

Pengestrakan Lignin daripada Kulit Sagu menggunakan Pelarut Eutektik Berasid (Extraction of Lignin from Sago Bark Using Acidic Deep Eutectic Solvents)

Izzah Natasya Sarman^a, Shuhaida Harun^{a,b}, Nur Syahirah Ahmad Sobri^a, Nur Atiqah Mohamad Aziz^{a,c*},
 Muhammad Zulhaziman Mat Salleh^{a,b} & Azmi Fadziyana Mansor^a

^aJabatan Kejuruteraan Kimia dan Proses, Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina,
 Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia

^bPusat Penyelidikan Teknologi Proses Mapan (CESPRO), Jabatan Kejuruteraan Kimia dan Proses,
 Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia

^cBahan Pintar dan Inovasi Produk Mapan (SMatSPIn), Jabatan Kejuruteraan Kimia dan Proses,
 Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia

*Corresponding author: atiqah.aziz@ukm.edu.my

Received 5 June 2025, Received in revised form 4 September 2025
 Accepted 4 October 2025, Available online 30 November 2025

ABSTRAK

Sarawak merupakan pengeluar terbesar sagu di dunia selepas Indonesia, dengan anggaran 32, 250 tan sisa setiap tahun termasuk kulit batang sagu. Kulit batang sagu yang terdiri daripada komponen selulosa, hemiselulosa, dan lignin berpotensi sebagai komponen polimer semula jadi di dalam industri kimia, pembuatan, perubatan dan lain-lain. Namun, sebahagian besar usaha hanya tertumpu kepada penggunaan selulosa dan hemiselulosa sahaja sedangkan penggunaan lignin kurang dimanfaatkan sepenuhnya. Kaedah pengekstrakan lignin konvensional seperti kaedah Kraf yang digunakan secara meluas di industri tidak dapat menghasilkan komponen lignin yang tulen tanpa bendasing. Justeru, kajian ini dijalankan bagi menjadikan lignin sebagai produk tambah nilai yang baharu melalui pengekstrakan lignin menggunakan pelarut eutektik berasid (ADES). ADES merupakan pelarut mesra alam yang tidak toksik, boleh dikitar semula dan hanya bersifat selektif terhadap lignin sahaja. Sepuluh jenis ADES bagi menentukan pelarut yang berkesan di dalam pengekstrakan lignin dengan ketulenan tertinggi menggunakan perisian COSMO-RS telah diuji dan nilai pekali keaktifan, profil sigma, potensi sigma, dan entalpi berlebihan yang diperoleh menunjukkan ChCl-Asetat, ChCl-Format, dan ChCl-Oksalat merupakan 3 pelarut yang berpotensi di dalam pengekstrakan lignin. Pada keadaan optimum, hasil ekstrak lignin yang diperoleh adalah selari dengan keputusan COSMO-RS di mana ChCl-Asetat mempunyai hasil tertinggi iaitu 82.29%, diikuti dengan ChCl-Format, 73.85% dan ChCl-Oksalat 22.58%. Pencirian sifat kimia lignin terekstrak mendapati terdapat kumpulan hidroksil fenolik yang berfungsi sebagai sumber antioksidan pada lignin tersebut. Oleh itu, pengekstrakan lignin menggunakan ADES disifatkan mampu diguna pakai untuk penghasilan lignin sebagai produk tambah nilai bagi sumber antioksidan menggantikan pengekstrakan lignin secara konvensional sekaligus mengurangkan lambakan kulit batang sagu.

Kata kunci: Penukaran biojisim; kulit batang sagu; pengekstrakan lignin; pelarut eutektik mendalam; COSMO-RS

ABSTRACT

Sarawak is the largest producer of sago in the world after Indonesia, with an estimated 32,250 tons of waste produced annually, including sago bark. Sago bark, which consists of cellulose, hemicellulose, and lignin components, can potentially serve as a natural polymer component in the chemical, manufacturing, medicine industry, etc. However, most efforts have focused solely on using cellulose and hemicellulose, while the utilization of lignin has not been fully explored. Furthermore, conventional lignin extraction methods, such as the Kraft process, are widely used in the industry, but they cannot produce pure lignin without impurities. Therefore, this study aims to transform lignin into a new value-added product by extracting it using acidic deep eutectic solvents (ADES).

ADES are environmentally friendly solvents that are non-toxic, recyclable, and selective only for lignin. Ten types of ADES were screened to determine the most effective solvent for extracting lignin using COSMO-RS software. The generated activity coefficient values, sigma profile, sigma potential, and excess enthalpy demonstrated that ChCl-Acetate, ChCl-Formate, and ChCl-Oxalate were the three potential solvents for lignin extraction. The lignin extraction results obtained are consistent with the COSMO-RS findings, where ChCl-Acetate had the highest yield at 82.29%, followed by ChCl-Formate at 73.85% and ChCl-Oxalate at 22.58%. The chemical properties of the extracted lignin display that there were antioxidant sources from phenolic hydroxyl groups in the extracted lignin. Therefore, lignin extraction using ADES is deemed capable of extracting lignin as a value-added product for antioxidant sources, replacing the conventional lignin extraction method, despite reducing the surplus of sago bark.

Keywords: Biomass conversion; sago palm bark; lignin extraction; acidic deep eutectic solvent; COSMO-RS

PENGENALAN

Biojisim berlignoselulosa seperti kulit batang sago masih kurang dimanfaatkan. Sehingga kini, masih tiada teknologi khusus yang dibangunkan untuk menggunakannya secara menyeluruh kerana kerumitan komponen lignoselulosa yang menghalang penggunaannya secara optimum. Saiz pasaran global lignin direkodkan bernilai USD 1.08 bilion pada tahun 2023 dan diunjur meningkat kepada USD 1.47 bilion menjelang tahun 2030, dengan kadar pertumbuhan tahunan terkumpul (CAGR) sebanyak 4.5% bagi tempoh 2024 hingga 2030. Peningkatan permintaan lignin tersebut adalah dalam makanan ternakan dan produk semula jadi. Di Malaysia, sebahagian besar tanaman sago berada di kawasan tanah gambut di Mukah, Sarawak yang meliputi kawasan seluas 67,957 hektar (Sulaiman et al. 2021), dengan anggaran 0.75 tan sisa kulit batang sago dihasilkan bagi setiap tan pemprosesan tepung sago (Rasyid et al. 2020). Tambahan pula, sifat asidik kulit batang sago boleh menyebabkan pengakisan, menjadikan kurang 15% sisa digunakan sebagai bahan bakar untuk penjanaan elektrik di kilang pemprosesan sago, manakala selebihnya dibiarkan mereput secara semula jadi yang memakan masa panjang dan menghasilkan bau yang tidak menyenangkan (Amin et al. 2019).

