

Identifikasi Gugus Fungsi Senyawa Hasil Ekstraksi Limbah Kulit Batang Sagu (*Metroxylon sagu* Rottb L.) dengan Deep Eutectic Solvents Oksalin Menggunakan Spektroskopi FT-IR

Ulfah Zakiyah Hamdani^{1*}, Besse Helmi Mustawinar², Rosmalah Yanti³ dan Nurul Fuady Adhalia⁴

¹Program Studi Kimia, Universitas Cokroaminoto Palopo, Indonesia

²Program Studi Matematika, Universitas Cokroaminoto Palopo, Indonesia

³Program Studi Pendidikan Guru Sekolah Dasar, Universitas Cokroaminoto Palopo, Indonesia

⁴Program Studi Matematika Matematika, Institut B. J. Habibie, Palopo,

ABSTRAK

Analisis spektrum FT-IR hasil ekstrak limbah kulit batang sagu (*Metroxylon sagu* Rottb L.) yang diekstraksi menggunakan *deep eutectic solvents* (DES) Kolin Klorida-Asam Oksalat (Oksalin) telah dilakukan. Sintesis DES dilakukan dengan mengaduk sejumlah massa penyusun sesuai rasio molar pada 600 rpm sambil dipanaskan pada 60°C. Variasi rasio molar penyusun DES Oksalin yang diterapkan yaitu 1:1; 1:1,5; 1:2 dan 1:4. Ekstraksi limbah kulit batang sagu dilakukan dengan sonikasi 30 menit bubuk limbah kulit batang sagu dengan pelarut DES Oksalin pada 50W. Hasil sonikasi selanjutnya disentrifugasi pada 4000 rpm selama 35 menit. Residu diperoleh dari penyaringan sentrifugat menggunakan kertas filter 1µm. DES Oksalin yang disintesis beserta residu dianalisis menggunakan spektrometri FT-IR. DES Oksalin yang berhasil disintesis yaitu rasio molar 1:1; 1:1,5 dan 1:2. Ekstraksi limbah kulit batang sagu yang berhasil diekstrak adalah 66%; 66% dan 62% untuk rasio molar 1:1; 1:1,5 dan 1:2. Analisis spektrum FT-IR menyatakan bahwa gugus fungsi Kolin Klorida dan Asam Oksalat tergambar pada spektrum IR DES Oksalin. Analisis spektrum residu menyatakan bahwa mayoritas gugus fungsi berupa representatif lignin.

Kata kunci: Deep Eutectic Solvents; Oksalin; Limbah Kulit Batang Sagu; FT-IR.

ABSTRACT

FT-IR spectrum analysis of sago bark waste extract (Metroxylon sagu Rottb L.) which was extracted using deep eutectic solvents (DES) Choline Chloride-Oxalic Acid (Oxaline) has been conducted. DES synthesis was carried out by stirring a number of constituent masses according to the molar ratio at 600 rpm while heating at 60°C. The variation in the molar ratio of DES Oxaline constituents applied were 1:1; 1:1.5; 1:2 and 1:4. Extraction of sago bark waste was carried out by 30 minutes sonication of sago bark waste powder with DES Oxaline solvent at 50W. The sonication results were then centrifuged at 4000 rpm for 35 minutes. The residue was obtained from centrifuge filtration using 1µm filter paper. The synthesized DES Oxaline and its residues were analyzed using FT-IR spectrometry. DES Oxaline which was successfully synthesized were molar ratios of 1:1; 1:1.5 and 1:2. The yield of sago bark waste extracted were 66%; 66% and 62% for 1:1 molar ratio; 1:1.5 and 1:2 respectively. FT-IR spectrum analysis showed that the functional groups of Choline Chloride and Oxalic Acid are depicted in the IR spectrum of Oxaline DES. The residue spectrum analysis stated that the majority of functional groups were representative of lignin.

