4804–4823, 2016, doi: 10.1039/c6gc01523a.
- [5] M. Mascal and E. B. Nikitin, "Comment on processes for the direct conversion of cellulose or cellulosic biomass into levulinate esters," *ChemSusChem*, vol. 3, no. 12, Wiley-VCH Verlag, pp. 1349–1351, Dec. 17, 2010. doi: 10.1002/cssc.201000326.
- [6] Y. Kuwahara, W. Kaburagi, K. Nemoto, and T. Fujitani, "Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO₂ solid acid catalyst: Study of the structure-activity relationships," *Appl Catal A Gen*, vol. 476, pp. 186–196, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2014.02.032.
- [7] M. Kacem, G. Plantard, N. Wery, and V. Goetz, "Kinetics and efficiency displayed by supported and suspended TiO₂ catalysts applied to the disinfection of *Escherichia coli*," *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, no. 9, pp. 1571–1577, Sep. 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60125-X.
- [8] M. M. Zainol, N. A. S. Amin, M. Asmadi, and N. A. S. Ramli, "Esterification of Levulinic Acid to Ethyl Levulinate Using Liquefied Oil Palm Frond-Based Carbon Cryogel Catalyst," *Bioenergy Res*, vol. 12, no. 2, pp. 359–369, Jun. 2019, doi: 10.1007/s12155-019-09977-6.
- [9] N. Li, S. Jiang, Z. Y. Liu, X. X. Guan, and X. C. Zheng, "Preparation and catalytic performance of loofah sponge-derived carbon sulfonic acid for the conversion of levulinic acid to ethyl levulinate," *Catal Commun*, vol. 121, pp. 11–14, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.catcom.2018.12.007.
- [10] Hongbo Du, F. Deng, R. R. Kommalapati, and A. S. Amarasekara, "Iron based catalysts in biomass processing," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 134, Elsevier Ltd, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2020.110292.
- [11] F. Wang, F. Zhu, E. Ren, G. Zhu, G.-P. Lu, and Y. Lin, "Carbon-Based Iron Catalysts for Organic Synthesis Subjects: Chemistry, Organic," 2021.
- [12] E. V. Amadi, A. Venkataraman, and C. Papadopoulos, "Nanoscale self-assembly: Concepts, applications and challenges," *Nanotechnology*, vol. 33, no. 13, IOP Publishing Ltd, Mar. 26, 2022. doi: 10.1088/1361-6528/ac3f54.
- [13] D. Deng *et al.*, "Chemistry: A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature," *Sci Adv*, vol. 1, no. 11, Dec. 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500462.
- [14] J. F. Guayaquil-Sosa, A. Calzada, B. Serrano, S. Escobedo, and H. de Lasa, "Hydrogen production via water dissociation using Pt–TiO₂ photocatalysts: An oxidation–reduction network," *Catalysts*, vol. 7, no. 11, Nov. 2017, doi: 10.3390/catal7110324.
- [15] L. Guo *et al.*, "Microwave-assisted carbon-confined iron nanoparticles for steering CO₂ hydrogenation to heavy hydrocarbons," *EES Catalysis*, 2023, doi: 10.1039/D3EY00071K.
- [16] D. M. Yoon, B. J. Yoon, K. H. Lee, H. S. Kim, and C. G. Park, "Synthesis of carbon nanotubes from solid carbon sources by direct microwave irradiation," *Carbon*, vol. 44, no. 7, Elsevier Ltd, pp. 1339–1343, 2006. doi: 10.1016/j.carbon.2005.12.008.
- [17] M. Zhan, G. Pan, Y. Wang, T. Kuang, and F. Zhou, "Ultrafast carbon nanotube growth by microwave irradiation," *Diam Relat Mater*, vol. 77, pp. 65–71, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2017.06.001.
- [18] V. Sridhar, I. Lee, H. H. Chun, and H. Park, "Microwave synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes anchored on graphene substrates," *Carbon N Y*, vol. 87, no. C, pp. 186–192, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.01.063.
- [19] L. Hu *et al.*, "Magnetic lignin-derived carbonaceous catalyst for the dehydration of fructose

into 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 263, pp. 299–308, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.11.044.

[20] B. L. Oliveira and V. Teixeira Da Silva, “Sulfonated carbon nanotubes as catalysts for the conversion of levulinic acid into ethyl levulinate,” *Catal Today*, vol. 234, pp. 257–263, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.11.028.

[21] F. Zhang, Z. Fang, and Y. T. Wang, “Biodiesel production direct from high acid value oil with a novel magnetic carbonaceous acid,” *Appl Energy*, vol. 155, pp. 637–647, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.06.044.

[22] J. Lejeune, J. B. Brubach, P. Roy, and A. Bleuzen, “Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, no. 6, pp. 534–540, 2014, doi: 10.1016/j.crci.2014.01.017.

[23] P. Boroń et al., “Influence of iron state and acidity of zeolites on the catalytic activity of FeHBEA, FeHZSM-5 and FeHMOR in SCR of NO with NH₃ and N₂O decomposition,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 203, no. C, pp. 73–85, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.10.023.