

Optimasi Sintesis Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC) dari Kulit Koro Pedang Putih (*Canavalia ensiformis* L. (DC))

Optimization Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC) Synthesis from White Jack Bean Hulls (*Canavalia ensiformis* L. (DC))

Yanti Nopiani¹, Agnes Murdiati², Widiastuti Setyaningsih²

¹Jurusan Teknologi Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Riau, Kampus Bina Widya, Jl. H. R. Soebrantas Km. 12,5, Pekanbaru, Riau, Indonesia

²Departemen Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Jl. Flora No 1, Bulaksumur, Yogyakarta 55281, Indonesia

*Penulis korespondensi: Yanti Nopiani, Email: ynopiani@gmail.com; agnesmurdiati@ugm.ac.id

Tanggal submit: 22 Januari 2019; Tanggal revisi: 9 Oktober 2020;
Tanggal penerimaan: 8 Januari 2021

ABSTRAK

Kulit koro pedang putih dapat digunakan sebagai sumber selulosa. Salah satu alternatif untuk meningkatkan aplikasi selulosa adalah dengan memodifikasi selulosa menjadi produk turunan selulosa yaitu *Hydroxypropyl Methyl Cellulose* (HPMC). Tujuan dari penelitian ini adalah melakukan optimasi terhadap sintesis dan karakteristik HPMC dari selulosa kulit koro pedang putih. Proses optimasi didahului dengan kajian literatur untuk menentukan kisaran titik percobaan dengan variabel terikat berupa molar substitusi (MS) dan Derajat Substitusi (DS). Diperoleh titik percobaan dengan variasi konsentrasi NaOH (5, 22,5, dan 40%), variasi Dimetil Sulfat (DMS) (40, 80, dan 120%), dan variasi Proilen Oksida (PO) (80, 120, dan 160%). Kemudian optimasi sintesis HPMC dilakukan dengan menggunakan *Box-Behnken design* (BBD) lalu dianalisis menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM). Berikutnya HPMC dikarakterisasi meliputi molar substitusi (MS), Derajat Substitusi (DS), *water holding capacity* (WHC), *oil holding capacity* (OHC), *lightness*, rendemen, kristalinitas dan spektra FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi HPMC. Hasil optimasi sintesis HPMC dari selulosa kulit koro pedang putih berdasarkan RSM diperoleh titik optimum pada konsentrasi NaOH 23,11%, DMS 43,4% dan PO 81,8%. dengan karakterisasi kadar air 9,04% (wb); MS 0,15; DS 1,18; WHC 2,20 g/g; OHC 2,09 g/g; *lightness* 90,93; rendemen 114,78% dan kristalinitas 64%. Spektra FT-IR HPMC koro pedang putih terbaca pada bilangan gelombang 2924 cm⁻¹ (CH dan CH₂ *Stretching*), 1373 cm⁻¹ (CH₃ *Bonding*), 1118 cm⁻¹ (C-O-C), 1319 cm⁻¹ (O-H *Plane Bonding*) dan 848, 68 cm⁻¹ (C-O-C pada 1,4 β *glikosidic linkage*) yang merupakan ciri khas dari gugus fungsional HPMC.

Kata kunci: BBD; HPMC; RSM; kulit koro pedang putih

ABSTRACT

White jack bean hulls can be used as a source of cellulose. To increase the application of cellulose, its derivative can be formed such as Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC). The purpose of this study was to optimize the synthesis and characterization of HPMC from white jack bean hulls. The optimization was preceded by a literature review to determine the range of experimental points with the dependent variables of molar substitution (MS) and the degree of substitution (DS). Experimental points were obtained with variations of NaOH concentrations

(5; 22.5; and 40%), variations in Dimethyl Sulfate (DMS) (40; 80; and 120%) and variations in Propylene Oxide (PO) (80; 120; and 160%). Then optimization of HPMC synthesis was carried out using a Box-Behnken design (BBD) and then analyzed using Response Surface Methodology (RSM). Furthermore, HPMC was characterized by molar substitution (MS), degree of substitution (DS), water holding capacity (WHC), oil holding capacity (OHC), lightness, yield, crystallinity and FT-IR spectra to determine the functional groups of HPMC. The optimization of the HPMC synthesis from white jack bean hull cellulose based on RSM was achieved by the use of 23.11% NaOH solution, 43.4% DMS and 81.8% PO. The characteristics of the optimized HPMC were MS of 0.13; DS of 1.14; water content of 9.04 % (wb); WHC of 2.20 g/g; OHC of 2.09 g/g; lightness of 90.93, yield of 114.78 and crystallinity of 64%. FT-IR spectra of HPMC from white jack bean hull cellulose read at wave number of 2924 cm^{-1} (CH dan CH_2 stretching), 1373 cm^{-1} (CH_3 Bonding), 1118 cm^{-1} (C-O-C) 1319 cm^{-1} (O-H plane bonding) and 848.68 cm^{-1} (C-O-C 1,4 β glikosidic linkage) which are the characteristics of HPMC functional groups.