Keywords: Deep Eutectic Solvents; Oxaline; Sago Bark Waste; FT-IR

Received: 04-12-2023, Accepted: 10-01-2024, Online: 11-09-2024

PENDAHULUAN

Lignin merupakan biopolymer dengan kelimpahan terutama pada biomassa tanaman khususnya dinding sel. Lignin terbentuk dari polimerisasi monomer-monomer *p*-kumaril alkohol (unit H), koniferil alkohol (unit G) dan sinapil alkohol (unit S). Proporsi unit setiap monomer lignin (monolignol) dapat saja bervariasi bergantung jenis tanamannya (Boeriu dkk., 2004;

▪

***Corresponding author:**
ulfahzakiyah@uncp.ac.id

Sharma dkk., 2020; Zoghiami & Paes, 2019). Perbedaan komposisi monolignol untuk setiap specimen tanaman menjadikan tingkat kekerasan biomassa kayu untuk setiap tanaman menjadi bervariasi (Borrega dkk., 2020; Ruwoldt dkk., 2023). Ekstrak lignin seringkali ditemukan bersama dengan selulosa dan hemiselulosa.

Metode pemisahan menjadi salah satu metode dasar untuk mengekstraksi sejumlah senyawa esensial yang terkandung dalam suatu material. Beragam teknik pemisahan telah dikenal secara meluas diantaranya metode maserasi, sokhletasi, dan ekstraksi dengan pelarut tertentu. Agen ekstraktor yang kerap digunakan antara lain pelarut asam, pelarut basa, pelarut organik (Hassan dkk., 2014). Karena sifatnya yang kurang ramah lingkungan, beberapa peneliti mulai beralih ke beberapa pelarut lain. Pelarut cairan ionik telah digunakan dalam beberapa aplikasi diantaranya sebagai agen elektrodeposisi Cr (Abbott dkk., 2004), ekstraksi alkaloid dari biji kakao dengan memanfaatkan cairan ionik protik (de Oliveira dkk., 2018), cairan ionik juga dimanfaatkan sebagai fase gerak pada sistem HPLC untuk analisis nikotin dan metabolismenya pada plasma manusia (Axente dkk., 2022). Selain cairan ionik, pelarut *deep eutectic* (Deep Eutectic Solvents/DES) juga dimanfaatkan secara meluas untuk pemisahan dan beragam bidang lainnya. Keterlibatan DES sebagai mikroekstraksi sampel air yang mengandung ion sulfonamida telah berhasil dilaksanakan (Qu dkk., 2019), ekstraksi senyawa fenolik dari daun kelor menggunakan DES juga menunjukkan aktivitas anti oksidan ekstrak yang cukup tinggi (Wu dkk., 2020). Pemurnian lignin dari remahan batang kayu putih (*Eucalyptus globulus*) menghasilkan fraksi ringan dan fraksi berat dan DES secara signifikan mempengaruhi berat ekulilibrium lignin terekstraksi (Smink dkk., 2020). Ekstraksi lignin dari limbah kulit batang sagu menggunakan etanol-benzen telah dilakukan dan menghasilkan 42% lignin (Lestari, 2022). Namun, ekstraksi ramah lingkungan menggunakan DES untuk lignin dari limbah kulit batang sagu belum pernah dilakukan.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Bahan Alam Fakultas Sains Universitas Cokroaminoto Palopo. Kulit batang sagu bubuk (≤ 80 mesh) diperoleh dari salah satu perkebunan sagu di Desa Padang Alipan Kota Palopo. Bahan yang digunakan yaitu kolin klorida pro analisis dan asam oksalat pro analisis. Alat yang digunakan antara lain magnetic agitator, magnetic stirrer, kontainer kaca tertutup 150 mL, sonikator 50 W dan sentrifugator low speed 4000 rpm.

Sintesis DES merujuk pada Gilca dkk. (2014) dengan beberapa penyesuaian. DES disintesis dengan mencampurkan sejumlah kolin klorida dan asam oksalat dengan variasi rasio molar 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:4 dan 1:6. Campuran dimasukkan ke dalam botol kontainer dengan tutup plastik yang rapat kemudian dipanaskan konstan pada 60°C sambil diaduk dengan kecepatan pengadukan 650 rpm. Cairan tak berwarna yang dihasilkan selanjutnya dianalisis menggunakan FT-IR.

Ekstraksi bubuk kulit batang sagu dengan DES dilakukan dengan sonikasi 0,05 gram bubuk kulit batang sagu pada 50 W selama 30 menit. Hasil sonikasi disentrifugasi pada 4000 rpm selama 30 menit dan disaring menggunakan kertas filter 1 μ m. Residu selanjutnya dikering-anginkan pada suhu ruangan dan dianalisis menggunakan FT-IR. Analisis FT-IR untuk cairan DES dan residu dilakukan dengan metode pellet KBr menggunakan Shimadzu PrestigeIR 4000.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian terbagi atas dua tahap yakni sintesis DES (*deep eutectic solvents*) Oksalin (Kolin Klorida-Asam Oksalat) dan ekstraksi kulit batang sagu menggunakan DES yang telah disintesis.

