



Pengaruh Metode Sintesis secara Solvo-Hidrotermal dan Elektrokimia terhadap Morfologi Struktur HKUST-1 sebagai Katalis Heterogen dalam Reaksi Esterifikasi Asam Palmitat

(Effect of Solvo-Hydrothermal and Electrochemical Synthesis Methods on the Structural Morphology of HKUST-1 as a Heterogeneous Catalyst in Palmitic Acid Esterification Reaction)

Witri Wahyu Lestari*, Joni Hartono, Dian Wahyu Tri Wulansari, Enri Pramuja, Fauziyah Azhari, Triana Kusumaningsih

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret
Jalan Ir. Sutami 36 A, Kentingan, Surakarta, 57126, Indonesia

*Corresponding author: witri@mipa.uns.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.19.1.62466.1-13

Received 24 June 2022, Accepted 17 September 2022, Published 22 March 2023

Kata kunci:

elektrokimia;
esterifikasi;
HKUST-1;
katalitik;
solvothermal.

ABSTRAK. Pemilihan metode sintesis akan berpengaruh terhadap karakter material yang dihasilkan yang meliputi kristanilitas, morfologi, luas permukaan, maupun kinerja dalam aplikasinya. Pada penelitian ini telah disintesis HKUST-1 secara solvo-hidrotermal dan elektrokimia dalam pelarut EtOH:H₂O (1:1 (v/v)) dan diujicobakan sebagai katalis heterogen dalam esterifikasi asam palmitat. Sintesis secara solvo-hidrotermal, berlangsung dalam autoklaf selama 12 jam pada suhu 120 °C. Sementara itu, sintesis HKUST-1 secara elektrokimia digunakan elektroda tembaga, tegangan sel 15 V selama 90 menit dengan bantuan elektrolit TBATFB pada suhu dan tekanan ambient. Uji katalitik reaksi esterifikasi asam palmitat dilakukan dengan metode refluks selama 2 jam. HKUST-1 hasil sintesis menunjukkan kesesuaian puncak dengan pola difraksi standar CCDC 112954. Hasil *refinement* menunjukkan HKUST-1 yang diperoleh melalui metode solvo-hidrotermal memiliki kemurnian lebih tinggi. Analisis morfologi menggunakan citra SEM menunjukkan HKUST-1 yang disintesis secara solvo-hidrotermal bergeometri oktahedral sempurna dengan ukuran partikel rata-rata 10,28±1,5 µm, sedangkan HKUST-1 yang disintesis secara elektrokimia berbentuk oktahedral cacat (*defect*) dengan ukuran partikel rata-rata 4,5±1,6 µm. Analisis termal menunjukkan bahwa HKUST-1 hasil sintesis memiliki stabilitas hingga 300 °C. Uji katalitik dalam reaksi esterifikasi asam palmitat dengan etanol dengan keberadaan katalis HKUST-1 (0,6% berat) menunjukkan peningkatan konversi produk dengan konversi yang paling tinggi ditunjukkan pada HKUST-1 yang disintesis dengan metode elektrokimia (mencapai 43,3%).

Keywords:

electrochemical;
esterification;
HKUST-1;
catalytic;
solvothermal.

ABSTRACT. Selection of synthesis method will influence the materials properties including crystallinity, morphology, surface area, and application performance. In this research HKUST-1 was successfully synthesized under solvo-hydrothermal and electrochemical method, and tested as a heterogeneous catalyst in esterification reactions of palmitic acid. Synthesis under solvo-hydrothermal condition was performed in an autoclave at 120 °C for 12h. In addition, the electrochemical synthesis of HKUST-1 using copper electrodes was performed at 15 V in ambient temperature and pressure, for 90 minutes with TBATFB as an electrolyte. The catalytic test in palmitic acid esterification reaction was carried out by reflux for 2h. The HKUST-1 showed conformity with the standard diffraction pattern CCDC 112954. The refinement results show that solvothermal product has higher purity. Morphological analysis using SEM imaging showed HKUST-1 obtained from solvo-hydrothermal method possess perfect octahedral geometry with average particle size 10.28±1.58 µm, meanwhile electrochemically-synthesized possess a defect octahedral geometry with average particle size 4.5±1.6 µm. Thermal analysis showed that HKUST-1 is stable up to 300 °C. Catalytic test in esterification reaction of palmitic acid with ethanol in the presence of HKUST-1 as catalyst (0.6% wt) showed an enhanced product conversion with highest conversion was achieved in the presence of electrochemically-synthesized HKUST-1 (up to 43.3%).

PENDAHULUAN

Minyak sawit adalah salah satu sumber bahan bakar nabati yang dapat dikonversi menjadi biodiesel (Dey et al., 2021). Kandungan terbesar minyak sawit adalah asam palmitat (sekitar 44%) sebagai bahan pembuatan biodiesel melalui reaksi esterifikasi (Zahan and Kano, 2018). Dalam esterifikasi peran katalis heterogen sangat penting dan memiliki kelebihan seperti mudah dipisahkan, tidak korosif dan lebih efisien (Qu et al., 2021). Salah

Cite this as: Lestari, W., Hartono, J., Wulansari, D., Pramuja, E., Azhari, F., & Kusumaningsih, T. 2023. Pengaruh Metode Sintesis secara Solvo-Hidrotermal dan Elektrokimia terhadap Morfologi Struktur HKUST-1 sebagai Katalis Heterogen dalam Reaksi Esterifikasi Asam Palmitat. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 19(1), 1-13. <https://dx.doi.org/10.20961/alchemy.19.1.62466.1-13>

satu katalis heterogen yang berpotensi digunakan dalam esterifikasi adalah jenis material *Metal-Organic Framework* (MOF).

MOF merupakan material kristalin hibrid organik-anorganik yang memiliki porositas yang sangat tinggi (hingga 90%) dan luas permukaan internal yang besar mencapai 10.000 mg²/g (Goyal *et al.*, 2022). Secara struktural, MOF terdiri dari ion logam atau kluster oksida logam yang berkoordinasi dengan ligan organik (minimal bidentat) melalui ikatan koordinasi yang kuat. Oleh karena itu, struktur yang terbentuk dapat tertata sempurna dan memiliki porositas berskala mikro-meso (Wu *et al.* 2020). [Cu₃(BTC)₂·(H₂O)₃]*n* (BTC = benzene 1,3,5-trikarboksilat) atau yang dikenal dengan HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*) merupakan salah satu jenis MOF yang disintesis pertama kali oleh Chui *et al.* (2019). Material ini tersusun dari ion tembaga(II) yang berkoordinasi dengan ligan 1,3,5-benzena trikarboksilat (BTC³⁻) membentuk unit bangunan sekunder berstruktur *paddle wheel*. Interkoneksi unit asimetri ini secara *self-assembly* akan terulang dan membentuk *frameworks* tidak terbatas dengan menyediakan pori di dalam struktur 3 dimensi. Kristal HKUST-1 berupa kubus berpusat muka (*face centered cubic*) berdiameter pori antara 0,5 – 0,9 nm dengan struktur oktahedral (Dewi and Ediati, 2016). HKUST-1 membentuk kerangka dengan muatan netral, di mana 12 atom O dari 2 ligan BTC³⁻ akan berikatan dengan 2 ion Cu²⁺ yang masing-masing memiliki bilangan koordinasi empat.

Air sebagai pelarut dalam sintesis HKUST-1 memungkinkan bertindak sebagai ligan labil, dan berkoordinasi pada posisi yang berlawanan (aksial) dengan posisi Cu–Cu (Gambar 1) sehingga akan ada empat atom O (2 atom O dari ligan BTC³⁻ dan 2 atom O dari H₂O) membentuk geometri pseudo oktahedral. Ligan labil dapat dihilangkan melalui pemanasan tanpa merusak struktur HKUST-1. Kekosongan bilangan koordinasi atom pusat Cu ini akan mampu menerima densitas elektron dari molekul donor yang terdapat dalam medium, sehingga bisa diaplikasikan sebagai katalis. Adanya situs asam Lewis dalam HKUST-1 telah banyak diaplikasikan sebagai katalis dalam reaksi isomerisasi *α-pinene* oksida menjadi *campholenic aldehyde* (Lestari *et al.*, 2014), reaksi oksidasi CO (Stawowy *et al.*, 2020), dan reaksi esterifikasi (Ma *et al.*, 2021).

