



## Sintesis dan karakterisasi metil selulosa dari kulit biji kakao dengan *response surface method*

Atia Fizriani<sup>1</sup>, Woro Setiaboma<sup>2\*</sup>, Djagal Wiseso Marseno<sup>3</sup>, Supriyanto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ilmu dan Teknologi Pangan, Universitas Garut, Garut, Indonesia.

<sup>2</sup>Pusat Riset Teknologi dan Proses Pangan, BRIN, Gunung Kidul, Indonesia

<sup>3</sup>Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Sleman, Indonesia

### Article history

Diterima:

10 April 2023

Diperbaiki:

21 Juli 2023

Disetujui:

27 Juli 2023

### Keyword

Cocoa shells;

Center composite design (CCD);

Degree of substitution;

methyl cellulose (MC);

response surface

methodology (RSM);

### ABSTRACT

*The cocoa shell, a by-product of the cacao industry, is a potent source of cellulose, which can be modified into its derivatives in the food industry. One of these derivatives is methylcellulose (MC) that is performed by methylation using dimethyl sulfate. The synthesis process of methylcellulose can affect its characteristics. Food-grade methylcellulose typically had a degree of substitution (DS) ranging from 1.45 to 2.00. This study aimed to determine the optimum conditions for synthesizing food-grade MC and to characterize its properties. The synthesis of MC involved three variables: the concentration of NaOH solution, dimethyl sulfate addition, and methylation temperature. The synthesis of MC was optimized using Response Surface Methodology (RSM) central composite design (CCD) based on its degree of substitution (DS). Several characteristics of the MC were analyzed, including its degree of substitution (DS), oil-holding capacity (OHC), water-holding capacity (WHC), lightness, and crystallinity. The results indicated that the optimal conditions for synthesizing MC were a NaOH concentration of 21.29% (w/v), dimethyl sulfate addition of 3.62 ml, and a temperature of 51.09 C for 180 minutes. The properties of the optimized MC were DS  $1.93 \pm 0.04$ , OHC  $2.53 \pm 0.05$  g/g, WHC  $3.04 \pm 0.10$  g/g, lightness  $84.32 \pm 0.67$  g/g, solubility  $11.94 \pm 1.04\%$  (db), and crystallinity index 40.21%. These research findings provide valuable knowledge about the ideal conditions for synthesizing food-grade MC and offer insights into its properties, thus facilitating its potential applications in the food industry.*



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.

\* Penulis korespondensi

Email : wrboma@gmail.com

DOI 10.21107/agrointek.v18i2.19669

## PENDAHULUAN

Limbah merupakan permasalahan yang ada di industri. Beberapa upaya dilakukan untuk mengurangi limbah industri. Pada industri kakao, limbah organik utama dalam bentuk lignoselulosa dan menyebabkan permasalahan terkait jumlahnya yang besar di industri. Produksi kakao di Indonesia pada tahun 2017 yaitu 590.684 ton dan mengalami kenaikan pada tahun 2019 sebesar 728.046 ton (Perkebunan 2021). Kakao di Indonesia merupakan industri hasil perkebunan yang menguntungkan karena hasil dari industri ini berupa coklat dan turunan coklat seperti *cocoa butter*, dan *cocoa liquor*. Produksi pengolahan kakao yang tinggi dapat menyebabkan kenaikan volume limbah organik.

Lignoselulosa merupakan kelompok polisakarida yang sebagian besar tersusun dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Betts *et al.* 1991). Selulosa adalah polisakarida yang tersusun dari ikatan  $\beta$  1,4 glikosidik yang menyebabkan struktur kristalin selulosa bersifat tidak larut air (Mussatto and Teixeira 2010), namun pemanfaatan bahan pertanian atau bahan pangan yang memiliki selulosa dapat dimanfaatkan dengan mensintesis atau memodifikasi selulosa menjadi larut air. Sintesis selulosa menjadi larut air dapat dibuat menjadi *carboxyl methyl cellulose* (CMC), *methyl cellulose* (MC), *hydroxyl propyl methyl cellulose* (HPMC), dan *hydroxyl propyl cellulose* (HPC). Aplikasi penggunaan MC pada industri pangan digunakan sebagai bahan tambahan pangan untuk penstabil atau penyalut.