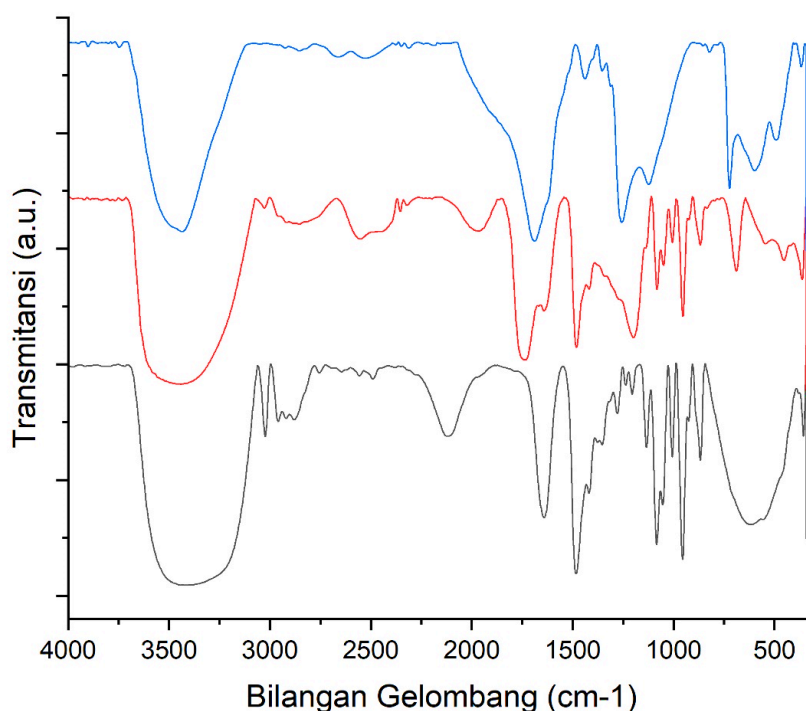
Sintesis DES (*Deep Eutectic Solvents*) Oksalin (Kolin Klorida-Asam Oksalat)

Data sintesis DES Oksalin disajikan pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1, diketahui bahwa dari 5 variasi rasio molar yang disajikan, tiga diantaranya berhasil disintesis yakni variasi rasio molar 1:1; 1:1,5; dan 1:2. Kami juga meneliti kestabilan cairan DES pada beberapa keadaan suhu.

Tabel 1. Kestabilan DES Oksalin pada Beberapa Keadaan Suhu

| No. | Rasio Molar | Tampilan | Kestabilan pada Beberapa Suhu (°C) | | |
|-----|-------------|--|------------------------------------|-------|--------|
| | | | 50 | 33 | 10 |
| 1. | 1:1 | Cairan tak berwarna dan <i>viscous</i> | Cair | Cair | Cair |
| 2. | 1:1,5 | | Cair | Cair | Padat* |
| 3. | 1:2 | | Cair | Padat | Padat |
| 4. | 1:4 | Kristal penyusun | - | - | - |
| 5. | 1:6 | | - | - | - |

Berdasarkan Tabel 1, DES Oksalin dengan variasi rasio molar 1:1,5 pada suhu 50°C dan 33°C masih bersifat cairan, namun memadat setelah 65 menit berada pada suhu 10°C. Kami mengamati DES Oksalin dengan rasio molar 1:1,5 yang memadat pada suhu 10°C akan kembali mencair menjadi satu fase setelah ditempatkan pada suhu ruang. DES Oksalin yang berhasil disintesis ditandai dengan terbentuknya satu fase cairan setelah pemanasan dan pengadukan tertentu dari kristal penyusun DES. Kami menyelidiki interaksi Kolin Klorida dengan Asam Oksalat membentuk DES Oksalin melalui spektrum IR. Spektrum FT-IR untuk DES dan penyusunnya yang disajikan pada Gambar 1.