Sehubungan itu, satu inisiatif boleh dilaksanakan untuk menukarkan biojisim lignoselulosa ini kepada produk tambah nilai baharu, khususnya dengan pertimbangan kehadiran lignin dalam komponen lignoselulosa. Lignin yang merupakan biopolymer aromatik semula jadi dengan sifat antioksidan serta keupayaan menyerap ultraungu (UV) yang tinggi apabila beserta kehadiran kumpulan fenolik, hidroksil alifatik dan metoksi dalam rantai molekulnya (Wang et al. 2023). Kaedah pengestrakan konvensional seperti mempulpa kraf menggunakan tenaga yang tinggi, menghasilkan banyak sisa toksik termasuk sulfur, dan mendegradasi lignin (Zuin, 2023). Maka, kaedah sedia ada itu gagal mengestrak lignin

tulen dengan kadar yang tinggi, dan boleh ditambahbaik dengan menggunakan pelarut mesra alam seperti pelarut eutektik berasid (ADES) (Fernandes et al. 2024; Ippolito et al. 2025).

ADES mempunyai ciri unik termasuk keupayaan membentuk ikatan hidrogen, berikutan jujuk penerima ikatan hidrogen (HBA) dan penderma ikatan hidrogen (HBD) (Yang et al. 2024). Selain itu, ADES juga bersifat tidak mudah meruap, tidak mudah terbakar, kurang toksik, mudah disintesis, menjimatkan kos, dan boleh dikitar semula (Cichowska-Kopczyńska et al. 2023). Perisian COSMO-RS pula boleh digunakan sebagai medium penyaringan ADES dalam memilih pelarut terbaik berdasarkan keputusan pengestrakan lignin melalui model termodinamik yang boleh menjana keputusan dalam masa yang singkat (Villarroel et al. 2022).

Kajian ini dijangka dapat mengurangkan pembuangan sisa batang sago secara berlebihan dan menggantikan kaedah pengestrakan lignin konvensional dengan menggunakan ADES, sejajar dengan Matlamat Pembangunan Lestari (SDG) 12, iaitu Penggunaan dan Pengeluaran Bertanggungjawab. Di samping itu, kajian ini turut menyokong SDG 14, Kehidupan di Bawah Air dengan mengelakkan pembuangan sisa sago ke dalam sungai yang boleh mengancam ekosistem akuatik. Inisiatif ini dapat mengurangkan pencemaran sungai dan membantu memelihara dan memulihara ekosistem sungai di Sarawak.

Terdapat tiga objektif utama dalam kajian ini termasuklah menyaring sepuluh kombinasi kolin klorida (ChCl) dengan asid karboksilik menggunakan perisian COSMO-RS bagi menilai pekali keaktifan, profil sigma, potensi sigma dan entalpi berlebihan. Seterusnya, tiga kombinasi ADES terbaik dikenalpasti dan diuji melalui ujikaji. Seterusnya, pencirian lignin terekstrak dijalankan bagi memerhatikan kesan pengestrakan lignin menggunakan ADES yang berbeza, serta mengenalpasti komposisi kimia yang berfungsi dalam aplikasi antioksidan dari ekstrak tersebut.

METODOLOGI

SARINGAN ADES MENGGUNAKAN COSMO-RS

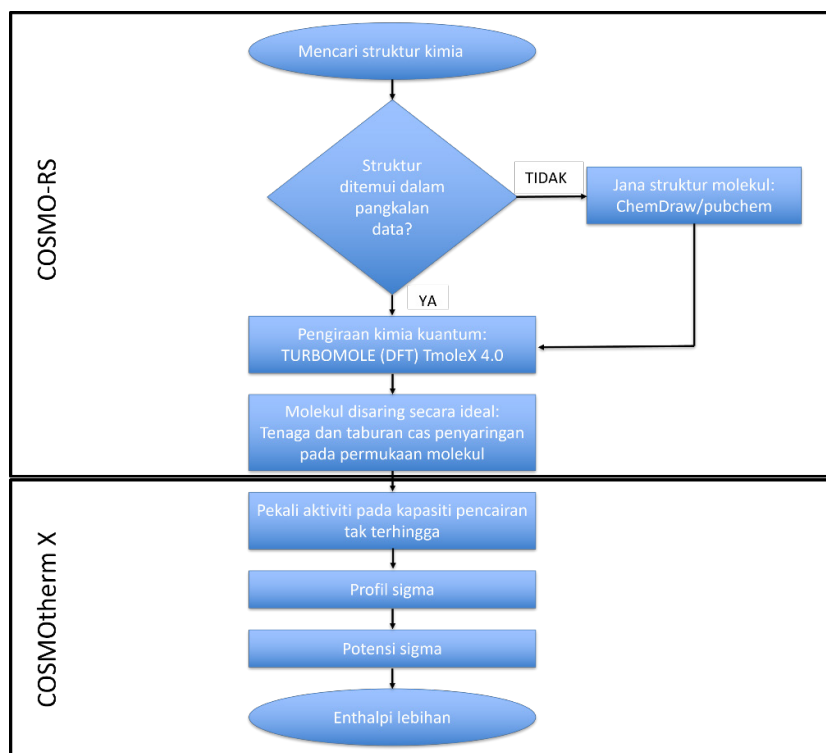
BAHAN-BAHAN

Kulit sagu diperoleh dari sebuah kilang di sagu di Sarawak, dan dipotong kecil berukuran 1–3 cm panjang. Potongan tersebut dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu 85°C bagi menurunkan kandungan kelembapan sehingga <10% (Wang et al. 2023) sebelum dikisar menjadi serbuk, sekitar 0.12 μm dengan menggunakan pengisar mikro. Kolin klorida (ChCl), asid formik (CH_2O_2), asid asetik (CH_3COOH), oksalik asid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), dan karboksilik asid (R-COOH) diperolehi dari Sigma, Malaysia.

REKA BENTUK EKSPERIMEN DAN PROSEDUR

ChCl dicampurkan dengan CH_2O_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, dan CH_3COOH dengan nisbah molar 1:2, 1:2 dan 1:1, masing-masing. Kombinasi asid karboksilik dipilih berdasarkan saringan ADES yang terbaik melalui perisian COSMO-RS. Larutan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam bikar dan dikacau berterusan sambil dipanaskan pada suhu antara 80 ke 90°C pada kelajuan 300 rpm menggunakan plat pemanas selama 1 jam atau sehingga sebatian yang homogen terbentuk (Varilla-Mazaba et al. 2022).

Terdapat dua prosedur piawai yang terlibat bagi saringan ADES menggunakan perisian COSMO-RS. Prosedur pertama melibatkan pengiraan kuantum kimia seperti interaksi antara perempatan kumpulan garam ammonium (kolin klorida) dan asid karboksilik (asid asetik, asid oksalik, dan asid malonik dsb.), dilakukan melalui sub-perisian COSMO-RS, Turbomole (DFT) TmoleX 4.0. Pada peringkat awal ini, struktur 3-dimensi (3-D) molekul dibentuk bagi mencapai geometri molekul optimum pada keadaan asas di mana set asas valens terkutub tiga-zeta, valens tiga-zeta terkutub (TZVP), dan fungsi Becke-Perdew (BP) digunakan untuk mengira tenaga daya tarikan molekul serta geometri optimum bagi setiap molekul gabungan. Fail 'COSMO' dihasilkan dan dimasukkan ke pangkalan data COSMO, berikutan dari pengiraan COSMO. Data ini akan digunakan bagi pengiraan interaksi molekul dalam statistik termodinamik seperti ikatan hidrogen dan elektrostatik. Dalam kajian ini juga, paket perisian COSMOtherm X telah digunakan bagi saringan gabungan kation oksigen dan anion selepas pengoptimuman, fail tersebut kemudiannya diimport ke dalam pangkalan data bagi mendapatkan keputusan profil sigma, potensi sigma, pekali keaktifan, dan lebih entalpi. Carta alir bagi saringan ADES ditunjukkan seperti dalam Rajah 1 di bawah.