Sintesis MC dari selulosa dilakukan dengan melakukan proses metilasi pada suasana basa dengan metil klorida, metil iodida, atau dimetil sulfat. Penelitian tentang sintesis MC yang telah dilakukan yaitu: biji manga (Viera *et al.* 2007), ampas tebu (Filho *et al.* 2007, Viera *et al.* 2007), kulit jagung (Rahmidar *et al.* 2018), dan kapas (Çelikçi *et al.* 2022). Proses sintesis MC dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH, konsentrasi pereaksi, dan suhu eterifikasi.

Pendekatan penelitian untuk mendapatkan optimasi dari respon dengan faktor-faktor yang banyak dilakukan dengan *Response Surface Methodology* (RSM). RSM merupakan metode statistik yang dapat digunakan untuk permodelan dan optimasi dari proses penelitian, selain itu RSM dapat menjelaskan hubungan variabel faktor dengan respon lebih dari satu (Keshani *et al.*

2010). Metode RSM dengan rancangan *central composite design* (CCD) banyak digunakan pada penelitian, hal ini karena jumlah rancangan perlakuannya lebih sedikit (Worku Kidane 2021). Beberapa penelitian tentang optimasi juga telah dilakukan menggunakan RSM dengan CCD seperti pembuatan biodiesel minyak sawit (Nguyen Thoai *et al.* 2018), umur simpan jus apel (Juarez-Enriquez *et al.* 2015), dan naget dari daging kambing (Kausar *et al.* 2021).

Penelitian mengenai optimasi proses dari kulit biji kakao masih sedikit dilakukan. Hingga saat ini, pemanfaatan kulit biji kakao pada industri pangan yaitu kemasan aktif (Utami *et al.* 2021), minuman fungsional (Rojo-Poveda *et al.* 2019) dan CMC (Setiaboma *et al.* 2024). Kulit biji kakao mengandung selulosa sebesar 35% (Redgwell *et al.* 2003) dan dapat digunakan sebagai bahan pembuatan produk turunan selulosa salah satunya MC. Syarat MC yang sesuai dengan standar *food grade* memiliki nilai DS 1,45 - 2,00. Sehingga, tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan kondisi optimum sintesis MC kulit biji kakao menggunakan metode RSM. Sintesis MC yang terbaik kemudian dikarakterisasi dan dibandingkan dengan MC komersil.

## METODE

### Bahan

Kulit biji kakao varietas Lindak diperoleh dari Pusat Penelitian Kopi dan Kakao, Jember, Jawa Timur, Indonesia. Bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini yaitu : NaOH (PA), NaOCl (Sigma Chemical Co., USA), isopropanol (Sigma Chemical Co., USA), dimetil selulosa-DMS (Sigma Chemical Co., USA), dan etanol 96% (PA).

### Ekstraksi selulosa dari kulit biji kakao

Ekstraksi selulosa dilakukan menggunakan metode (Ferdiansyah *et al.* 2017). Sebanyak 5g tepung kulit biji kakao ditambah 100 ml NaOH 12,5% dan diekstraksi dengan *waterbath* (Sibata WS-240, Japan), suhu  $\pm 95^{\circ}\text{C}$  selama 60 menit. Ekstrak dibilas dengan akuades sebanyak 3 kali kemudian dipisahkan endapannya. Endapan kemudian ditambahkan 25 ml NaCl 10% dan 500 ml akuades, kemudian dilanjutkan ekstraksi dengan *waterbath* suhu  $60^{\circ}\text{C}$ , selama 3 jam. Ekstrak kemudian dicuci kembali sebanyak 3 kali dengan akuades, kemudian dipisahkan endapannya. Endapan kemudian ditambah dengan 250 ml Na-bisulfit 3% dan 500 ml akuades

diekstraksi dengan *waterbath* pada suhu 60°C, selama 3 jam. Selanjutnya, endapan ekstraksi dikeringkan dengan *cabinet drying* pada suhu 50°C selama 7 jam, kemudian dikecilkan ukuran dengan blender (Philips HR73010, China) dan diayak pada ukuran 60 *mesh*.

### Sintesis dan optimasi metil selulosa

Sintesis MC menggunakan metode (Viera *et al.* 2007). Selulosa kulit biji kakao (5g) dilakukan alkalisasi dengan 100 mL isopropanol dan 20 ml NaOH dengan berbagai konsentrasi sesuai rancangan desain RSM. Setelah dilakukan alkalisasi, dilakukan metilasi pada konsentrasi dan kondisi suhu (sesuai rancangan desain RSM) dengan *waterbath* (Sibata WS-240, Japan) selama 180 menit. Selanjutnya, sampel dinetralisasi hingga pH 7 dengan asam asetat 90% dan dicuci dengan etanol 96%. Endapan kemudian disaring dan dikeringkan dengan *cabinet drying* pada suhu 60°C selama 3 jam. Sampai endapan kering kemudian dikecilkan ukuran dengan blender (Philips HR73010, China) dan diayak (60 *mesh*).