**Gambar 1.** Spektrum IR Kolin Klorida (hitam), DES Oksalin (merah) dan Asam Oksalat (biru)

Hasil investigasi serapan pada spektrum Kolin klorida (hitam) pada Gambar 1 antara lain vibrasi ulur O–H dengan serapan molekul air pada 3415 cm^{-1} , vibrasi ulur CH_3 pada 3024 cm^{-1} , vibrasi ulur C–N pada 1354 cm^{-1} , dan vibrasi tekuk CH_3 pada 1375 cm^{-1} . Selain itu, terdapat juga vibrasi tekuk CH_2 pada 1483 cm^{-1} , vibrasi tekuk C–O–H pada 1419 cm^{-1} dan 1278 cm^{-1} , dan vibrasi ulur C–O pada 1205 cm^{-1} dan 1006 cm^{-1} . Sedangkan serapan IR untuk spektrum asam oksalat (biru) antara lain vibrasi ulur O–H pada 3433 cm^{-1} , vibrasi ulur C=O terkonjugasi (dimer) terdapat pada 1687 cm^{-1} , dan vibrasi ulur C–O (dimer) pada 1257 cm^{-1} dan vibrasi O–H *out of plane* pada 931 cm^{-1} .

Berdasarkan Gambar 1, serapan IR untuk DES Oksalin (spektrum merah) antara lain, vibrasi ulur O–H dengan serapan molekul air yang kuat pada 3441 cm^{-1} , vibrasi ulur CH_3 pada 3024 cm^{-1} dan vibrasi tekuk CH_3 pada 1375 cm^{-1} . Vibrasi ulur C–N bergeser pada bilangan gelombang 1334 cm^{-1} . Vibrasi tekuk CH_2 pada 1481 cm^{-1} , vibrasi tekuk C–O–H bergeser ke bilangan gelombang 1417 cm^{-1} dan 1278 cm^{-1} . Kami juga mengamati kemunculan puncak

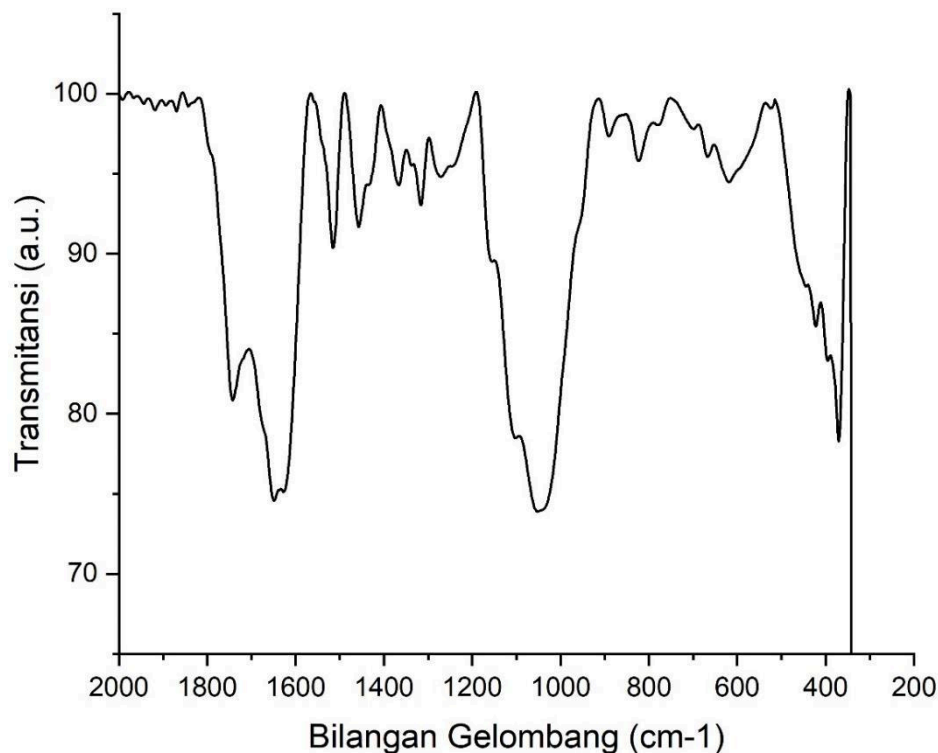
ganda karena adanya tumpang tindih vibrasi ulur C=O dan vibrasi tekuk N berturut-turut pada bilangan 1732 cm^{-1} dan 1641 cm^{-1} (Pavia dkk., 2009). Vibrasi ulur C–O DES Oksalin sedikit bergeser dibandingkan dengan penyusunnya, yakni pada 1199 cm^{-1} dan 1006 cm^{-1} dan vibrasi O–H *out of plane* pada 954 cm^{-1} . Berdasarkan perbandingan jабaran vibrasi dari masing-masing spektrum yang telah dijelaskan, diketahui bahwa DES Oksalin memiliki gugus fungsi yang mewakili masing-masing penyusun yakni Kolin Klorida dan Asam Oksalat. Terdapat beberapa vibrasi serapan IR DES Oksalin yang bergeser menandakan adanya interaksi antara Kolin Klorida dan Asam Oksalat, serapan molekul air juga cukup besar pada DES Oksalin yang disintesis yang dibuktikan dengan serapan vibrasi O–H yang lebih besar jika dibandingkan dengan kedua penyusun DES.