Sintesis HKUST-1 melalui metode solvo-hidrotermal pada suhu tinggi menyebabkan terbentuknya hasil samping berupa CuO. Optimasi reaksi solvo-hidrotermal pada suhu yang lebih rendah menghasilkan kristal HKUST-1 yang lebih murni. Waktu reaksi selama 12 jam juga dinilai tidak efektif sehingga diperlukan metode sintetik yang efisien dan ramah lingkungan (Lestari *et al.*, 2016a). Penggunaan metode elektrokimia dalam sintesis HKUST-1 menjadi salah satu alternative metode yang menjanjikan karena lebih cepat, efisien, menggunakan lempengan logam sebagai sumber ion logam, dan reaksi lebih terkontrol secara kinetik (Kumar *et al.*, 2013; Joaristi *et al.*, 2012). Perbedaan metode sintesis suatu MOF akan mempengaruhi karakteristik MOF seperti perbedaan ukuran partikel, luas permukaan, ukuran pori dan sebaran partikelnya (Hanif *et al.*, 2018). Perbedaan tersebut akan memungkinkan adanya perbedaan aktivitas katalitik dari HKUST-1. Zhao *et al.* (2016) melaporkan bahwa peningkatan ukuran partikel MOF, ZIF-67, dapat menurunkan aktivitas katalitik pada konversi energi dalam *fuel cell*.

Katalis sangat dibutuhkan pada proses produksi biodiesel pada tahap esterifikasi maupun trans-esterifikasi. Salah satunya katalis asam padat berbasis material MOF yaitu HKUST-1 yang memiliki situs asam Lewis, porositas dan luas permukaan tinggi sehingga mendukung untuk aplikasi katalis dalam reaksi esterifikasi (Ma *et al.*, 2021). Contoh MOF yang telah diaplikasikan dalam reaksi esterifikasi yaitu MIL-100(Fe) dan MIL-101 (Cr) dalam reaksi esterifikasi asam oleat dengan konversi masing masing 95,86% dan 93% (Liu *et al.*, 2020a; Hasan *et al.*, 2015), serta UiO-66 dan ZIF-8 dalam reaksi esterifikasi asam palmitat diperoleh konversi sebesar 91,4% dan 70% (Liu *et al.*, 2020b; Abdelmigeed *et al.*, 2021)

Ukuran partikel katalis berpengaruh pada reaksi esterifikasi, semakin kecil ukuran partikel maka daya serap semakin tinggi (Adhani *et al.* (2016). Hal ini karena ukuran partikel yang lebih kecil dapat menyediakan sisi aktif yang lebih banyak sehingga akses ke pusat katalitik lebih mudah. Perbedaan ukuran partikel MOF, misalnya pada HKUST-1 dapat diperoleh dari penggunaan metode sintesis yang berbeda sehingga memungkinkan perbedaan sifat katalitiknya. Oleh karena itu, penelitian ini mengkaji pengaruh metode sintesis HKUST-1 secara solvo-hidrotermal dan elektrokimia terhadap struktur HKUST-1 sebagai katalis heterogen dalam reaksi esterifikasi asam palmitat dengan etanol.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain asam benzena 1,3,5-trikarboksilat (H₃BTC, 99%), *tetrabutylammoniumtetrafluoroborate* (TBATFB, 99%) yang dibeli dari Sigma Aldrich, Jerman, Cu(NO₃)₂·3H₂O

(99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%), asam palmitat (95%), etanol (96%) (Merck, Jerman), aseton, dan akuades (Bratachem). Elektroda tembaga dengan kemurnian 99% dibeli dari PT Pudak-Scientific, Bandung.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain *X-Ray Diffractometer* tipe Rigaku Miniflex 600 Benchtop: dengan *range* pengukuran pada $2\theta = 5 - 50^\circ$, DT/TGA STA Linseis PT-1600 dengan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ pada kondisi atmosfer dan *range* pengukuran $30 - 700^\circ\text{C}$, *Gas Chromatography/Mass Spectroscopy* (GC/MS) Shimadzu dengan laju alir gas Helium $0,75\text{ mL}/\text{menit}$ dan menggunakan kolom Rtx-5MS jenis non-polar, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) tipe FEI Inspect-S50: dengan sampel *dicoating* lapis tipis Pt/Pd ($5 - 10\text{ nm}$), *Surface Area Analyzer* (SAA) dan *nitrogen sorption isotherm* diukur dengan Quantachrome Nova Win 1200e, dalam kondisi atmosfer, 760 mmHg , dan *range* suhu pengukuran $73 - 523\text{ K}$, *Fourier Transforms Infrared* (FTIR) tipe Shimadzu IR Prestige-21: yang diukur pada KBr pelet dengan resolusi 4 cm^{-1} , jumlah *scan* 45x, dan *range* pengujian pada bilangan gelombang $400 - 5000\text{ cm}^{-1}$.

Sintesis HKUST-1 dengan Metode Solvo-Hidrotermal

H_3BTC (0,42 g; 2,0 mmol) dilarutkan dalam etanol (12 mL) dan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion logam Cu^{2+} (0,875 g; 3,6 mmol) dilarutkan dalam akuades (12 mL). Proses pelarutan dilakukan dalam gelas beker yang berbeda. Kedua larutan kemudian dituang ke dalam teflon ukuran 40 mL dengan pengadukan secara magnetik selama 15 menit hingga terbentuk larutan homogen. Teflon kemudian dibalut dengan *stainless steel* yang tertutup rapat dan dipanaskan pada suhu 120°C selama 12 jam. Pendinginan hingga mencapai suhu ruang (sekitar 30°C) dilakukan secara otomatis menggunakan oven Memmert yang terkontrol suhunya. Kristal biru tua yang dihasilkan lalu disaring dan dicuci dengan etanol ($3 \times 5\text{ mL}$) untuk menghilangkan pengotor yang masih ada kemudian dikeringkan pada suhu ruang. Aktivasi material hasil sintesis dilakukan pada suhu 200°C selama 2 jam.

Sintesis HKUST-1 dengan Metode Elektrokimia

H_3BTC (1,05 g; 5 mmol) dan TBATFB (0,328 g; 5 mmol) sebagai elektrolit dilarutkan dalam pelarut etanol:air dengan perbandingan 1:1 sebanyak 50 mL dan diaduk selama reaksi. Dua elektroda tembaga dengan dimensi $[7\text{ cm (p)} \times 1,5\text{ cm (l)} \times 0,5\text{ (t)}]$ digunakan sebagai elektroda positif dan negatif (berjarak 3 cm) dalam sistem elektrolisis yang dialiri tegangan 15 volt pada suhu ambien. Sebelum penggunaan elektroda diampelas terlebih dahulu dan dibersihkan dengan HNO_3 (0,1 M) untuk aktivasi dan dibilas dengan air. Proses elektrolisis berlangsung selama 1,5 jam dengan kristal HKUST-1 yang terbentuk menempel/mengendap di bagian katoda. Kristal kemudian dikumpulkan, disaring dan dicuci dengan menggunakan etanol tiga kali ($3 \times 5\text{ mL}$) untuk menghilangkan pengotor yang masih ada, kemudian dikeringkan pada suhu ruang. Proses pengeringan dilanjutkan pada suhu 250°C selama 2 jam untuk mengaktifkan situs asam Lewis.