RAJAH 1. Carta alir bagi saringan ADES menggunakan COSMO-RS

PENGESAHAN 3 ADES YANG BERPOTENSI

Tiga ADES yang terbaik dan berpotensi disaring menggunakan COSMO-RS kemudian disahkan melalui eksperimen dengan proses parameter seperti yang telah dilaporkan dalam kajian yang lepas, iaitu nisbah 1:10 bagi ADES kepada serbuk kulit sago. 80 ml ADES dimasukkan ke dalam bikar berisipadu 100 ml dan 8.0 ± 0.01 g kulit sago berbentuk serbuk. Bikar tersebut direndam dalam rendaman air pada suhu 80°C selama 8 jam. Kemudian,

campuran ditapis bagi mengasingkan antara bahagian pepejal dan cecair menggunakan kain penapis. Bahagian pepejal dibilas dengan menggunakan 95% etanol sehingga air bilasan menjadi jernih. Air bilasan daripada bahagian pepejal dicampurkan dengan hasil turasan dan ditambah dengan air ultra-tulen dengan nisbah 1:2 (v/v) etanol/air ultra-tulen. Larutan cecair pula dibilas bagi menghilangkan bendasing dan dikeringkan pada suhu 70°C selama 24 jam. Prosedur tersebut ditunjukkan seperti dalam Rajah 2.



RAJAH 2. Prosedur pengestrakan lignin menggunakan ADES

PENCIRIAN LIGNIN

Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR) adalah instrumen analitikal yang diguna pakai bagi mengenalpasti identiti organik dan bukan organik bahan dengan mengukur penyerapan radiasi inframerah bagi sampel pada panjang gelombang yang tertentu. Instrument FTIR (Thermo/Nicolet 6700, US) digunakan bagi menentukan struktur dan komponen bagi ekstrak lignin yang menggunakan ADES berbeza, sago yang belum diproses, dan lignin komersial pada julat $450\text{--}4500\ \text{cm}^{-1}$. Selain itu, penyerapan UV oleh lignin dianalisa menggunakan Spektrofotometer UV-Vis (Perkin Elmer/Lambda 950) bagi menilai ciri-ciri penyerapan UV bagi lignin pada panjang gelombang sekitar $200\text{--}850\ \text{nm}$ (Wang et al. 2023).

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

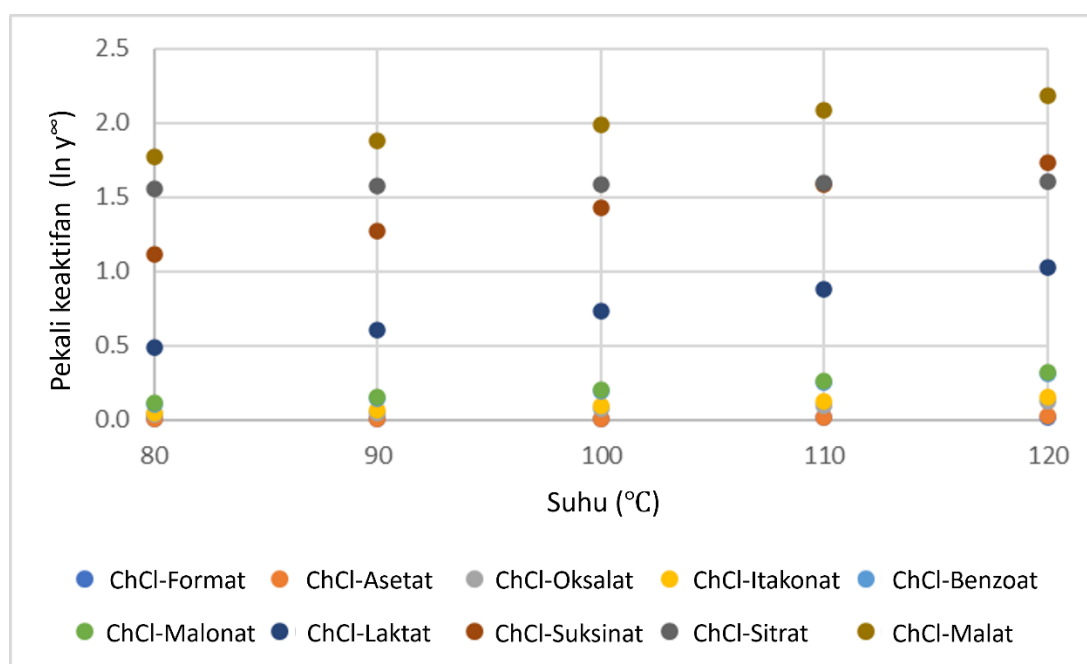
PEKALI KEAKTIFAN

Pekali keaktifan pada pencairan tak terhingga ($\ln y^\infty$) dijalankan bagi menentukan potensi keupayaan ADES sebagai pelarut pengestrakan lignin yang terdiri daripada 10 jenis dan ditentukan pada julat suhu yang berbeza ($80, 90, 100, 110, 120^\circ\text{C}$). Berdasarkan Rajah 3, graf menunjukkan $\ln y^\infty$ berkadar terus dengan suhu, di mana semakin rendah nilai $\ln y^\infty$, semakin tinggi hubungan afiniti antara zat terlarut dengan pelarut (Goltz et al. 2023). Hal ini disebabkan oleh kemungkinan interaksi $\pi\text{-}\pi$ antara anion pelarut dan cincin aromatik dalam kation zat terlarut (Królikowski et al. 2021). Data keseluruhan $\ln y^\infty$ yang

rendah dari Rajah 3 membuktikan bahawa wujud interaksi yang kuat antara molekul lignin dengan ADES, yang seterusnya meningkatkan keberkesanan pelarut tersebut dalam pengestrakan. Hal ini adalah kerana nilai $\ln y^\infty$ yang rendah menunjukkan afiniti yang lebih besar, sekali gus menandakan keupayaan pelarut untuk melarutkan lignin dengan lebih efisien. Oleh itu, ADES yang mencatatkan nilai $\ln y^\infty$ paling rendah (ChCl-Format), boleh dianggap sebagai pelarut yang paling berkesan bagi pengestrakan lignin. ChCl-Malat, yang mempunyai nilai $\ln y^\infty$ tertinggi disebabkan oleh interaksi hubungan afiniti zat terlarut-pelarut yang lemah (Zhao et al. 2021), menyebabkan

sisihan positif yang sangat ketara daripada kelakuan ideal bagi campuran ADES tersebut, dan sebaliknya bagi ADES lain.