Ekstraksi kulit batang sagu menggunakan DES Oksalin dilakukan untuk setiap variasi rasio molar yang hasilnya ditampilkan pada Tabel 2. Dari data yang dikumpulkan, diketahui bahwa massa ekstrak yang dihasilkan dari DES Oksalin dengan variasi rasio molar 1:2 adalah yang terendah dari tiga variasi rasio molar yang berhasil disintesis.

Tabel 2. Hasil Ekstraksi Kulit Batang Sagu dengan Variasi Rasio Molar DES Oksalin

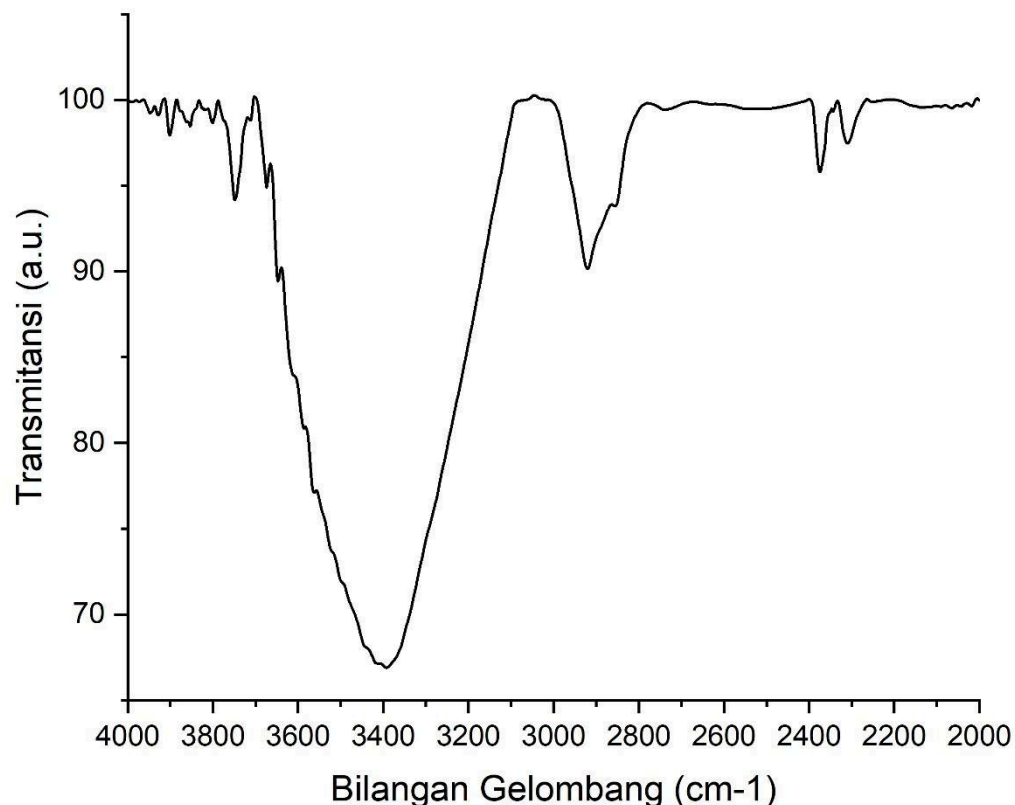
| No. | Penyusun DES | Variasi Rasio Molar | % Residu |
|-----|-----------------|---------------------|----------|
| 1. | Kolin Klorida : | 1:1 | 66 |
| 2. | Asam Oksalat | 1:1,5 | 66 |
| 3. | | 1:2 | 62 |

Analisis serapan IR untuk bahan kayu dikaji secara lengkap dengan menelusuri serapan IR pada daerah karakteristik. Sehingga, analisis IR ekstrak kulit batang sagu yang diperoleh dari ekstraksi dengan DES Oksalin dibagi dalam dua bagian yang ditampilkan pada Gambar 2 dan Gambar 3. Gambar 2 menampilkan serapan IR pada daerah 300 – 2000 cm^{-1} dan Gambar 3 menampilkan serapan IR pada daerah 2000 – 4000 cm^{-1} .