### Karakterisasi metil selulosa

Analisis derajat substitusi (DS) digunakan untuk menganalisis MC dengan metode RSM. Hasil optimasi terbaik RSM dianalisis *water-holding capacity* (WHC), *oil-holding capacity* (OHC), *lightness*, *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR), dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Šimurina *et al.* 2014, Yeasmin and Mondal 2015).

### Analisis statistik

Sintesis MC dari kulit biji kakao dianalisis menggunakan metode *Response Surface Methodology* (RSM) menggunakan ANOVA (*Analysis of Variances*) dari program desain expert versi 7 (DX-7) trial. Metode RSM yang digunakan untuk mengetahui hubungan 3 faktor (A: konsentrasi NaOH, B: dimetil sulfat, dan C: suhu dimetilasi) terhadap nilai derajat substitusi yang dirancang dengan *Central Composite Design* (CCD). Rancangan penelitian CCD dengan 3 variabel bebas dengan 3 level (-1,0,1) ditampilkan pada Tabel 1. Keseluruhan desain CCD sebanyak 20 percobaan ditampilkan pada Tabel 2.

### Ekstraksi selulosa

Hasil ekstraksi selulosa kulit biji kakao ditampilkan pada Tabel 3. Nilai selulosa dari kulit biji kakao yaitu 17,33% dengan 21,38%

hemiselulosa dan 25,36% lignin. Setelah dilakukan ekstraksi selulosa kandungan selulosa dari kulit biji kakao menjadi 74,25%. Kandungan hemiselulosa dan lignin berkurang dengan nilai masing-masing 10,33% dan 13,27%. Hal ini menunjukkan bahwa ekstraksi selulosa berhasil mengurangi komponen bukan selulosa sehingga hanya diperoleh selulosa.

Tabel 1 Faktor perlakuan dan level perlakuannya

| Faktor                  | -1 | 0  | +1 |
|-------------------------|----|----|----|
| A, konsentrasi NaOH (%) | 15 | 20 | 25 |
| B, dimetil sulfat (ml)  | 2  | 3  | 4  |
| C, suhu dimetilasi (°C) | 45 | 50 | 55 |

Tabel 2 CCD sintesis metil selulosa dengan 3 variabel terhadap nilai derajat substitusi

| Run | A      | B      | C      | Hasil DS |
|-----|--------|--------|--------|----------|
| 1   | -1     | 0      | 0      | 1.37     |
| 2   | -1     | 0      | 0      | 1.61     |
| 3   | -1     | -1     | 0      | 1.21     |
| 4   | -1     | -1     | 0      | 1.54     |
| 5   | 1      | -1     | -1     | 1.10     |
| 6   | 1      | -1     | -1     | 1.36     |
| 7   | 1      | 1      | -1     | 1.81     |
| 8   | 1      | 1      | -1     | 1.61     |
| 9   | 0      | 1      | 1      | 1.11     |
| 10  | 0      | 1      | 1      | 1.84     |
| 11  | 0      | 0      | 1      | 1.80     |
| 12  | 0      | 0      | 1      | 1.19     |
| 13  | 0      | 0      | 0      | 1.08     |
| 14  | 0      | 0      | 0      | 1.83     |
| 15  | -1,682 | 0      | 0      | 1.34     |
| 16  | 1,682  | 0      | 0      | 1.10     |
| 17  | 0      | -1,682 | 0      | 1.83     |
| 18  | 0      | 1,682  | 0      | 1.20     |
| 19  | 0      | 0      | -1,682 | 1.85     |
| 20  | 0      | 0      | 1,682  | 1.85     |

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Optimasi sintesis metil selulosa

Hasil optimasi sintesis metil selulosa dilihat dari nilai DS dengan RSM ditampilkan pada Gambar 1. Nilai derajat substitusi (DS) menunjukkan jumlah rata-rata gugus hidroksil dalam unit anhidroglukosa yang mengalami reaksi metilasi dengan dimetil sulfat. Maksimal nilai DS tidak lebih dari 3 karena hanya ada 3 gugus hidroksil bebas dari unit anhidroglukosa. Bentuk model dari optimasi RSM adalah *quadratic* dengan uji kesesuaian model menggunakan ANOVA menunjukkan nilai berbeda signifikan (*p-value* <0,05) (Tabel 4). Nilai R<sup>2</sup> dari respon (nilai

DS) yaitu 0,9799. Nilai R<sup>2</sup> yang lebih besar dari 0,80 menunjukkan kesesuaian model dengan data eksperimen (Keshani *et al.* 2010).