Berdasarkan nilai pekali keaktifan pada pencairan tak terhingga $\ln y^\infty$, susunan prestasi ADES yang diperoleh adalah seperti berikut: ChCl-Malat > ChCl-Sitrat > ChCl-Suksinat > ChCl-Laktat > Malonat > ChCl-Benzoat > ChCl-Itakonat > ChCl-Oksalat > ChCl-Asetat > ChCl-Format. Maka, berdasarkan keputusan ini, dapat disimpulkan bahawa tiga ADES yang paling berpotensi untuk pengestrakan lignin adalah ChCl-Format, ChCl-Asetat, dan ChCl-Oksalat.



RAJAH 3. Pekali keaktifan bagi 10 ADES

PROFIL SIGMA

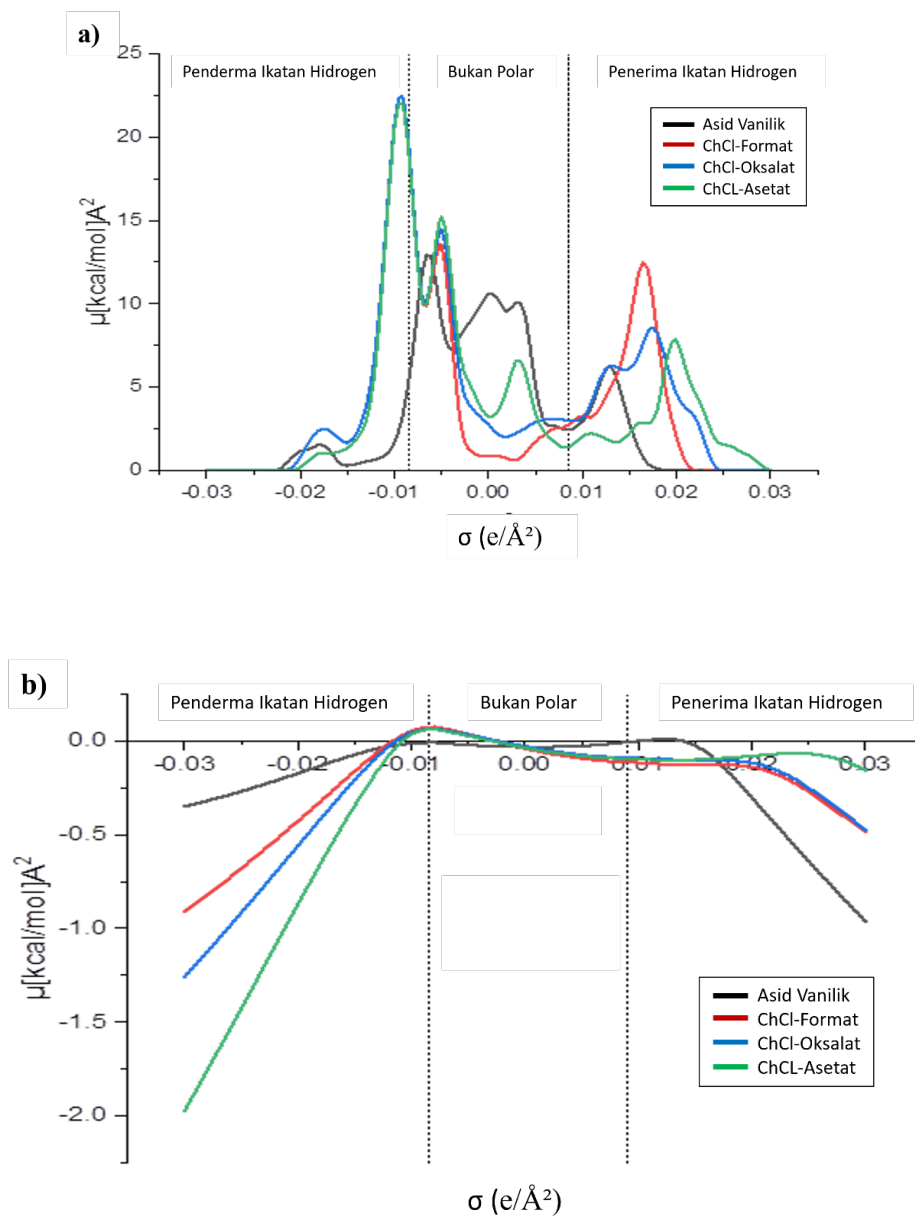
Profil sigma digunakan untuk memerhati taburan cas pada permukaan molekul sebatian dengan menggambarkan pengaruh struktur elektro-negatif dan elektro-positif bagi kation dan anion terhadap keupayaan interaksi serta keberkesanan pengestrakan antara ADES dan sebatian lignin monomeric, iaitu asid vanilik. Ketumpatan cas molekul terdiri daripada tiga kawasan berbeza dengan nilai ambang jejari ikatan hidrogen ($\sigma = \pm 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$) dalam graf yang dinormalisasi. Menurut COSMO-RS, pengelasan bagi setiap kawasan terdiri daripada kawasan penderma ikatan hidrogen (HBD) ($\sigma < -0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$), kawasan tak berkutub ($-0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2 < \sigma < 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$), dan kawasan penerima ikatan hidrogen (HBA) ($\sigma > 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$), di mana molekul dianggap bersifat kutub apabila ketumpatan cas yang disaring melebihi $\pm 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ (Foong et al. 2021).

Rajah 4a menunjukkan profil sigma bagi ADES dan asid vanilik, di mana asid vanilik memaparkan lengkung taburan cas dalam kedua-dua kawasan penderma dan penerima ikatan hidrogen. Maka, pelarut pengestrakan lignin yang berkesan harus mempunyai ciri HBD dan HBA untuk membentuk interaksi yang baik dengan asid vanilik (Lane et al. 2025). Ketiga-tiga ADES menunjukkan lengkung taburan cas dalam kedua-dua kawasan HBD dan HBA, namun lebih cenderung ke arah kawasan HBA disebabkan oleh kekutuban yang kuat dalam kawasan tersebut terutamanya ChCl-Asetat ($0.0291 \text{ e}/\text{\AA}^2$). Hal ini berikutan anion asetat mempunyai kekutuban yang tinggi dan menyumbang kepada keterlarutan lignin yang lebih tinggi berbanding anion format dan oksalat yang bersifat lebih lemah (Diaz et al. 2020; Kondo et al. 2012).

Analysis profil sigma ini mengukuhkan lagi keberkesanan ADES sebagai pelarut dengan menunjukkan kecenderungan tinggi terhadap interaksi ikatan hidrogen.