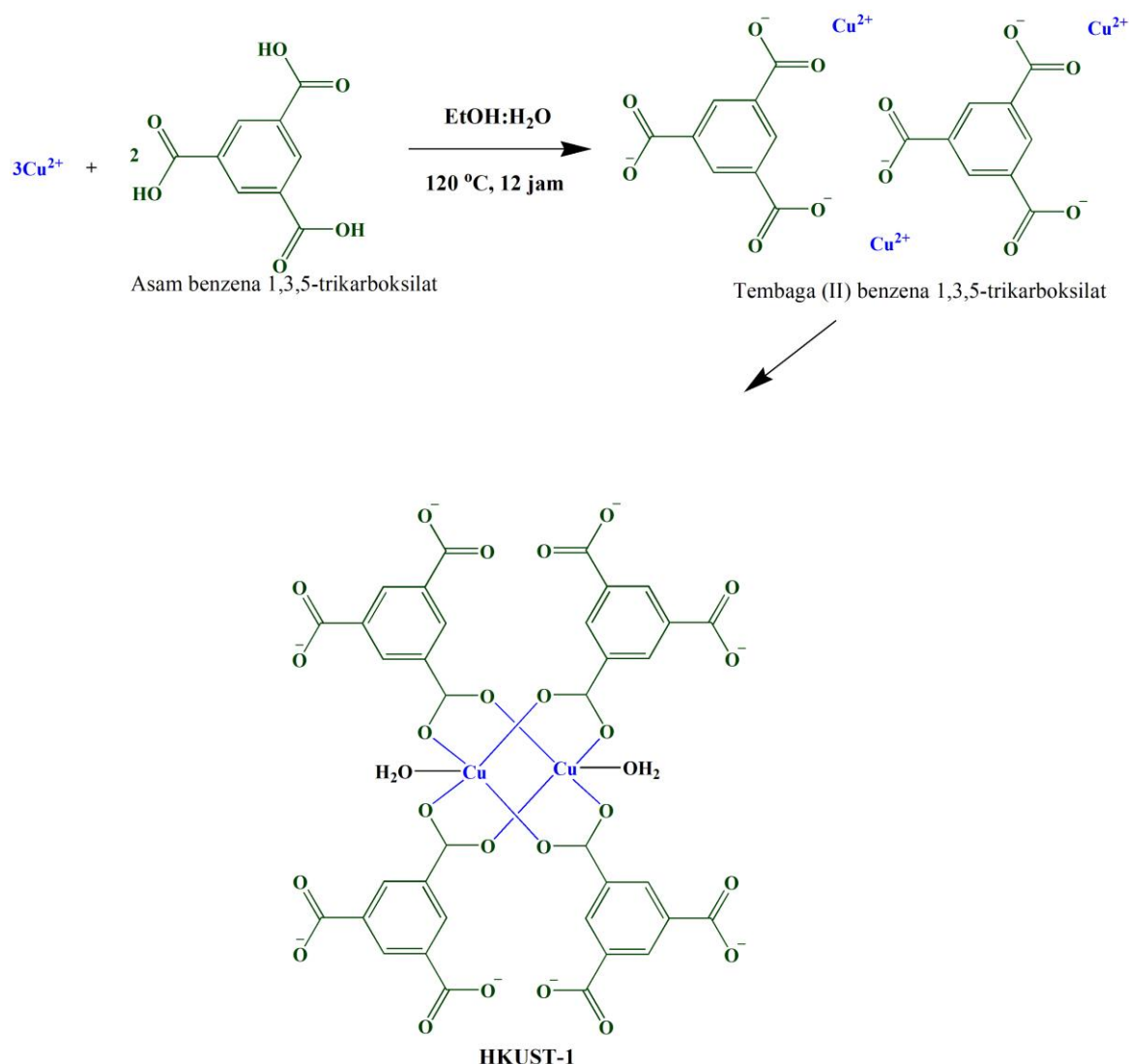
Uji Katalitik HKUST-1 pada Reaksi Esterifikasi Asam Palmitat dengan Etanol

Uji katalitik pada reaksi esterifikasi asam palmitat dengan etanol dengan perbandingan volume (1:60) menggunakan 0,6% berat katalis. Reaksi esterifikasi dilakukan pada suhu sekitar 80°C selama 2 jam. Sistem dilengkapi dengan kondensor dan diaduk selama reaksi berlangsung. Etanol yang digunakan adalah etanol kering untuk mengurangi kadar air dan mencegah reaksi esterifikasi balik. Oleh karena itu, etanol yang digunakan sebelumnya dilakukan re-distilasi dan destilat yang dihasilkan ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk mengikat air setelahnya baru digunakan untuk reaksi. Hasil reaksi terkatalisis disaring, dipisahkan dari sisa katalis dengan kertas saring Whatman nomor 40. Produk yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan *Gas Chromatography* dan *Mass Spectroscopy* (GC/MS) untuk mengetahui konversinya. Adapun % konversi reaksi esterifikasi asam palmitat dengan etanol dihitung dengan [Persamaan 1](#) (Carmo et al., 2009).

$$\% \text{Konversi} = \frac{\text{luas puncak hasil esterifikasi (\%)}}{\text{luas puncak starting material (\%)}} \times 100\% \quad (1)$$

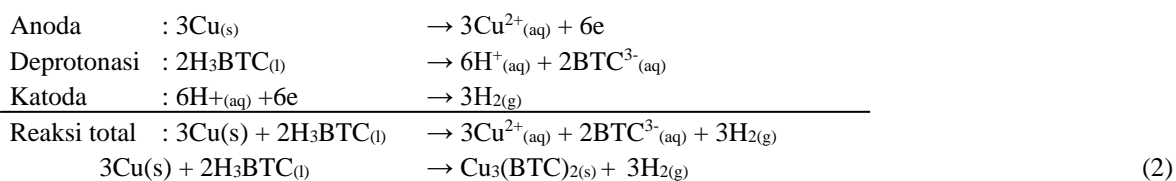
HASIL DAN PEMBAHASAN

Skema reaksi sintesis HKUST-1 pada metode solvo-hidrotermal ditunjukkan [Gambar 1](#). Tembaga sebagai elektroda positif (anoda) akan teroksidasi dan menghasilkan ion $\text{Cu}(\text{II})$ yang akan berikatan dengan ligan BTC^{3-} membentuk HKUST-1. Oksidasi logam dapat terjadi karena adanya tegangan dan arus yang diberikan selama elektrolisis. Selanjutnya, ion logam Cu^{2+} akan berikatan dengan ion ligan BTC^{3-} secara *self-assembly* membentuk HKUST-1 yang berwarna biru muda.



Gambar 1. Skema reaksi sintesis HKUST-1 pada metode solvo-hidrotermal.

Persamaan reaksi yang merepresentasikan proses redoks pada katoda dan anoda pada pembentukan HKUST-1 atau $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ ditunjukkan pada [Persamaan 2](#) (Kumar *et al.*, 2013; Joaristi *et al.*, 2012).



Sintesis HKUST-1 secara solvo-hidrotermal pada penelitian ini mengacu pada kondisi sintesis yang telah dilaporkan oleh Schlichte *et al.*, (2005) dengan pelarut etanol:air dengan perbandingan volume [1:1] selama 2 jam dengan suhu 120 °C. Metode sintesis ini menghasilkan rendemen relatif besar (73,1%) seperti yang dilaporkan oleh Serna *et al.* (2012) lebih banyak dibandingkan dengan metode sonikasi. Sintesis HKUST-1 menggunakan metode ini juga akan mengurangi terjadinya aglomerasi dan cacat kristal. Penggunaan suhu relatif rendah memperkecil terbentuknya hasil samping Cu_2O (Schlichte *et al.*, 2005). Sementara itu, sintesis HKUST-1 menggunakan metode elektrokimia mengambil kondisi optimum seperti penelitian yang dilaporkan Lestari *et al.*, (2016a) yaitu menggunakan pelarut etanol:air [1:1], tegangan 15 V, suhu ruang dan elektrolit TBATFB, sehingga diharapkan akan diperoleh produk HKUST-1 yang memiliki rendemen tinggi, luas permukaan yang besar, kemurnian cukup tinggi, dan memperkecil terjadinya aglomerasi saat reaksi terjadi. Keunggulan penggunaan

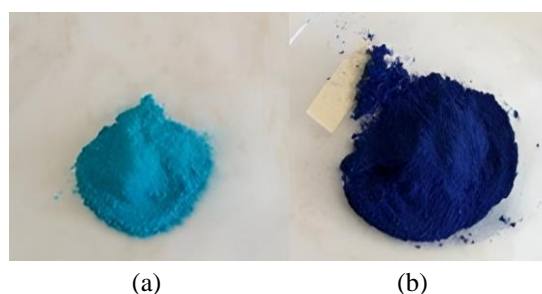
elektrolit TBATFB dibandingkan elektrolit lain seperti metil tributil ammonium metil sulfat (MTBS) yaitu TBATFB tidak mudah terperangkap di dalam pori MOF sehingga HKUST-1 yang dihasilkan memiliki luas permukaan yang lebih besar (Kumar *et al.*, 2013). Hal ini sebanding dengan penelitian yang dilakukan oleh Hartmann *et al.* (2008) yang menggunakan MTBS sebagai elektrolitnya menunjukkan bahwa MTBS mudah terperangkap di dalam pori MOF sehingga menurunkan luas permukaan dari HKUST-1. Hasil rendemen HKUST-1 yang dihasilkan dengan kedua metode sintesis tersebut ditampilkan pada Tabel 1. Rendemen pada metode elektrokimia menunjukkan hasil lebih kecil dibandingkan dengan metode solvo-hidrotermal yaitu kurang dari 50%. Hal ini berbeda dengan hasil yang dilaporkan Lestari *et al.* (2016a) di mana hasil rendemen HKUST-1 dengan metode elektrokimia lebih dari 50%. Rendemen pada HKUST-1 yang disintesis dengan metode solvo-hidrotermal yaitu sebesar 49,61%, hasil ini tidak jauh berbeda dengan hasil yang dilaporkan oleh Schlichte *et al.* (2005) dengan rendemen sebesar 57%.