Persamaan matematika dari optimasi RSM sintesis metil selulosa sebagai berikut:

$$DS = 1,84 + 0,079A + 0,17B + 0,064C + 0,068AB - 0,014AC + 0,002BC - 0,23A^2 - 0,15B^2 - 0,14C^2 \quad \text{Pers.1}$$

Nilai DS (Pers.1) menunjukkan bahwa konsentrasi NaOH (A), penambahan dimetil sulfat (B), dan kondisi suhu (C) bernilai positif sejalan dengan nilai DS. Nilai DS terhadap interaksi konsentrasi NaOH dan penambahan dimetil sulfat bernilai positif begitupula interaksi penambahan dimetil sulfat (DMS) dan kondisi suhu. Sedangkan, interaksi konsentrasi NaOH dan kondisi suhu bernilai negatif terhadap nilai DS.

Konsentrasi NaOH berfungsi pada sintesis MC untuk mengubah gugus kristalin dari selulosa sehingga berinteraksi dengan anhidroglukos. Ion H<sup>+</sup> pada gugus hidroksil (-OH) akan digantikan dengan ion Na<sup>+</sup>, dan kondisi ini terjadi pada tahap awal sintesis (Klunklin *et al.* 2021). Hal ini sejalan dengan penelitian yang menunjukkan bahwa

peningkatan konsentrasi NaOH menyebabkan nilai DS tinggi.

Penambahan dimetil sulfat (DMS) akan mempengaruhi pembentukan gugus metoksi pada gugus anhidroglukos sehingga nilai DS naik. Suhu reaksi reaksi metilasi akan menyebabkan kenaikan nilai DS. Hal ini dikarenakan kenaikan suhu menyebabkan struktur selulosa merenggang dan memudahkan reaksi metilasi terjadi. Hasil penelitian ini sejalan dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa sintesis metil selulosa lebih dipengaruhi oleh DMS.

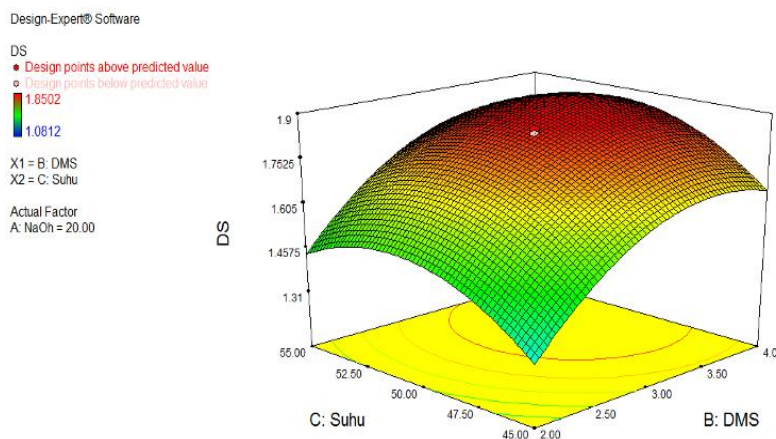
**Verifikasi optimasi metil selulosa**

Penentuan optimasi sintesis MC kulit biji kakao dilihat dari nilai DS yang sesuai standar *food grade* (DS: 1,45-2,00). Hasil analisis menggunakan RSM dilanjutkan verifikasi kondisi optimal. Kondisi optimal sesuai saran RSM dari program DX-7 yaitu 21,29% konsentrasi NaOH, 3,62 mL dimetil sulfat, dan 51,09°C suhu metilasi, dengan hasil DS sebesar 1,90. Hasil verifikasi dari hasil analisis di laboratorium diperoleh nilai DS pada kondisi yang sama sebesar 1,93±0,04. Hasil ini membuktikan bahwa nilai prediksi dari RSM mendekati nilai sesungguhnya. Hasil optimasi dengan RSM dinyatakan berhasil dilakukan.