ADES yang memiliki taburan cas dominan pada kawasan HBD dan HBA berpotensi mewujudkan interaksi yang optimum dengan kumpulan fenolik lignin. Justeru, profil sigma bukan sahaja menerangkan taburan cas permukaan

molekul, malah turut menjadi penunjuk penting terhadap keberkesanan sesuatu pelarut dalam menghasilkan kadar pengestrakan linin yang tinggi.



RAJAH 4. Profil sigma bagi tiga ADES dan asid vanilik dengan nilai (a) positif dan (b) negatif

POTENSI SIGMA

Potensi sigma yang dijana melalui COSMO-RS menggambarkan hubungan afiniti antara pelarut ADES dan asid vanilik. Pengelasan kawasan bagi potensi sigma adalah sama seperti dalam profil sigma, yang terdiri daripada kawasan penderma ikatan hidrogen, kawasan tak berkutub, dan kawasan penerima ikatan hidrogen. Nilai potensi sigma

positif mempamerkan tolakan antara molekul, manakala nilai potensi sigma negative menunjukkan data tarikan yang kuat. Rajah 4b mempamerkan potensi sigma bagi ketiga-tiga jenis ADES dengan asid vanillin, dengan bentuk lengkung yang serupa, bernilai negatif dalam kawasan penderma dan penerima ikatan hidrogen. Hal ini boleh diterjemahkan bahawa pelarut mempunyai tingkah laku tarikan kepada kedua-dua jenis ikatan tersebut. Pemerhatian

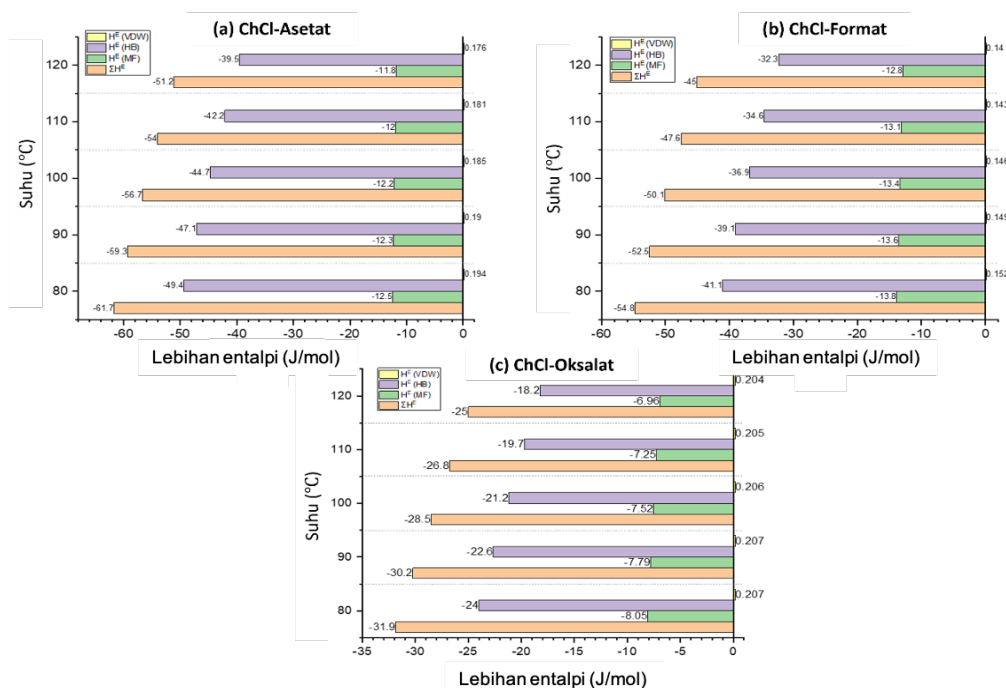
lebih lanjut pula menunjukkan bahawa asid vanilik lebih dominan sebagai penerima ikatan hydrogen disebabkan pertalian afiniti yang lebih tinggi dalam kawasan HBA, yang memerlukan pelarut bertindak sebagai penderma ikatan hydrogen untuk membantu melengkapkan interaksi (Huang et al. 2021). Ketiga-tiga pelarut ADES menunjukkan hubungan afiniti yang tinggi dan dominan sebagai penderma ikatan hydrogen, dalam susunan berikut: ChCl-Asetat (-1.975) > ChCl-Oksalat (-1.259) > ChCl-Format (-0.911). Oleh itu, ChCl-Asetat merupakan pelarut paling sesuai untuk pengestrakan lignin kerana ia mampu menderma ikatan hydrogen dan berinteraksi secara efektif dengan asid vanilik berdasarkan nilai afinitinya yang paling rendah.

ENTALPI LEBIHAN

Entalpi lebihan dijadikan penentu aras dalam meramalkan keterlarutan lignin dalam ADES berdasarkan interaksi antara molekul yang merangkumi ikatan elektrostatik (tak sepadan), ikatan hydrogen dan daya Van der Waals antara lignin dan ADES. Merujuk kepada COSMO-RS, nilai entalpi lebihan bagi setiap campuran boleh ditentukan melalui persamaan berikut:

$$\begin{aligned}\Sigma H^E &= H_{elstat}^E (\text{tak sepadan}) \\ &+ H_{HB}^E (\text{ikatanH}) \\ &+ H_{vdW}^E (\text{vDw})\end{aligned}$$

Di mana ΣH^E ialah jumlah entalpi lebihan campuran, H_{elstat}^E (tak sepadan) adalah entalpi lebihan bagi daya tarikan elektrostatik, H_{HB}^E (ikatanH) ialah entalpi lebihan bagi ikatan hydrogen, dan H_{vdW}^E (vDw) ialah entalpi lebihan bagi daya Van der Waals. Secara teori, semakin negatif nilai entalpi lebihan, semakin kuat kebolehan ADES untuk melarutkan lignin. Rajah 5 di bawah menunjukkan ringkasan entalpi lebihan bagi setiap campuran ADES pada suhu antara 80 hingga 120°C. Didapati bahawa ikatan hydrogen mempunyai nilai negatif paling rendah berbanding interaksi antara molekul yang lain, menunjukkan ia paling dominan dan sangat mempengaruhi keterlarutan lignin dalam ADES. Ketiga-tiga ADES menunjukkan nilai entalpi lebihan yang negatif, yang menandakan tindak balas eksotermik dan daya tarikan yang kuat antara lignin dan ADES (Ge et al. 2024). ChCl-Asetat mempunyai nilai eksotermik tertinggi iaitu -61.7 J/mol pada 80°C, diikuti dengan ChCl-Format (-54.8 J/mol) dan ChCl-Oksalat (-31.9 J/mol). Ini menunjukkan bahawa ChCl-Asetat adalah pelarut paling berpotensi untuk pengestrakan lignin, di mana keputusan entalpi lebihan adalah konsisten dengan potensi sigma, menunjukkan kebolehannya sebagai penderma ikatan hydrogen yang baik.