Berdasarkan hasil yang diperoleh dapat diketahui bahwa metode sintesis mempengaruhi rendemen dari HKUST-1 yang diperoleh. Rendemen lebih besar ditunjukkan pada metode solvo-hidrotermal. Penggunaan suhu dalam sistem tertutup pada teflon mengakibatkan terjadinya tekanan tinggi pada saat reaksi sehingga mempermudah terjadinya interaksi antar ion selama reaksi, sehingga kristal HKUST-1 memungkinkan terbentuk lebih banyak dan sempurna.

Tabel 1. Hasil rendemen HKUST-1 tersintesis dengan metode solvo-hidrotermal dan elektrokimia pada penelitian ini dibanding dengan beberapa penelitian sebelumnya.

Metode	Pelarut (1:1)	Temperatur (°C)	Lama Reaksi (Jam)	Rendemen (%)	Referensi
Solvo/hidrotermal	Etanol : Air	120	12	49,61	Penelitian ini
Elektrokimia	Etanol : Air	ambien (27)	1,5	48,55	Penelitian ini
Solvotermal	Etanol : Air	100	48	80	Gautam <i>et al.</i> (2022)
Solvotermal	DMF : Air	140	0,5	81	Morales <i>et al.</i> (2021)
Elektrokimia	Etanol : Air	ambien (27)	2	23,8 – 52,4	Lestari <i>et al.</i> (2016b)

HKUST-1 yang dihasilkan kemudian diaktivasi dengan memansakan pada suhu 250 °C untuk menghilangkan sisa pelarut atau pengotor yang masih terperangkap dalam pori MOF maupun air yang terkoordinasi pada HKUST-1 itu sendiri sehingga akan mengaktifkan situs asam Lewis yang mampu difungsikan sebagai sisi aktif katalis. Perubahan warna HKUST-1 sebelum dan setelah teraktivasi ditampilkan pada Gambar 2. HKUST-1 yang teraktivasi akan menunjukkan perubahan warna menjadi biru tua keunguan, hal ini dikarenakan hilangnya 2 molekul air yang terkoordinasi pada posisi aksial berlawanan dengan posisi Cu–Cu (Chui *et al.*, 1999; Schlichte *et al.*, 2005).



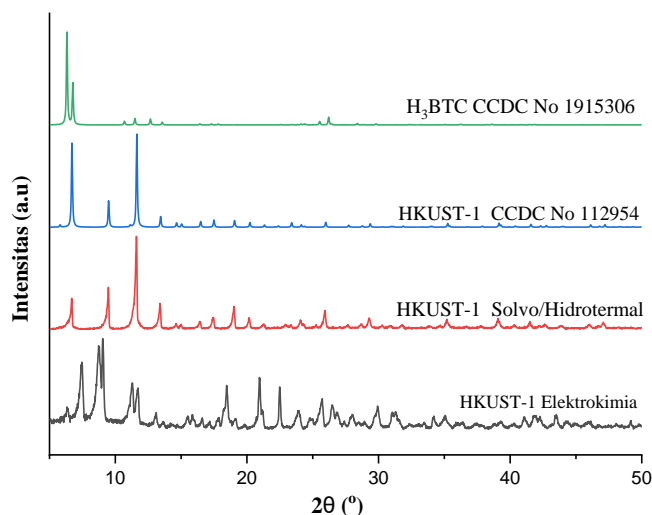
Gambar 2. Warna HKUST-1 yang disintesis menggunakan metode solvo-hidrotermal a) sebelum aktivasi dan b) setelah aktivasi pada suhu 250 °C.

Karakterisasi HKUST-1

Karakterisasi HKUST-1 dengan XRD

Difraktogram HKUST-1 hasil sintesis dari metode solvo-hidrotermal dan elektrokimia ditampilkan pada Gambar 3. Difraktogram HKUST-1 yang dihasilkan dibandingkan dengan pola difraksi standar pada CCDC nomor 112954 yang dipublikasi pertama kali oleh Chui *et al.* (1999) dengan 3 puncak utama yaitu pada 2θ 6,73° (2 0 0);

9,47° (2 2 0) dan 11,65° (2 2 2). HKUST-1 hasil sintesis menunjukkan kemiripan dengan pola difraksi standar yang mengindikasikan bahwa HKUST-1 hasil sintesis pada kedua metode sudah terbentuk. Perbedaan ketajaman masing-masing puncak mengindikasikan tingkat kristalinitas material, di mana dalam hal ini, HKUST-1 yang disintesis secara solvotermal mempunyai tingkat kristalinitas yang lebih tinggi.

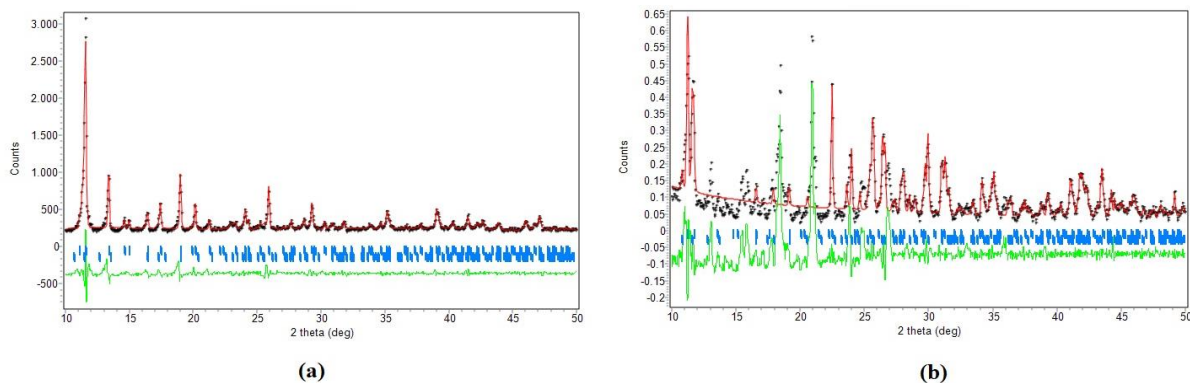


Gambar 3. Difraktogram HKUST-1 yang disintesis dengan metode solvo-hidrotermal dan elektrokimia.

Pada difraktogram HKUST-1 hasil dari metode elektrokimia muncul puncak pada 2θ daerah 5°, 12 – 20°, dimungkinkan merupakan sisa ligan H₃BTC sesuai pola difraksi standar. Proses *refinement* dengan metode Le Bail menggunakan *software* Rietica dilakukan sebagai analisis lebih lanjut tentang kesesuaian pola difraksi HKUST-1 hasil sintesis dengan pola difraksi standar dan untuk mengidentifikasi puncak yang belum diketahui. Proses ini dilakukan dengan memasukkan parameter sel fasa yang diasumsikan, yaitu *database* XRD dari HKUST-1, fasa prekursor ligan (H₃BTC) dan CuO yang merupakan produk samping. Difraktogram hasil *refinement* HKUST-1 ditunjukkan pada Gambar 4. Data hasil eksperimen ditunjukkan dengan garis hitam, sedangkan data hasil perhitungan ditandai dengan garis merah, puncak-puncak Bragg di tandai dengan garis biru vertikal, dan selisih antara pengamatan (eksperimen) dan perhitungan ditandai dengan garis hijau. Kesesuaian antara garis pengamatan dan garis perhitungan mengindikasikan kesesuaian fasa yang diprediksikan dan mengindikasikan validitas proses *refinement*. Hasil ini bisa dilihat dari nilai *Good of Fitness* (GoF (S)) yang merupakan fungsi distribusi parameter yang tidak diketahui oleh proses *refinement*. Semakin kecil nilai ini maka akan memiliki tingkat kecocokan yang tinggi (baik). Sedangkan hasil *refinement* HKUST-1 metode elektrokimia pada 3 fasa prediksi menunjukkan nilai GoF yang kecil, ini menunjukkan adanya kecocokan bukan hanya pada fasa HKUST-1 yang dimasukkan saja tetapi juga kecocokan dengan fasa ligan H₃BTC yang dimasukkan ataupun dengan fasa CuO. Hasil *refinement* membuktikan bahwa puncak pada daerah $2\theta = 18^\circ$ hingga 27° merupakan puncak difraksi dari sisa ligan H₃BTC selama proses reaksi elektrokimia (Gambar 4b). Proses aktivasi dapat menghilangkan pelarut serta sisa ligan H₃BTC yang dapat meningkatkan kemurnian dari HKUST-1, sehingga intensitas puncak rendah dan kemurnian masih tinggi (Schlichte *et al.*, 2004).