Tabel 3 Komposisi kimia kulit biji kakao dan ekstraksi selulosa kulit biji kako

| Komposisi Kimia     | Kulit Biji Kakao        | Selulosa Kulit Biji Kakao |
|---------------------|-------------------------|---------------------------|
| Kadar air (% db)    | 5,91±0,06 <sup>a</sup>  | 10,55±0,96 <sup>b</sup>   |
| Selulosa (% db)     | 17,33±0,55 <sup>a</sup> | 74,25±0,10 <sup>b</sup>   |
| Hemiselulosa (% db) | 21,38±0,04 <sup>a</sup> | 10,33±1,96 <sup>b</sup>   |
| Lignin (% db)       | 25,36±0,16 <sup>a</sup> | 13,27±0,92 <sup>b</sup>   |

keterangan: Data dengan huruf yang sama pada baris yang sama menunjukkan tidak berbeda nyata (p < 0,05).



Gambar 1 RSM sintesis metil selulosa dari kulit biji kakao

Tabel 4 Data dari *analysis of variance* (ANOVA) dari nilai DS sintesis MC kulit biji kakao

| Respon                                | Model | Quadratic (Aliased)  |
|---------------------------------------|-------|----------------------|
| Significant model                     |       | <0,0001 <sup>s</sup> |
| Lack of fit                           |       | 0,0004 <sup>s</sup>  |
| R-squared (R <sup>2</sup> )           |       | 0,9799               |
| Adj. R-squared (adj. R <sup>2</sup> ) |       | 0,9617               |
| Adequate precision                    |       | 18,462               |

keterangan: p<0.005 *significant* (s), p>0,05 *non-significant* (ns)

Tabel 5 Karakterisasi sifat fisikokimia metil selulosa kulit biji kakao dan komersil

| Karakteristik      | Selulosa Kulit biji kakao | MC Kulit biji kakao     | MC komersial            |
|--------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Derajat substitusi | -                         | 1,93±0,04 <sup>a</sup>  | 2,02±0,07 <sup>a</sup>  |
| OHC (g/g)          | 1,41±0,08 <sup>a</sup>    | 2,53±0,05 <sup>b</sup>  | 2,58±0,33 <sup>b</sup>  |
| WHC (g/g)          | 2,18±0,13 <sup>a</sup>    | 3,04±0,10 <sup>b</sup>  | 5,34±0,84 <sup>c</sup>  |
| Lightness          | 83,39±0,26 <sup>a</sup>   | 84,32±0,67 <sup>a</sup> | 88,73±0,05 <sup>b</sup> |

Keterangan: Data dengan huruf yang sama pada baris yang sama menunjukkan tidak berbeda nyata (p < 0,05).

### Karakterisasi metil selulosa (MC)

Sintesis MC dari kulit biji kakao yang optimal dianalisis karakterisasi sifat fisikokimia dan dibandingkan dengan standar komersil (Tabel 5). Nilai DS MC yaitu 1,93 sedangkan MC komersil sebesar 2,02. Hasil analisis statistik menunjukkan tidak berbeda nyata nilai DS antara dua sampel tersebut. Hasil ini sejalan dengan penelitian sebelumnya yang memiliki nilai DS 1,30.

Nilai WHC dari MC komersil (5,34 g/g) lebih besar dari pada MC kulit biji kakao (3,04 g/g), meskipun demikian WHC dari MC kulit biji kakao lebih tinggi dari pada selulosa kulit biji kakao (2,18 g/g). Hal ini menunjukkan sintesis MC berhasil meningkatkan kemampuan pengikatan air. Hasil analisis OHC selulosa kulit biji kakao lebih kecil dari pada MC kulit biji kakao dan komersil. Peningkatan nilai OHC dikarenakan pembentukan reaksi metilasi pada MC bersifat hidrofobik. Nilai lightness dari selulosa, MC kulit biji kakao dan MC komersil tidak berbeda nyata secara statistik (p<0,05). Hal ini dapat dikatakan bahwa proses sintesis MC tidak mempengaruhi perubahan kecerahan dari MC yang diperoleh.