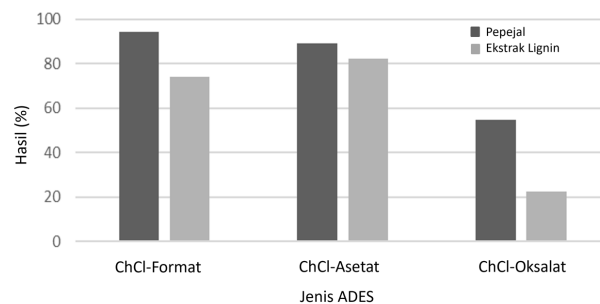
RAJAH 5. Lebihan entalpi bagi (a) ChCl-Asetat, (b) ChCl-Format dan (c) ChCl-Oksalat

PENGESTRAKAN LIGNIN MENGGUNAKAN PELARUT EUTEKTIK BERASID

Berdasarkan keputusan yang diperoleh, didapati bahawa ChCl-Asetat memberikan pengestrakan lignin tertinggi iaitu sebanyak 82.29%, diikuti dengan ChCl-Format sebanyak 73.85%, dan ChCl-Oksalat sebanyak 22.58% seperti dalam Rajah 6. Keputusan ini menunjukkan bahawa gabungan antara asid asetik dan asid format membentuk kumpulan ADES yang terdiri daripada asid monokarboksilik, yang berupaya menghasilkan hasil pengestrakan yang lebih tinggi berbanding asid oksalik yang merupakan asid dikarboksilik (Turk et al. 2020). Walaupun ketiga-tiga ADES ini mempunyai kumpulan berfungsi yang sama iaitu kumpulan $-COOH$, perbezaan prestasi yang diperhatikan dalam kajian ini mungkin berpunca daripada bilangan kumpulan $-COOH$ dalam struktur molekul masing-masing. Tambahan lagi, ChCl-Asetat yang mengandungi kumpulan penderma elektron, dapat meningkatkan ketumpatan electron pada atom oksigen dalam kumpulan asid $-OH$. Keadaan ini dapat mengukuhkan ikatan hidrogen antara hidrogen dengan oksigen serta membentuk asid lemah dengan kekuatan pengionan yang lebih rendah. Maka, pengurangan panjang rantai alifatik akan meningkatkan keupayaan ADES untuk mendermakan proton dalam interaksi antara pelarut dan terlarut (Chen et al. 2017).

Apabila dibandingkan dengan penyelidikan sebelum, Fernandes et al. (2024) mencatatkan hasil lignin yang tinggi $99.63 \pm 1.24\%$ dari pengestrakan menggunakan ternari DES dari asid laktik, asid sitrik dan kolin klorida pada suhu $140^{\circ}C$ selama 2 jam. Hal ini berbeza dengan kajian menggunakan pelarut eutektik berasid binari ini yang dijalankan pada $80^{\circ}C$ selama 8 jam. Prestasi pengestrakan dari sistem ternary menghasilkan lignin yang lebih tinggi kerana terdapat Kesan sinergistik antara komponen-komponen pada keadaan yang optimum. Komponen-komponen tersebut juga terdiri daripada beberapa kumpulan asid karboksilik yang menambahbaik ikatan hidrogen dan interaksi lignin, sekaligus meningkatkan perlarutan lignin dalam ternari DES (Fernandes et al. 2024). Manakala, kulit sagu dalam system ADES hanya terdiri dari asid monokarboksilik tanpa kesan sinergi. Satu lagi kajian oleh Dias et al. (2020) mencatatkan pengestrakan lignin sebanyak 47% menggunakan cecair ionik protik (PIL) yang dijalankan selama 24 jam pada suhu $80^{\circ}C$. Hal ini berlaku kerana PIL mempunyai kumpulan hidroksil tambahan pada anionnya yang meningkatkan ikatan hidrogen dalam pelarut itu sendiri, menyebabkan penurunan interaksi dengan lignin. Ini seterusnya merendahkan kadar kelarutan. Larutan berasaskan air PIL juga menunjukkan bahawa kandungan air bertambah akibat kesan solvasian yang menghalang interaksi antara pelarut dan lignin, berlawanan dengan system ADES yang kurang

terjejas oleh variasi kandungan air.



RAJAH 6. Hasil pengestrakan lignin dan pepejal

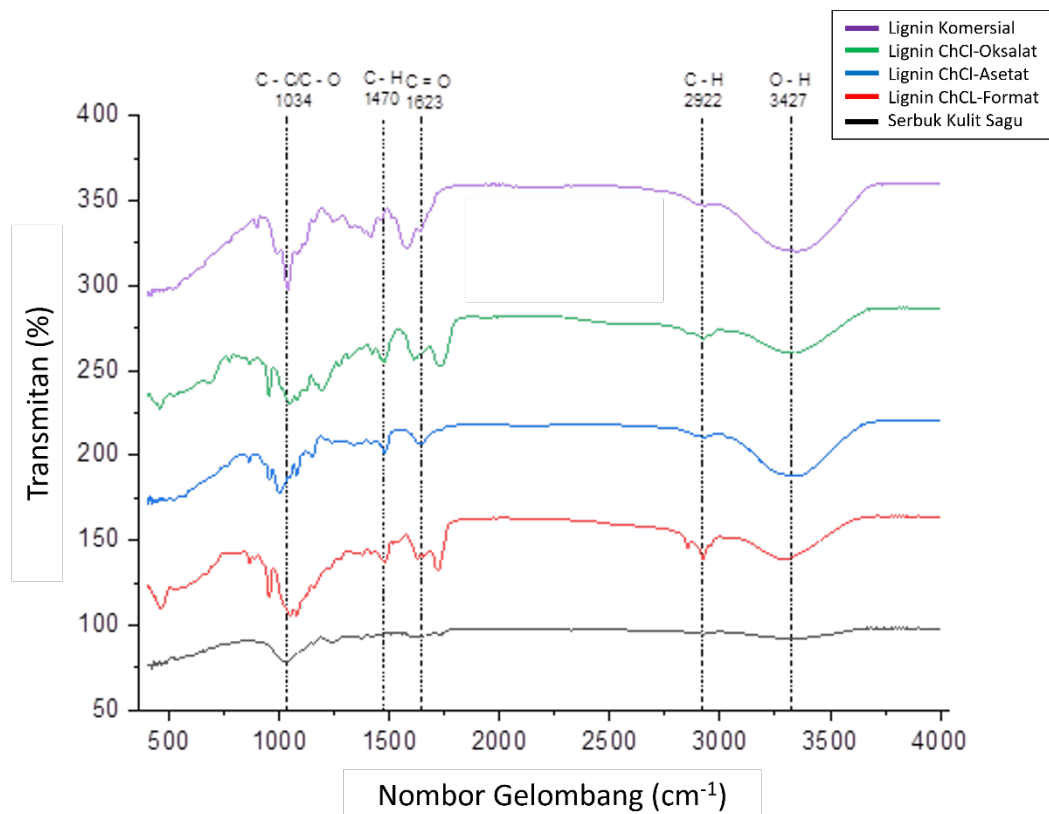
ANALISIS KUMPULAN BERFUNGSI

Pencirian sifat fizikokimia lignin telah dijalankan menggunakan FTIR kerana ia merupakan teknik analisis yang berkos rendah, namun canggih. Melalui FTIR, kumpulan berfungsi dalam struktur lignin dapat dikenal pasti berdasarkan jalur penyerapan inframerah yang sepadan dengan kekuatan getaran. Rajah 7 menunjukkan perbandingan spektrum FTIR antara kulit sagu yang tidak dirawat, lignin yang diestrak menggunakan ChCl-Format, lignin yang diestrak menggunakan ChCl-Asetat, lignin yang diestrak menggunakan ChCl-Oksalat, dan lignin komersial.