Gambar 2. Serapan IR ekstrak kulit batang sagu pada daerah 300 – 2000 cm^{-1} .

Serapan IR yang teramati pada Gambar 2 dan berhasil diidentifikasi antara lain vibrasi tekuk C–H untuk unit S pada 823 cm^{-1} (Faix, 1991), vibrasi cincin aromatik pada 891 cm^{-1} (Schultz & Glasser, 1986), vibrasi C–O alkohol primer pada 1051 cm^{-1} (Popescu dkk., 2007), vibrasi ulur C=O gugus ester dari unit HGS lignin pada 1153 cm^{-1} (Popescu dkk., 2007). Selain itu, juga teramati vibrasi ulur C–O dari cincin unit G lignin pada 1271 cm^{-1} (Faix, 1991; Schultz & Glasser, 1986; Tejado dkk., 2007), vibrasi *wagging* CH₂ selulosa pada 1315 cm^{-1} (Popescu dkk., 2007), vibrasi tekuk CH₃ selulosa dan hemiselulosa pada 1365 cm^{-1} (Gonultas & Candan, 2018; Kocaefe dkk., 2008; Missio dkk., 2015; Peng dkk., 2015 dan Popescu dkk., 2007), vibrasi CH₂ dalam cincin aromatik pada 1465 cm^{-1} (Popescu dkk., 2007), vibrasi cincin aromatik unit G lignin pada 1516 cm^{-1} (Javier-Astete dkk., 2021; Zhou dkk., 2015; Zhang dkk., 2016; Tejado dkk., 2007), vibrasi ulur C=O dari gugus flavonoid pada 1627 cm^{-1} (Zhang dkk., 2016), vibrasi ulur C=O gugus karbonil terkonjugasi dari lignin pada 1649 cm^{-1} (Tejado dkk., 2007) dan vibrasi ulur C=O gugus keton tidak terkonjugasi dari hemiselulosa pada 1741 cm^{-1} (Popescu dkk., 2007).



Gambar 3. Serapan IR ekstrak kulit batang sagu pada daerah $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Analisis serapan IR pada daerah $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ untuk ekstrak kulit batang sagu ditampilkan pada Gambar 3. Serapan IR karakteristik bahan kayu tidak begitu mendalam dibahas pada beberapa literatur (Popescu dkk., 2007; Tejado dkk., 2007; Zhou dkk., 2015; Zhang dkk., 2016; Javier-Astete dkk., 2021). Beberapa serapan IR yang berhasil diidentifikasi antara lain vibrasi ulur C–H asimetris gugus aromatik pada 2856 cm^{-1} (Popescu dkk., 2007; Javier-Astete dkk., 2021), vibrasi ulur C–H gugus metil dan metilena senyawa aromatik pada 2920 cm^{-1} (Estevez dkk., 2013; Mattos dkk., 2015; Müller dkk., 2009), dan vibrasi ulur O–H untuk alkohol dan fenol pada 3392 cm^{-1} . Berdasarkan hasil identifikasi serapan IR dari ekstrak kulit batang sagu menggunakan DES Oksalin, diketahui bahwa ekstrak kulit batang sagu mayoritas mengandung gugus representatif lignin dan sebagian kecil selulosa dan hemiselulosa.

SIMPULAN

Berdasarkan studi yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa DES Oksalin yang berhasil disintesis adalah DES Oksalin dengan variasi rasio molar 1:1; 1:1,5 dan 1:2 untuk Kolin Klorida dan Asam Oksalat. DES Oksalin memiliki serapan IR karakteristik yang merupakan representatif dari spektrum IR penyusunnya. Residu kulit batang sagu terbanyak yang dapat diekstrak dengan DES Oksalin adalah variasi rasio molar 1:1 dan 1:1,5. Analisis spektrum IR ekstrak kulit batang sagu yang berhasil diidentifikasi sebagian besar mengandung gugus fungsi representatif lignin dan sebagian kecil mengandung selulosa dan hemiselulosa.