HKUST-1 pada metode solvo-hidrotermal pada penelitian sebelumnya Chui *et al.* (1999) dengan suhu tinggi melaporkan munculnya puncak Cu₂O pada daerah $2\theta = 36,43^\circ$ dan CuO pada daerah $2\theta = 35,5^\circ$ dan $38,7^\circ$. Analisa kesesuaian HKUST-1 metode ini kemudian diperhalus dengan *refinement* juga dengan puncak yang diasumsikan 2 fasa yaitu HKUST-1, ligan H₃BTC dan CuO. Hasil *refinement* ditampilkan pada Gambar 4a yang menunjukkan bahwa proses *refinement* telah memberikan kesesuaian 3 puncak karakteristik HKUST-1, puncak sisa ligan dan CuO. Tabel 2 menunjukkan data hasil proses *refinement* GoF (S) yang merupakan fungsi distribusi parameter yang tidak diketahui dalam *refinement*, Rp adalah indeks reliabilitas pola difraksi dan Rwp adalah indeks reliabilitas bobot pola difraksi.

Hasil sesuai yang dilaporkan oleh Schlichte *et al.* (2005) dan Maiti *et al.* (2016) tidak terdapat puncak difraktogram dengan intensitas tinggi pada daerah tersebut sehingga sintesis HKUST-1 dengan metode solvo-hidrotermal dengan suhu dan waktu reaksi relatif rendah menghasilkan kristal HKUST-1 dengan kemurnian tinggi serta meminimalkan terbentuknya senyawa pengotor sisa ligan dan CuO ataupun Cu₂O.



Gambar 4. Hasil *refinement* HKUST-1 (a) Metode solvo-hidrotermal (b) Metode elektrokimia.

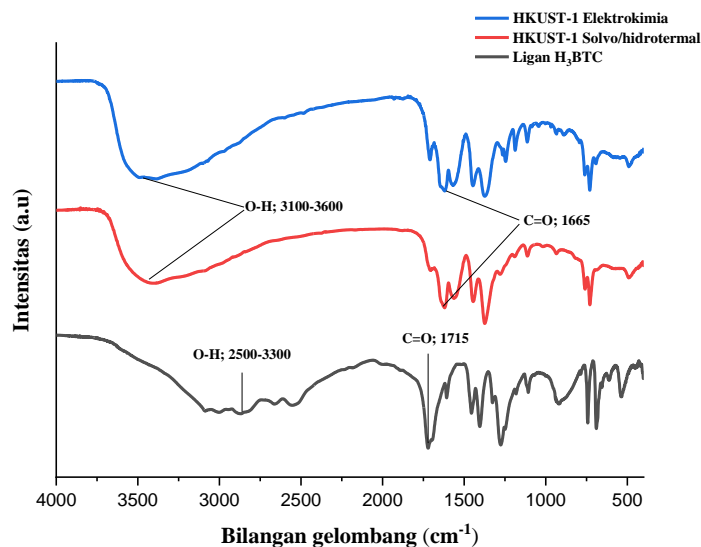
Nilai GoF yang kecil menunjukkan adanya kesesuaian dengan fasa prediksi yang dimasukkan. Hasil *refinement* mengarah pada kemurnian HKUST-1 yang disintesis dengan metode solvo-hidrotermal memiliki kemurnian lebih tinggi mencapai 99.73%. Sementara itu prediksi fasa H₃BTC pada daerah 2θ 18° hingga 27° serta pada fasa prediksi CuO pada daerah berkisar 2θ 35,5° hingga 38,7° masing-masing ada dengan persentase kecil (Tabel 2).

Tabel 2. Hasil *refinement* pola XRD HKUST-1 hasil sintesis metode elektrokimia dan solvo-hidrotermal.

Metode Sintesis	Fasa prediksi	Rp	Rwp	GOF	%MOF	%H ₃ BTC	%CuO
Elektrokimia	3 fasa:	8,24	9,04	0,72	98,31	1,38	0,31
	- HKUST-1 CCDC nomor 112954						
	- H ₃ BTC						
Solvo-hidrotermal	3 fasa:	6,83	8,98	0,67	99,73	0,18	0,09
	- HKUST-1 CCDC nomor 112954						
	- H ₃ BTC						
	- CuO						

Karakterisasi HKUST-1 dengan FTIR

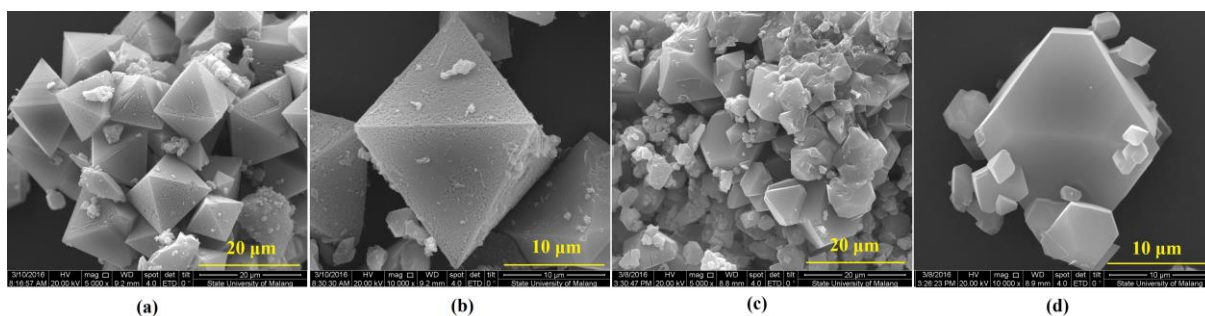
Berdasarkan analisis FTIR (Gambar 5) terjadi pergeseran bilangan gelombang dan munculnya puncak baru pada HKUST-1 hasil sintesis jika dibandingkan dengan prekursor ligan H₃BTC. Pergeseran tersebut dapat diamati dari bilangan gelombang 1715 cm⁻¹ menjadi 1665 cm⁻¹ yang mengindikasikan vibrasi regangan gugus fungsi karboksilat (C=O) dari ligan bebas kemudian terdeprotonasi menjadi karboksilat yang terkoordinasi dengan ion Cu(II). Proses ini mempengaruhi kekuatan ikatan pada C=O sehingga menyebabkan terjadinya pergeseran bilangan gelombang. Pergeseran lainnya diamati dari rentang bilangan gelombang 2500 – 3300 cm⁻¹ menjadi serapan melebar pada daerah 3100 – 3600 cm⁻¹. Hal ini mengindikasikan adanya vibrasi regangan dari gugus O–H dari H₃BTC yaitu pada gugus karboksilatnya, kemudian setelah terbentuknya HKUST-1 terjadi pelebaran dikarenakan adanya ikatan Cu(II) dengan molekul air secara aksial berlawanan dengan ion logam Cu–Cu yang mirip dengan penelitian Lestari *et al.* (2016a) dan dan Kumar *et al.* (2013). Vibrasi khas dari ikatan C=O pada gugus karboksilat pada prekursor ligan H₃BTC terdeteksi pada bilangan gelombang 1720 cm⁻¹. Serapan ini tidak ditemukan lagi pada HKUST-1 hasil sintesis, tapi serapan baru muncul pada 1630 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi karakteristik C=O pada HKUST-1.



Gambar 5. Perbandingan FTIR spektra prekursor ligan awal (H_3BTC) dengan HKUST-1 hasil sintesis baik secara solvo-hidrotermal maupun elektrokimia.