Berdasarkan hasil FTIR, didapati bahawa pada jalur 1034 cm^{-1} , terdapat penyerapan yang menunjukkan deformasi aromatik C-H dan C-O dalam alkohol primer kumpulan vanilin, yang ketara bagi ChCl-Format dan lignin komersial. Tambahan pula, deformasi C-H serta asimetri dalam kumpulan $-CH_2$ dan $-CH_3$ dapat dilihat pada jalur antara $1460-1460\text{ cm}^{-1}$, dan ia juga boleh diperhatikan wujud pada sampel ChCl-Format, ChCl-Asetat, dan lignin komersial. Jalur antara $2842-3000\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan regangan C-H dalam kumpulan metil dan metilena, dan ini didapati pada ChCl-Format, ChCl-Asetat, dan ChCl-Oksalat, manakala lignin komersial tidak menunjukkan regangan yang ketara pada julat jalur ini. Regangan O-H dapat dilihat pada jalur 3427 cm^{-1} bagi semua sampel lignin, dengan ChCl-Asetat dan lignin komersial menunjukkan jalur yang lebih lebar berbanding sampel lain. Melalui hasil FTIR ini, kehadiran lignin hasil daripada pengestrakan menggunakan ADES dapat disahkan (Faix, 1991; Reyes-Rivera and Terrazas, 2023). Ringkasan jalur FTIR dan fungsi disediakan seperti dalam Jadual 1.

JADUAL 1. Jalur FTIR dan fungsi utama

Jalur (cm^{-1})	Fungsi
1034	Deformasi aromatik C-H dan C-O (alcohol primer, kumpulan vanilin)
1460	Deformasi C-H, asimetri $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$
1623	Regangan C=C cincin aromatik (aromatik skeletal)
2842 – 3000	Regangan C-H kumpulan metil/metilena
3427	Regangan O-H (lebar, interaksi ikatan H)



RAJAH 7. Spektra FTIR bagi lignin komersial, lignin ChCl-Oksalat, lignin ChCl-Asetat, lignin ChCl-Format dan Kulit sagu

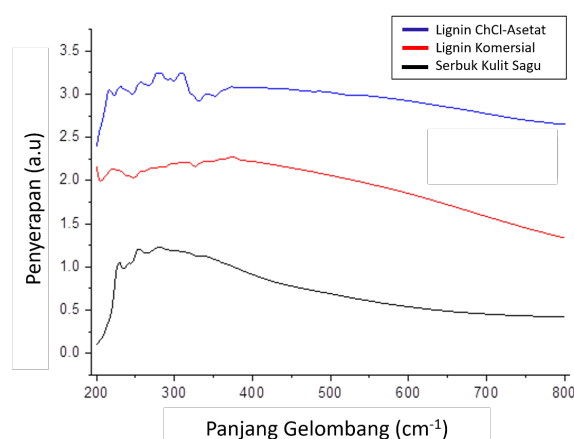
ANALISIS SERAPAN UV

Melalui spektroskopi UV-Vis, kulit sagu, lignin yang diestrak menggunakan ChCl-Asetat dan lignin komersial telah dianalisis seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 8, di mana perbezaan puncak spektrum bagi setiap sampel dapat diperhatikan. Serapan UV utama bagi lignin adalah pada panjang gelombang 280 nm yang mewakili kehadiran

kumpulan fenolik tak berkonjugasi, manakala panjang gelombang antara 316 – 320 nm pula mewakili kumpulan fenolik berkonjugasi seperti asid ferulic, seperti yang diringkaskan dalam Jadual 2. Bagi sampel ChCl-Asetat, terdapat empat puncak UV yang jelas, hasil daripada pengujian peralihan $\pi-\pi^*$ dan $n-\pi^*$ dalam kumpulan fenolik berkonjugasi.

JADUAL 2. Jalur UV-Vis dan fungsi utama

Panjang gelombang (cm^{-1})	Fungsi
~280	Fenolik tidak berkonjugasi ($\pi-\pi^*$ pada unit aromatic lignin)
316 – 320	Fenolik berkonjugasi (motif ferulat, peralihan $\pi-\pi^*/n-\pi^*$)



RAJAH 8. Analisis UV-Vis bagi lignin ChCl-Asetat, lignin komersial, dan kulit sagu

KESIMPULAN

Secara keseluruhannya, kajian ini berjaya mengenal pasti tiga ADES yang berpotensi tinggi iaitu ChCl-Asetat, ChCl-Format, dan ChCl-Oksalat melalui simulasi COSMO-RS berdasarkan pekali keaktifan, profil sigma, potensi sigma, dan entalpi berlebihan. Pekali keaktifan yang diperoleh adalah paling rendah, iaitu masing-masing bernilai 0.0037, 0.0045, dan 0.1066. Berdasarkan entalpi lebihan, ikatan hidrogen merupakan penyumbang utama dalam perlarutan lignin dalam ADES. Profil sigma pula mempamerkan bahawa ketiga-tiga ADES menunjukkan taburan cas pada kawasan penderma dan penerima ikatan hydrogen, menandakan ADES boleh bertindak sebagai HBD dan HBA yang baik kepada komponen monomer lignin, iaitu asid vanilik. Potensi pengestrakan lignin dapat ditentukan dengan lebih tepat melalui potensi sigma, di mana ChCl-Asetat menunjukkan dominasi paling kuat sebagai HBD, yang melengkapi asid vanilik sebagai HBA.

Tambahan lagi, pengesahan ADES telah dijalankan secara ujikaji di mana ADES berjaya disintesis pada kelajuan 300 rpm selama 20 minit. Didapati bahawa ChCl-Asetat (ADES02) menunjukkan peratusan pengestrakan tertinggi iaitu 82.29%, berbanding ChCl-Format (ADES01) sebanyak 73.85% dan ChCl-Oksalat (ADES03) sebanyak 22.58%. Penemuan ini disokong lagi oleh analisis hidrolisis berasid, di mana komposisi lignin larut dan tidak larut asid selepas pengestrakan adalah paling rendah bagi ChCl-Asetat, diikuti oleh ChCl-Format dan ChCl-Oksalat.