DAFTAR RUJUKAN

- Abbott, A. P., D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed. (2004) Deep Eutectic Solvents Formed Between Choline Chloride and Carboxylic Acids, J. AM. CHEM. SOC., 126, 9142-9147, <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J. A., van Dam, J. E. G., (2004). Characterization of Structure-Dependent Functional Properties of Lignin with Infrared Spectroscopy. J. Ind. Crop, 20, 205-218, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>
- Borrega, M., Päärnilä, S., Greca, L. S. (2020). Morphological and Wettability Properties of Thin Coating Films Produced from Technical Lignins. Langmuir. 36(33). 9675-9684. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00826>.
- Estevez, B., Marques, A. V., Domingos, I., Pereira, H. (2013). Chemical Change of Heat Treated Pine and Eucalypt Wood Monitored by FTIR. Maderas-Cienc Tecnol, 15(2), 245-258, https://www.researchgate.net/publication/261003968_Chemical_changes_of_heat_treated_pine_and_eucalypt_wood_monitored_by_FTIR
- Faix, O. (1991). Classification of Lignin from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. Holzforschung 45, 21-27. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.s1.21>
- Gilca, I. A., Popa, V. I., Crestini, C. (2014). Obtaining Lignin Nanoparticles by Sonication. Ultrasonics Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.021>
- Hassan, N. S., K. H. Badri, (2014) Lignin Recovery from Alkaline Hydrolysis and Glycerolysis of Oil Palm Fiber, AIP Conference Proceedings, 1614: 433, <https://doi.org/10.1063/1.4895236>
- Javier-Astete, R., Davalos, J. J., Zolla, G. (2021). Determination of Hemicellulose, Cellulose, Holocellulose and Lignin Content Using FTIR in *Calycophyllum spriceanum* (Benth.) K. Schum and *Guazuma crinita* Lam. PLoS ONE. 16(10), e0256559. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0256559>
- Lestari, P., W. T. Istikowati, Sunardi, D. H. Y. Yanto, W. Fatiasari, R. S. Ningrum, Analisis Kandungan Kimia Kulit Batang Sagu, Sylva Scientae, 2022; 5(2): 187-193, <https://doi.org/10.20527/jss.v5i2.5371>
- Mattos, B. D., Lourençon, T. V., Serrano, L., Labidi, J., Gatto, D. A. (2015). Chemical Modification of Fast-Growing Eucalyptus Wood. Wood Science and Technology. 2(49). 273-288. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-014-0690-8>
- Müller, G., Schoper, C., Vos, H., Kharazipour A., Polle, A. (2009). FTIR-ATR Spectroscopic Analyses of Changes in Wood Properties During Particle and Fibreboard Production of Hard and Softwood Tress. Bioresources. 4(1). 49-71. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.4.1.49-71>
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2009). Introduction to Spectroscopy 4th Ed. Washington, DC: Brooks/Cole, Cengage Learning.
- Popescu, C. M., Singurel, G., Vasile, C., Argyropoulos, D. S. and Willfor, S. (2007). Spectral Characterization of Eucalyptus Wood. Applied Spectroscopy. 61(11). 1168-1177. <https://doi.org/10.1366/000370207782597076>
- Ruwoldt, J., Blindheim, F. H., Chinga-Carrasco, G. 2023. Functional Surfaces, Films, and Coatings with Lignin—A Critical Review. RSC Advances. 13, 12529. <https://doi.org/10.1039/d2ra08179b>
- Sharma, S., A. Sharma, S. I. Mulla, D. Pant, Lignin, Springer: Nature Switzerland, 2020. Chapter, Lignin as Potent Industrial Biopolymer: An Introduction, p.1-15. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-40663-9_1

- Tejado, A., Peña, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., Mondragon, I. (2007). Physico-chemical Characterization of Lignins from Different Sources for Use in Phenol-formaldehyde Resin Synthesis. *Bioresource Technology*. 98. 1655-1663.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>
- Zoghalmi A and Paës G., Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis, *Front. Chem.*, 2019; 7:874, <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00874>