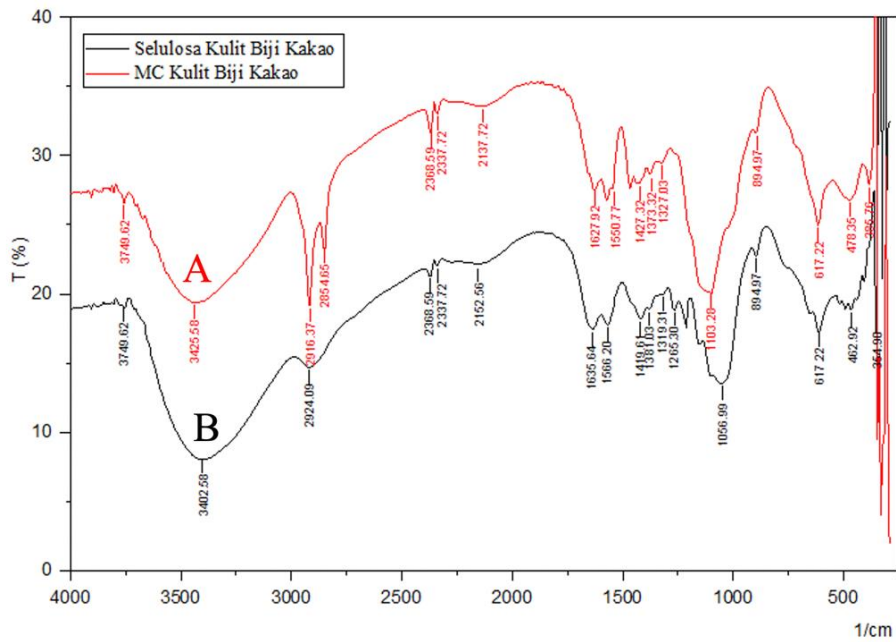
Spektra gugus fungsi dari MC kulit biji kakao dianalisis menggunakan FTIR. Pada Gambar 2 terlihat perbedaan gugus fungsi antara selulosa dan MC kulit biji kakao. Perbedaan antara selulosa dan MC kulit biji kakao terlihat pada panjang gelombang 3400 dan 2900 cm<sup>-1</sup>. Pada panjang gelombang 3402, 58 cm<sup>-1</sup> dan 3425,58 cm

<sup>-1</sup> menunjukkan gugus fungsi hidroksil (-OH). Intensitas gugus hidroksil dari MC mengalami penurunan dibandingkan selulosa. Hal ini berkaitan dengan berkurangnya hidroksil bebas dari MC dikarenakan terjadi reaksi metilasi. Perubahan pada panjang gelombang 2916 cm<sup>-1</sup> dari MC lebih panjang intensitasnya dibandingkan selulosa (2924 cm<sup>-1</sup>). Panjang gelombang tersebut adalah gugus C-H, yang mengindikasikan terjadi substitusi O-H menjadi C-H. Perubahan panjang gelombang ini menunjukkan efektivitas proses metilasi (Singh 2013).

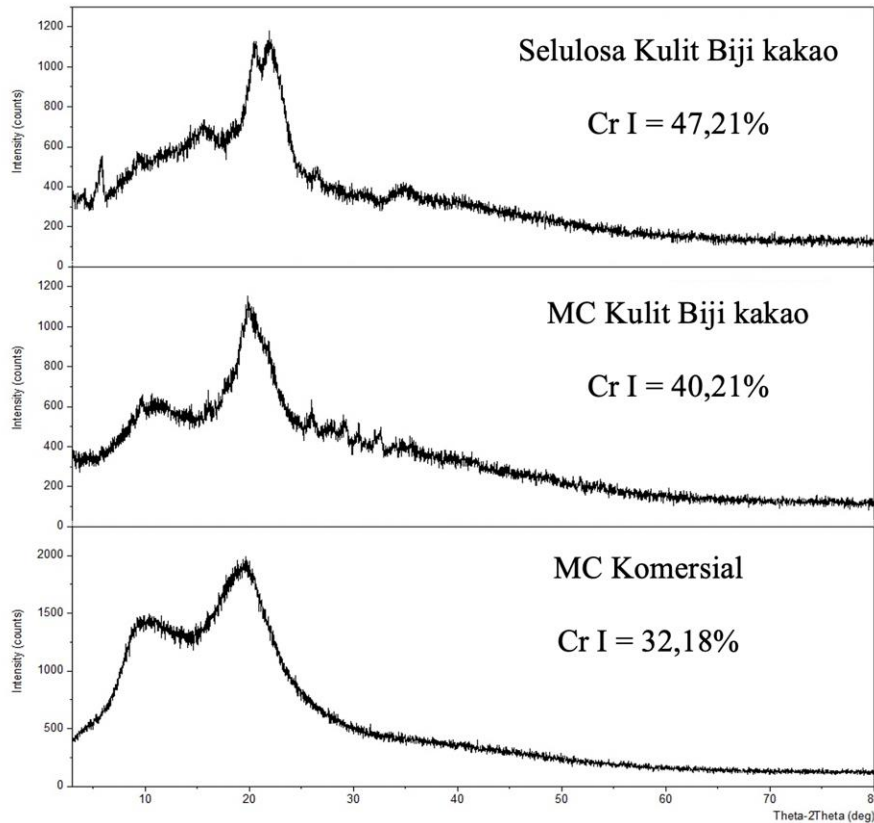
Kristalinitas dari MC kulit biji kakao (Gambar 3) memiliki intensitas puncak terkuat pada *peak* 2 theta (2θ) 9,66°; 20,42°; dan 20,48°. Nilai *peak* tersebut dapat dikatakan bahwa MC merupakan kristalinitas tipe II dengan *peak* terkuat pada 2θ 19° dan 22°, sedangkan selulosa adalah kristalinitas tipe I (*peak* 2θ 20,54°; 22,00°; dan 22,58°) yang ditandai dengan munculnya *peak* terkuat pada 2θ 22° dan 23°. Reaksi esterifikasi dari NaOH menyebabkan perubahan kristalinitas dari selulosa menjadi lebih amorf.