Analisis bagi mengkaji sifat kimia lignin bagi aplikasi antioksidan menunjukkan hasil yang positif. Berdasarkan pencirian kumpulan berfungsi menggunakan instrument FTIR, kehadiran kumpulan berfungsi lignin dikesan pada jalur 1623 cm^{-1} , yang berkaitan dengan regangan C=C dalam cincin aromatik, pada jalur 1470 cm^{-1} , yang berkaitan dengan $-\text{CH}_3$ tak simetri. Bagi

pecirian penyerapan UV, kehadiran kumpulan hidroksil fenolik tidak terkonjugasi dikesan pada serapan 280 nm . Ini menunjukkan kewujudan komponen yang boleh bertindak sebagai sumber bagi aplikasi antioksidan. Maka, ADES berpotensi digunakan sebagai pelarut dalam pengestrakan lignin disebabkan oleh keupayaannya yang selektif dan cekap mengestrak lignin, serta sifatnya yang mesra alam dan boleh diktir semula.

PENGHARGAAN

Pengarang ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan dan terima kasih kepada Kementerian Pengajian Tinggi, Malaysia kerana menyokong kajian ini menerusi geran FRGS [FRGS/1/2021/TK0/UKM/02/10].

PENGISYTIHARAN KEPENTINGAN BERSAING

Tiada.

RUJUKAN

- Amin, N., Sabli, N., Izhar, S., & Yoshida, H. 2019. Sago wastes and its applications.
- Chen, Z., Ludwig, M., Warr, G. G., & Atkin, R. 2017. Effect of cation alkyl chain length on surface forces and physical properties in deep eutectic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science* 494: 373-379.

- Cichowska-Kopczyńska, I., Nowosielski, B., & Warmińska, D. 2023. Deep Eutectic solvents: Properties and applications in CO₂ separation. *Molecules* 28(14): <https://doi.org/10.3390/molecules28145293>
- Dias, R. M., Petrin, L. C., HB Sosa, F., da Costa Lopes, A. M., Coutinho, J. A., & da Costa, M. C. 2020. Investigation of kraft lignin solubility in protic ionic liquids and their aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59(40): 18193–18202.
- Fernandes, C., Aliano-González, M. J., Gomes, L. C., Bernin, D., Gaspar, R., Fardim, P., ... & Varela, C. 2024. Lignin extraction from acacia wood: Crafting deep eutectic solvents with a systematic D-optimal mixture-process experimental design. *International Journal of Biological Macromolecules* 280: 135936.
- Ge, H., Wei, J., Zhu, B., Xu, Y., Wang, S., Yu, G., ... & Xu, H. 2024. Microscopic mechanism investigation of extraction of lignin by benzyltriethylammonium chloride-based deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids* 413: 125996.
- Goltz, C., Barbieri, J. B., Cavalheiro, F. B., Toci, A. T., Farias, F. O., & Mafrá, M. R. 2023. COSMO-SAC model approach for deep eutectic solvent selection to extract quercetin from macela (*A. satereioides*) and experimental process optimization. *Biomass Conversion and Biorefinery* 13(12): 11057–11066. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01821-2>
- Huang, Y., Chen, G., Wang, R., Shao, S., Zhang, Z., Yang, D., ... & Zhao, Z. 2021. Synergistic desorption of low-volatile vanillin with ethanol on MIL-100 (Fe). *CIESC Journal* 72(5): 2697.
- Ippolitov, V., Anugwom, I., Mänttari, M., & Kallioinen-Mänttari, M. 2025. Comparison between membrane filtration and antisolvent addition methods for the recovery and recycling of a deep eutectic solvent after biomass pretreatment. *Industrial Crops and Products* 226: 120755.
- Kondo, T., Miyazaki, Y., Inaba, A., & Koga, Y. 2012. Effects of carboxylate anions on the molecular organization of H₂O as probed by 1-propanol. *The Journal of Physical Chemistry B* 116(11): 3571–3577.
- Królikowski, M., Królikowska, M., & Markowski, C. 2021. The investigation of the infinite dilution activity coefficients for molecular compounds in 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium thiocyanate. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 161: 106554. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106554>
- Lane, J. N., Klimkowski, V. J., & Hopkins, T. A. 2025. Molecular dynamics investigation of deep eutectic solvent structure and properties based on hydrogen bond acceptor variation. *Journal of Molecular Liquids*: 127009. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127009>
- Rasyid, T. H., Kusumawaty, Y., & Hadi, S. 2020. The utilization of sago waste: Prospect and challenges. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 415(1): 012023. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/415/1/012023>
- Reyes-Rivera, J., & Terrazas, T. 2023. Lignin analysis by HPLC and FTIR: Spectra deconvolution and S/G ratio determination. In *Xylem: Methods and Protocols* (pp. 149–169). New York, NY: Springer US.
- Sulaiman, N., Khairuddin, N. S. K., Ismail, M., Yeoh, C. B., & Ahmad Bustamam, F. K. 2021. A Life Cycle Assessment (LCA) approach on the production of sago sucker for cultivation. *Borneo Journal of Resource Science and Technology* 11(1): 64–72. <https://doi.org/10.33736/bjrst.2948.2021>
- Tan, Y. T., Ngoh, G. C., & Chua, A. S. M. 2019. Effect of functional groups in acid constituent of deep eutectic solvent for extraction of reactive lignin. *Bioresource Technology* 281: 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.010>
- Türk, F. N., Çehreli, S., & Baylan, N. 2020. Reactive extraction of monocarboxylic acids (formic, acetic, and propionic) using tributyl phosphate in green solvents (cyclopentyl methyl ether and 2-methyltetrahydrofuran). *Journal of Chemical & Engineering Data* 66(1): 130–137.
- Varilla-Mazaba, A., Raggazo-Sánchez, J. A., Calderón-Santoyo, M., Gómez-Rodríguez, J., & Aguilar-Uscanga, M. G. 2022. Optimization of lignin extraction by response surface methodology from sugarcane bagasse using deep eutectic solvents (DES). *Industrial Crops and Products* 184: 115040. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115040>
- Villarroel, E., Olea, F., Araya-López, C., Merlet, G., Cabezas, R., Romero, J., & Quijada-Maldonado, E. 2022. COSMO-RS evaluation as a tool for prediction of solvents in dispersive liquid-phase microextraction: Evaluation of conventional solvents and ionic liquids as extractants. *Journal of Molecular Liquids* 354: 118861. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118861>
- Wang, D., Liu, L., Shen, R., Chen, Y., Diao, M., & Yao, J. 2023. Fascinating polyphenol lignin extracted from sawdust via a green and recyclable solvent route. *International Journal of Biological Macromolecules* 234: 123780. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123780>

- Wang, S., Liu, M., Ge, W., Jin, C., & Bi, W. 2023. Sustainable and efficient extraction of lignin from wood meal using a deep eutectic system and adsorption of neutral red dye with the extraction residue. *Journal of Cleaner Production* 430: 139687. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139687>
- Yang, F., Zheng, Q., Tan, H., & Wang, X. 2024. Insight into the role of hydrogen bond donor in deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids* 399: 124332.
- Zhao, Y., Liu, W., Zhu, J., Zhang, H., & Pei, X. 2021. Solvent affinity and its applications in the prediction of mutual solubility. *Journal of Molecular Liquids* 343: 117700.