Karakterisasi HKUST-1 dengan SEM

Hasil analisis SEM menunjukkan HKUST-1 yang disintesis dengan metode elektrokimia dan solvo-hidrotermal menunjukkan perbedaan morfologi (**Gambar 6**). HKUST-1 yang dihasilkan dari proses elektrokimia mengalami aglomerasi karena interkoneksi antar partikel mengalami peningkatan sehingga diperoleh ukuran partikel yang tidak seragam (*Cui et al., 2017*). Pada perbesaran 10.000 \times kristal HKUST-1 masih menunjukkan bentuk oktahedral dengan ukuran tidak seragam, dan terjadi cacat pada bentuk kristal oktahedralnya (**Gambar 6c dan d**). Hasil ini mengindikasikan bahwa metode sintesis secara elektrokimia memicu terbentuknya cacat kristal, kristalisasi yang kurang sempurna dan tidak homogen yang dipicu proses pengkristalan secara cepat pada kondisi terbuka, dan terjadi pada tegangan tinggi (*Lestari et al. (2016a); Serna et al. (2012); dan Zhao et al. (2014)*). HKUST-1 dari metode elektrokimia menunjukkan rentang ukuran partikel berkisaran 3 – 10 μm dengan ta-rata ukuran partikel 4,5 μm . Sementara itu, hasil HKUST-1 hasil sintesis metode solvo-hidrotermal menunjukkan bahwa sebaran partikel cukup merata dan pada perbesaran 10.000 \times (**Gambar 6b**), kristal HKUST-1 tampak berbentuk oktahedral sempurna.



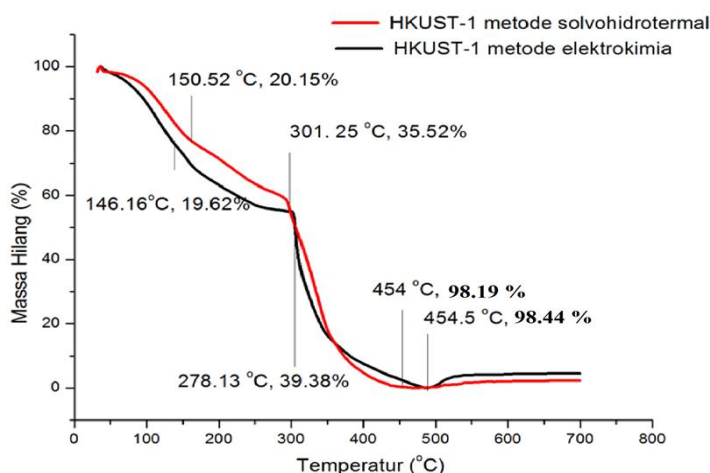
Gambar 6. Citra SEM (a) HKUST-1 hasil sintesis dari metode solvo-hidrotermal dengan perbesaran 5.000 \times dan (b) 10.000 \times ; (c) HKUST-1 hasil sintesis dari metode elektrokimia dengan perbesaran 5.000 \times dan (d) 10.000 \times .

HKUST-1 yang dihasilkan dari metode solvo-hidrotermal menunjukkan rentang ukuran partikel berkisar antara 7 – 13,5 μm dengan rata-ratanya 10,28 μm . Hasil tersebut bersesuaian dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh *Chui et al. (1999); Lin et al. (2012); dan Chiericatti et al. (2012)*. Ketidakteraturan ukuran partikel ini dimungkinkan karena selama proses reaksi elektrokimia berlangsung pada suhu yang lebih rendah mengakibatkan keterbatasan kelarutan ligan organiknya, yaitu sekitar 0,3 g/L dalam etanol 96% sehingga tidak optimal saat reaksi pembentukan HKUST-1 (*Joaristi et al., 2012*).

Karakterisasi HKUST-1 dengan TGA

Stabilitas termal HKUST-1 yang telah disintesis dianalisis lebih lanjut dengan TGA (*Thermogravimetric Analysis*) (**Gambar 7**). Material HKUST-1 yang disintesis dengan dua metode sintesis tersebut memiliki rumus formula $\{Cu_3[(OOC)_3C_6H_3]_2(H_2O)_3 \cdot xH_2O\}$. Termogram yang dihasilkan ini mirip dengan termogram dari HKUST-1 yang disintesis secara solvotermal pada penelitian [Kumar *et al.* \(2013\)](#) di mana terdapat tiga daerah penurunan massa. Penurunan massa yang pertama menunjukkan lepasnya molekul pelarut yang terjebak di dalam pori HKUST-1. Penurunan massa yang kedua mengindikasikan lepasnya dua molekul air yang terikat dengan ion logam Cu^{2+} , sedangkan penurunan massa ketiga menunjukkan hancurnya struktur/*framework* dari HKUST-1 dengan rusaknya ligan ([Kumar *et al.*, 2013](#)).

Pada termogram HKUST-1 (hasil sintesis secara solvo-hidrotermal) diperoleh tiga daerah penurunan massa, daerah pertama yaitu pada rentang temperatur 54 °C hingga 151 °C dengan kehilangan massa sebesar 20,15%. Pada daerah ini kemungkinan terjadi pelepasan 10 molekul air dari permukaan atau pori HKUST-1. Rentang suhu pada penurunan massa kedua yaitu 152 – 308 °C dengan 15,37% kehilangan massa menunjukkan hilangnya 7 molekul air yang terikat dengan ion logam Cu^{2+} pada struktur HKUST-1. Terdapat dua kemungkinan, kemungkinan pertama yaitu terjadi pelepasan 10 molekul air yang terjebak di dalam pori-pori HKUST-1. Sementara itu, kemungkinan kedua yaitu terjadi pelepasan 7 molekul air yang berkoordinasi dengan ion logam Cu(II) dan dua molekul etanol yang terjebak di dalam pori HKUST-1. Pada daerah ketiga, yaitu pada rentang suhu 300 – 454,5 °C, terjadi perubahan massa 64,28% yang menunjukkan rusaknya HKUST-1. Residu yang diperoleh adalah 1,56% di mana residu yang dihasilkan ini jauh lebih rendah dari hasil penelitian [Kumar *et al.* \(2013\)](#) yaitu 35% yang disebabkan karena rendahnya massa sampel yang dianalisis.

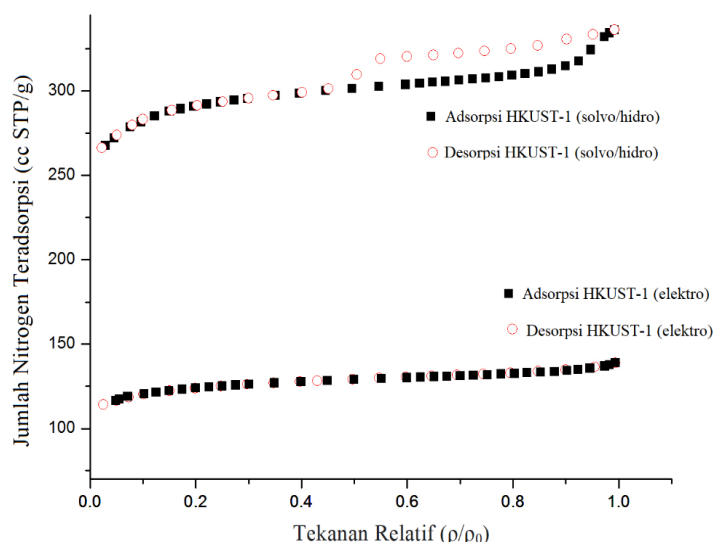


Gambar 7. Termogram hasil analisis HKUST-1 hasil sintesis dari metode solvo-hidrotermal dan elektrokimia.

Termogram HKUST-1 metode elektrokimia juga menunjukkan hasil yang relatif sama yaitu tiga daerah penurunan massa. Daerah pertama yaitu pada rentang 94 °C hingga 146 °C dimungkinkan lepasnya 10 molekul air yang berada pada permukaan maupun pori HKUST-1. Pada daerah kedua yaitu 146 hingga 278 °C menunjukkan lepasnya 8 molekul air yang berkoordinasi dengan logam pusat Cu pada HKUST-1. Temperatur yang diperlukan untuk memutuskan ikatan air yang berkoordinasi dengan logam tembaga pada HKUST-1 jauh lebih tinggi dibandingkan melepaskan molekul air pada permukaan HKUST-1. Daerah penurunan massa yang ketiga, yaitu dari 278 °C sampai pada temperatur 454 °C dan stabil hingga 700 °C menunjukkan dekomposisi total HKUST-1 membentuk senyawa karbon dan senyawa oksida berupa CuO atau Cu_2O ([Shen *et al.*, 2020](#)).

Karakterisasi HKUST-1 dengan Nitrogen Sorption Isotherm

Hasil analisa *nitrogen sorption isotherm* pada HKUST-1 yang ditunjukkan dalam **Gambar 8** memiliki kemiripan pada tipe grafik isothermal adsorpsi pada grafik tipe I, di mana material pada tipe ini termasuk pada tipe isotherm adsorpsi Langmuir.