Perubahan indeks kristalinitas (Cr I) selulosa (47,21%) lebih besar dibandingkan MC kulit biji kakao (40,21%). Penurunan kristalinitas terjadi karena adanya NaOH menyebabkan terjadinya perengangan ikatan hidrogen inter dan intra molekul. Gugus hidroksil membentuk ikatan hidrogen dengan DSM menjadi terbentuk gugus metil. Hal ini menyebabkan berkurangnya daerah kristalin dan meningkat daerah amorf (Ferdiansyah *et al.* 2017, Setiaboma *et al.* 2024).

Nilai indeks kristalinitas MC kulit biji kakao lebih banyak terjadi di daerah amorf dibandingkan daerah kristalin (Vieira *et al.* 2012).  
 reaksi metilasi menggunakan dimetil sulfat



Gambar 2 Spektra selulosa dan MC kulit biji kakao



Gambar 3 Kristalinitas selulosa dan metil selulosa kulit biji kakao

## KESIMPULAN

Derajat substitusi metil selulosa kulit biji kakao dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH, dimetil sulfat, dan suhu metilasi. Kondisi optimum sintesis metil selulosa pada konsentrasi NaOH 21,29%, penambahan dimetil sulfat 3,62 ml, dan suhu metilasi 51,09°C yang menghasilkan derajat substitusi  $1,93 \pm 0,04$  (termasuk DS *food grade*), OHC  $2,53 \pm 0,05$  g/g, WHC  $3,04 \pm 0,10$  g/g, nilai *lightness*  $84,32 \pm 0,67$  dan indeks kristalinitas 40,21%.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih Kepala dan teknisi Laboratorium Rekayasa Proses Pengolahan Hasil Pertanian, Laboratorium Kimia dan Biokimia Pangan, Laboratorium Bioteknologi, Laboratorium Pangan dan Gizi dari Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada.