Gambar 8. Kurva nitrogen sorption isotherm HKUST-1 hasil sintesis.

Pada material tipe ini memungkinkan situs pori pada material tersebut tidak menyerap lebih dari satu spesies adsorbat saja pada suatu waktu. Hasil analisis porositas menunjukkan bahwa ukuran pori pada HKUST-1 yang disintesis dengan metode solvo-hidrotermal memiliki rata-rata ukuran diameter pori $1,2 \pm 0,1$ Å, sedangkan ukuran pori HKUST-1 yang disintesis dengan metode elektrokimia memiliki rata-rata ukuran diameter pori $1,17 \pm 0,1$ Å. Rata-rata ukuran diameter pori pada kedua metode sintesis memiliki nilai di bawah 2 Å yang mengindikasikan keduanya termasuk dalam kategori mikropori sesuai aturan IUPAC (Yu *et al.*, 2017). Analisa dengan metode BET (Brunauer Emmett Teller theory) pada HKUST-1 dilakukan untuk mengetahui luas permukaan pori. Luas permukaan BET HKUST-1 yang disintesis secara solvotermal mencapai 636 m²/g, dua kali lipat dibanding HKUST-1 yang disintesis secara elektrokimia seperti yang ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Perhitungan Luas Permukaan HKUST-1 dengan SAA.

Metode Sintesis	BET Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)
Elektrokimia	324	0,19
Solvo-hidrotermal	636	0,35

HKUST-1 hasil sintesis dari metode solvo-hidrotermal memiliki luas permukaan sebanding dengan dilaporkan oleh Schlichte *et al.* (2004) serta Chui *et al.* (1999), sedangkan HKUST-1 pada metode elektrokimia luas permukaan menunjukkan kemiripan pada penelitian yang dilaporkan oleh Lestari *et al.* (2016b). Perbedaan luas permukaan ini dimungkinkan karena adanya aglomerasi dan cacat kristal HKUST-1 hasil sintesis dari metode elektrokimia sehingga menyebabkan menurunnya luas permukaan kristal HKUST-1.

Uji Katalitik HKUST-1 pada Reaksi Esterifikasi Asam Palmitat dengan Etanol

HKUST-1 yang telah disintesis kemudian digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam palmitat dengan etanol. Asam palmitat dijadikan senyawa model dalam reaksi esterifikasi biodiesel. Hal ini dikarenakan pada asam palmitat merupakan kandungan lemak nabati yang paling banyak dan mudah diperoleh pada minyak kelapa sawit. Filtrat dari hasil reaksi esterifikasi dengan metode refluks kemudian dilakukan uji dengan GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectroscopy).

Hasil uji katalitik dengan GC-MS ditampilkan pada Tabel 4. Reaksi esterifikasi tanpa katalis menghasilkan rendemen sebesar 29,99%, sedangkan dengan penambahan HKUST-1 hasil sintesis secara elektrokimia sebagai katalis menghasilkan rendemen 43,301% dan dengan penambahan HKUST-1 hasil sintesis metode solvo-hidrotermal menghasilkan rendemen 41,70%. Hasil ini apabila dibandingkan dengan penelitian Mutlu and Yilmaz (2016) yang menggunakan katalis Zr-SBA15-08 0,535% (w/w) memiliki rendemen yang relatif rendah. Sementara itu, hasil rendemen penelitian ini dibandingkan dengan penelitian Liu *et al.* (2020) dan Larasati *et al.* (2016) hasil

rendemennya pun relatif rendah. Hal ini disebabkan karena perbedaan jenis katalis, jumlah persen katalis, serta lama reaksi pada proses esterifikasi.

Tabel 4. Hasil uji katalitik HKUST-1 terhadap reaksi esterifikasi asam palmitat.

Katalis	Persen katalis (% wt%)	Lama reaksi (menit)	Konversi (%)	Referensi
Tanpa Katalis	0	120	29,99	Penelitian ini
HKUS-1 Elektrokimia	0,6	120	43,301	Penelitian ini
HKUST-1 Solvo-hidrotermal	0,6	120	41,70	Penelitian ini
Zr-SBA15-08	0,535	360	63,1	Mutlu <i>and</i> Yilmaz (2016)
UiO-66	0,55	120	64,1	Liu <i>et al.</i> (2020b)
Zr ⁴⁺ -BTC	0,6	120	69,20	Larasati <i>et al.</i> (2016)

Hasil konversi dalam reaksi esterifikasi ini relatif tinggi jika dibandingkan dengan hasil tanpa adanya katalis. Hal ini menunjukkan bahwa HKUST-1 mampu bertindak sebagai katalis dan meningkatkan konversi produk esterifikasi pada asam palmitat dengan etanol. Konversi produk dengan adanya katalis HKUST-1 hasil dari metode elektrokimia sedikit lebih tinggi dibandingkan metode solvo-hidrotermal dimungkinkan karena ukuran partikel katalis yang lebih rendah dan adanya cacat yang dihasilkan akan lebih mengaktifkan sisi aktif katalis.

KESIMPULAN DAN SARAN

HKUST-1 telah berhasil disintesis dengan metode solvo-hidrotermal dan metode elektrokimia. Kemurnian dan rendemen HKUST-1 yang dihasilkan dari metode solvo-hidrotermal lebih tinggi dibandingkan dengan metode elektrokimia berdasarkan data XRD dan hasil *refinement*. Morfologi HKUST-1 yang dihasilkan dari metode solvo-hidrotermal memiliki bentuk kristal oktahedral lebih sempurna. Stabilitas termal HKUST-1 mencapai suhu 300 °C and termasuk dalam kategori material mikropori berdasarkan data serapan *nitrogen sorption isotherm*. HKUST-1 yang disintesis dengan metode elektrokimia memiliki aktivitas katalitik yang lebih tinggi pada reaksi esterifikasi asam palmitat dengan etanol dengan persen konversi mencapai 43,301%. Sebagai tindak lanjut penelitian ini, variasi metode sintesis MOF berbasis ion logam zirkonium (IV), kromium (III), kobalt (II), dan lain-lain yang berpotensi dalam beberapa konversi senyawa organik bisa dilakukan. Selain itu, variasi persen penambahan katalis, waktu reaksi, konsentrasi substrat dan suhu berpengaruh signifikan dalam meningkatkan persen konversi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi (RISTEK-DIKTI) atas dana penelitian yang telah diberikan melalui skema Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) tahun 2016 nomor *project* 353 /UN27.21/PN/2016.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdelmigeed, M.O., Al-Sakkari, E.G., Hefney, M.S., Ismail, F.M., Abdelghany, A., Ahmed, T.S. and Ismail, I.M., 2021. Magnetized ZIF-8 impregnated with sodium hydroxide as a heterogeneous catalyst for high-quality biodiesel production. *Renewable Energy*, 165, 405-419. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.018>.
- Adhani, L., Aziz, I., Nurbayti, S., and Oktaviana, C.O., 2016. Pembuatan Biodiesel Dengan Cara Adsorpsi dan Transesterifikasi dari Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Penelitian dan Pengembangan Ilmu Kimia*, 2(1),71–80. <https://dx.doi.org/10.15408/jkv.v2i1.3107>.
- Carmo Jr, A.C., de Souza, L.K., da Costa, C.E., Longo, E., Zamian, J.R. and da Rocha Filho, G.N., 2009. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*, 88(3), 461-468. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.007>.
- Chiericatti, C., Basilico, J. C., Basilico, M. L. Z., and Zamaro., 2012. Novel Application of HKUST-1 Metal-Organic Frameworks As Antifungal: Biological Test and Physicochemical Characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 162, 60–63. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.012>.

- Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G., and Williams, I. D., 1999. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, 283, 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- Cui, M., Kang, L., Shi, M., Xie, L., Wang, X., Zhao, Z., Yun, S., and Liang, W., 2017. Explore the Influence of Agglomeration on Electrochemical Performance of an Amorphous MnO_2/C Composite by Controlling Drying Process. *Applied Surface Science*, 416, 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.141>.
- Dewi, S. K., dan Ediati, R., 2016. Sintesis HKUST-1 (Cu-BTC) secara Solvothermal dengan Penambahan Surfaktan Cetil Trimetilammonium Bromida dan Modulator Asam Asetat. *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, 5, 2337–3520. <http://dx.doi.org/10.12962/j23373520.v5i1.15836>.
- Dey, S., Reang, N. M., Das, P. K., and Deb, M., 2021. A Comprehensive Study on Prospects of Economy, Environment, and Efficiency of Palm Oil Biodiesel as a Renewable Fuel. *Journal of Cleaner Production*, 286, 124981. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124981>.
- Gautam, S., Singhal, J., Lee, H.K., and Chae, K.H., 2022. Drug Delivery of Paracetamol by Metal-Organic Frameworks (HKUST-1): Improvised Synthesis and Investigations. *Materials Today Chemistry*, 23, 100647. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100647>.
- Goyal, P., Paruthi, A., Menon, D., Behara, R., Jaiswal, A., Keerthy, V., Kumar, A., Krishnan, V., and Misra, S.K., 2022. Fe Doped Bimetallic HKUST-1 MOF with Enhanced Water Stability for Trapping Pb (II) with High Adsorption Capacity. *Chemical Engineering Journal*, 430, 133088. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133088>.
- Hasan, Z., Jun, J.W. and Jhung, S.H., 2015. Sulfonic acid-functionalized MIL-101 (Cr): An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol. *Chemical Engineering Journal*, 278, 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.025>.
- Hanif, Q.A., Nugraha, R. E., and Lestari, W. W., 2018. Kajian *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) sebagai Material Baru Pengantar Obat. *Alchemy Jurnal Penelitian Kimia*, 14, 16–36. <https://doi.org/10.20961/alchemy.14.1.8218.16-36>.
- Hartmann, M., Kunz, S., Himsl, D., and Tangemann, O., 2008. Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$. *Langmuir*, 24, 8634–8642. <https://doi.org/10.1021/la8008656>.
- Joaristi, A. M., Juan-Alchaniz, J., Serra-Crespo, P., Kapteijn, F., and Gascon, J., 2012. Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Al^{3+} Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth and Design*, 12, 3489–3498. <https://doi.org/10.1021/cg300552w>.
- Kumar, R. S., Kumar, S. S., and Kulandainathan, M. A., 2013. Efficient Electrosynthesis of Highly Active $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ -MOF and its Catalytic Application to Chemical Reduction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.028>.
- Larasati, I., Winarni, D., Putri, F.R., Hanif, Q.A. and Lestari, W.W., 2017, July. Synthesis of Metal-Organic Frameworks Based on Zr^{4+} and Benzene 1, 3, 5-Tricarboxylate Linker as Heterogeneous Catalyst in the Esterification Reaction of Palmitic Acid. *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 214, 012006. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/214/1/012006>.
- Lestari, W.W., Adreane, M., Purnawan, C., Fansuri, H., Widiastuti, N., and Rahardjo, S.B., 2016a, Solvothermal and Electrochemical Synthetic Method of HKUST-1 and its Methane Storage Capacity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 107(1), 012030. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012030>.
- Lestari, W. W., Lonneck, P., Streit, H. C., Schleife, F., Wickleder, C., and Hey, H.E., 2014, A Chiral Two-Dimensional Coordination Polymer Based on Cu And (S)-4,4'-Bis(4-carboxyphenyl)-2,2'-bis(diphenylphosphinoyl)-1,1'-binaphthyl: Synthesis, Structure, and Magnetic and Optical Properties. *Inorganica Chimica Acta*, 421, 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.06.006>.
- Lestari, W. W., R. E. Nugraha, I. D. Winarni, M. Adreane, and F. Rahmawati., 2016b, Optimization On Electrochemical Synthesis Of HKUST-1 As Candidate Catalytic Material For Green Diesel Production. *AIP Conference Proceedings*, 1725. <https://doi.org/10.1063/1.4945492>.
- Lin, K. S., Adhikari, A. K., Ku, C. N., Chiang, C. L dan Kuo, H., 2012, Synthesis and Characterization of Porous HKUST-1 Metal-Organic Frameworks for Hydrogen Storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 13865-13871. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.04.105>.
- Liu, F., Ma, X., Li, H., Wang, Y., Cui, P., Guo, M., Yaxin, H., Lu, W., Zhou, S. and Yu, M., 2020a, Dilute sulfonic acid post functionalized metal organic framework as a heterogeneous acid catalyst for esterification to produce biodiesel. *Fuel*, 266, 117149. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117149>.

- Liu, W., Wang, F., Meng, P. and Zang, S.Q., 2020b. Sulfonic Acids Supported on UiO-66 as Heterogeneous Catalysts for the Esterification of Fatty Acids for Biodiesel Production. *Catalysts*, 10, 1271. <https://doi.org/10.3390/catal10111271>.
- Ma, X., Liu, F., Helian, Y., Li, C., Wu, Z., Li, H., Chu, H., Wang, Y., Wang, Y., Lu, W., Guo, M., Yu, M., and Zhou, S., 2021, Current Application of MOFs Based Heterogeneous Catalysts in Catalyzing Transesterification/Esterification for Biodiesel Production: A Review. *Energy Conversion and Management*, 229, 113760. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113760>.
- Maiti, S., Pramanik, A., Manju, U., and Mahanty, S., 2016, Cu₃(1,3,5-Benzenetricarboxylate)₂ Metal-Organic Framework: A Promising Anode Material for Lithium-Ion Battery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.011>.
- Morales, E.M.C., Méndez-Rojas, M.A., Torres-Martínez, L.M., Garay-Rodríguez, L.F., López, I., Uflyand, I.E., and Kharisov, B.I., 2021, Ultrafast Synthesis of HKUST-1 Nanoparticles by Solvothermal Method: Properties and Possible Applications. *Polyhedron*, 210, 115517. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115517>.
- Mutlu, V.N. and Yilmaz, S., 2016. Esterification of Cetyl Alcohol with Palmitic Acid Over WO₃/Zr-SBA-15 and Zr-SBA-15 Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 522, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.010>.
- Qu, T., Niu, S., Zhang, X., Han, K., and Lu, C., 2021, Preparation of Calcium Modified Zn-Ce/Al₂O₃ Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production Through Transesterification of Palm Oil with Methanol Optimized by Response Surface Methodology. *Fuel*, 284, 118986. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118986>.
- Schlichte, K., Kratzke, T. and Kaskel, S., 2004. Improved Synthesis, Thermal Stability, and Catalytic Properties of the Metal-Organic Framework Compound [Cu₃(BTC)₂]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.027>.
- Serna, S. L., Tolentino, M. A. O., Nunez, M. L. L., Cruz, A. S., Vargaz, A. G., Sierra, R. C., Beltran, H. I., and Flores, J., 2012. Electrochemical Behavior of [Cu₃(BTC)₂] Metal Organic Framework: The Effect of the Method of Synthesis. *Journal of Alloys and Compound*, 540, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.030>.
- Shen, T., Liu, T., Mo, H., Yuan, Z., Cui, F., Jin, Y. and Chen, X., 2020. Cu-Based Metal-Organic Framework HKUST-1 as Effective Catalyst for Highly Sensitive Determination of Ascorbic Acid. *RSC Advances*, 10, 22881–22890. <https://doi.org/10.1039/D0RA01260B>.
- Stawowy, M., Jagodka, P., Matus, K., Samojeden, B., Albero, J. S., Trawczynski, J., and Lamacz, A., 2020. HKUST-1-Supported Cerium Catalysts for CO Oxidation. *Catalyst*, 10, 108. <https://doi.org/10.3390/catal10010108>.
- Wu, L., Li, Y., Fu, Z. and Su, B.L., 2020. Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage. *National science review*, 7(11), 1667–1701. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa183>.
- Yu, S., Bo, J., Fengli, L., and Jiegang, L., 2017. Structure and Fractal Characteristic of Micro-and Meso-Pores in Low, Middle-Rank Tectonic Deformed Coals by CO₂ and N₂ Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 253, 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.009>.
- Zahan, K.A., and Kano, M., 2018. Biodiesel Production from Palm Oil, Its by-Products, and Mill Effluent: A Review. *Energies*, 11(8), 2132. <https://doi.org/10.3390/en11082132>.
- Zhao, D., Wan, X., Song, H., Hao, L., Su, Y. and Lv, Y., 2014. Metal-organic frameworks (MOFs) combined with ZnO quantum dots as a fluorescent sensing platform for phosphate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 197, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.070>.
- Zhao, Y., Song, Z., Li, X., Sun, Q., Cheng, N., Lawes, S., and Sun, X., 2016. Metal Organic Frameworks for Energy Storage and Conversion. *Energy Storage Materials*, 2, 35–62. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.11.005>.