## DAFTAR PUSTAKA

- Betts, W. B., R. K. Dart, A. S. Ball, and S. L. Pedlar. 1991. Biosynthesis and Structure of Lignocellulose (January):139–155.
- Çelikçi, N., C. A. Ziba, and M. Dolaz. 2022. Synthesis and Characterization Of Carboxymethyl Cellulose (CMC) From Different Waste. *Cellulose Chemistry and Technology* 56(Cmc):55–68.
- Ferdiansyah, M. K., D. W. Marseno, and Y. Pranoto. 2017. Optimasi Sintesis Karboksi Metil Selulosa (CMC) dari Pelelah Kelapa Sawit Menggunakan Response Surface Methodology (RSM). *Agritech* 37(2):158.
- Filho, G. R., R. M. N. de Assunção, J. G. Vieira, C. da S. Meireles, D. A. Cerqueira, H. da Silva Barud, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq. 2007. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability* 92(2):205–210.
- Juarez-Enriquez, E., I. Salmeron-Ochoa, N. Gutierrez-Mendez, H. S. Ramaswamy, and E. Ortega-Rivas. 2015. Shelf life studies on apple juice pasteurised by ultrahigh hydrostatic pressure. *Lwt* 62(1):915–919.
- Kausar, T., M. A. Kausar, S. Khan, and S. Haque. 2021. Optimum Additive Composition to Minimize Fat in Functional Goat Meat Nuggets : A Healthy Red Meat Functional Food.
- Keshani, S., A. Luqman Chuah, M. M. Nourouzi, A. R. Russly, and B. Jamilah. 2010. Optimization of concentration process on pomelo fruit juice using response surface methodology (RSM). *International Food Research Journal* 17(3):733–742.
- Klunklin, W., K. Jantanasakulwong, Y. Phimolsiripol, N. Leksawasdi, P. Seesuriyachan, T. Chaiyaso, C. Insomphun, S. Phongthai, P. Jantrawut, S. R. Sommano, W. Punyodom, A. Reungsang, T. M. P. Ngo, and P. Rachtanapun. 2021. Synthesis, characterization, and application of carboxymethyl cellulose from asparagus stalk end. *Polymers* 13(1):1–15.
- Mussatto, S., and J. Teixeira. 2010. Lignocellulose as raw material in fermentation processes. *applied Microbiology an Microbial Biotechnology* 2:897–907.
- Nguyen Thoai, D., C. Tongurai, K. Prasertsit, and A. Kumar. 2018. Predictive Capability Evaluation of RSM and ANN in Modeling and Optimization of Biodiesel Production from Palm (*Elaeisguineensis*) Oil. *International Journal of Applied Engineering Research* 13(10):7529–7540.
- Perkebunan, D. J. 2021. Produksi Kakao Menurut Provinsi di Indonesia , 2017 - 2021 Cocoa Production by Province in Indonesia , 2017 - 2021 2021:2021.
- Rahmidar, L., I. Nurilah, and T. Sudiarty. 2018. Karakterisasi Metil Selulosa Yang Disintesis Dari Kulit Jagung (*Zea Mays*). *PENDIPA Journal of Science Education* 2(1):117–122.
- Redgwell, R., V. Trovato, S. Merinat, D. Curti, S. Hediger, and A. Manez. 2003. Dietary fibre in cocoa shell: characterisation of component polysaccharides. *Food Chemistry* 81(1):103–112.
- Rojo-Poveda, O., L. Barbosa-Pereira, L. Mateus-Reguengo, M. Bertolino, C. Stévigny, and G. Zeppa. 2019. Effects of particle size and extraction methods on cocoa bean shell functional beverage. *Nutrients* 11(4):1–19.
- Setiaboma, W., A. Fizriani, D. W. Marseno, and Supriyanto. 2024. Optimization of carboxy methyl cellulose (CMC) from cacao (*Theobroma cacao* L.) shells using respond

- surface methodology. *AIP Conference Proceedings* 2973(1):050011.
- Šimurina, O. D., B. V Filipčev, B. D. Marić, B. R. Cvetković, and M. I. B. Solarov. 2014. Comparative Study On The Physico-Chemical , Textural And Thermal Properties Of Instant Porridges Based On. *Food and Feed Research* 45(1):27–35.
- Singh, R. K. 2013. Methylcellulose synthesis from corn cobs: Study of the effect of solvent conditions on product properties by thermal analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 114:809–819.
- Utami, R. R., Jamilah, R. Wahyudi, W. P. Tangkin, I. Thamrin, A. N. Amalia, D. Indriana, Rosniati, M. Yumas, A. Assa, and M. Ariyanti. 2021. Antioxidant activities of cocoa bean shell from North Luwu and Gunungkidul as an active compound of packaging material. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 743(1).
- Vieira, J. G., G. R. Filho, C. D. S. Meireles, F. A. C. Faria, D. D. Gomide, D. Pasquini, S. F. D. Cruz, R. M. N. De Assunção, and L. A. D. C. Motta. 2012. Synthesis and characterization of methylcellulose from cellulose extracted from mango seeds for use as a mortar additive. *Polimeros* 22(1):80–87.
- Viera, R. G. P., G. R. Filho, R. M. N. de Assunção, C. da Carla, J. G. Vieira, and G. S. de Oliveira. 2007. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers* 67(2):182–189.
- Worku Kidane, S. 2021. Application of Response Surface Methodology in Food Process Modeling and Optimization. *Response Surface Methodology in Engineering Science*(October).
- Yeasmin, M. S., and M. I. H. Mondal. 2015. Synthesis of highly substituted carboxymethyl cellulose depending on cellulose particle size. *International Journal of Biological Macromolecules* 80(December 2017):725–731.