Keywords: BBD; HPMC; RSM; white jack bean hull

PENDAHULUAN

Tanaman koro pedang putih banyak ditemui di beberapa wilayah Indonesia seperti Lampung, Jawa, Bali, Sulawesi dan Nusa Tenggara Barat. Koro pedang berpotensi sebagai sumber pangan alternatif karena sifatnya yang mudah dibudidayakan (Murdiati dkk., 2014). Upaya peningkatan potensi kacang koro dapat dilakukan dengan memanfaatkannya sebagai bahan dasar berbagai olahan makanan. Menurut Murdiati (2014), kandungan protein, lemak dan karbohidrat *by difference* koro pedang putih berturut-turut adalah 31,81% (db), 0,50% (db) dan 64,60% (db). Tingginya kandungan protein dan karbohidrat koro pedang putih membuka peluang baru pemanfaatannya dalam bidang pangan. Pemanfaatan koro pedang putih dalam bidang pangan diantaranya adalah sebagai pengganti kedelai pada produk tempe (Ma'rifat, 2014), dan kecap (Garnida dkk., 2014), tepung (Gilang dkk., 2013) dan Yogurt (Djali dkk., 2016).

Pemanfaatan koro pedang putih menjadi berbagai macam olahan pangan menyisakan *by product* berupa kulit. Menurut Aurelia (2016), 1,5 kg biji koro pedang putih menghasilkan kurang lebih 200 g kulit koro pedang putih kering. Namun, Kulit koro pedang putih ini masih memiliki kandungan kimia seperti lignin 8,05%, hemiselulosa 28,49%, dan selulosa 46% (Arumsari, 2016). Tingginya kandungan selulosa pada kulit koro pedang putih dapat dijadikan sebagai sumber selulosa yang dapat dimanfaatkan pada bidang pangan. Untuk meningkatkan aplikasi selulosa, maka dibutuhkan derivatisasi selulosa seperti HPMC (*hydroxypropyl methyl cellulose*). Kelompok metil dan eter *hydroxypropyl* disubstitusi ke struktur selulosa dengan mereaksikan selulosa alkali dengan metil klorida dan Propilen Oksida (Burdock, 2007).

HPMC yang aman digunakan dalam pangan adalah HPMC yang memiliki nilai molar substitusi (MS) 0,02 – 0,3 dan Derajat Substitusi (DS) 1,1 – 2,2 (Fenema,

1996). Nilai MS dipengaruhi oleh banyaknya komponen Propilen Oksida yang terikat dengan gugus hidroksil bebas pada atom C2, C3, dan C6, sementara nilai DS adalah banyak nya senyawa Dimetil Sulfat yang terikat pada gugus hidroksil bebas pada atom C2, C3, dan C6 dalam membentuk ikatan eter (Burdock, 2007).

Pembentukan ikatan eter dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH, ketersediaan agen pereaksi, suhu dan waktu. Penggunaan NaOH pada reaksi eterifikasi akan meningkatkan reaktivitas gugus hidroksil pada atom C *anhidroglukosa* secara berurutan adalah C6, C2, dan C3 (Ass dkk., 2006). Selain itu, agen pensubstitusi juga berpengaruh terhadap sintesis HPMC. Ketersediaan agen pensubstitusi akan mempengaruhi nilai MS dan DS HPMC.

HPMC diperoleh dengan menambahkan gugus metil dan eter hidroksipropil yang disubstitusikan ke *Backbone* selulosa menggunakan perantara larutan alkali dengan menggunakan larutan Dimetil Sulfat (DMS) dan Propilen Oksida (PO) (Burdock, 2007). Penelitian mengenai sintesis HPMC dari *by-product* telah dilakukan oleh Hutomo (2012) yaitu HPMC dari *Pod Husk Cacao* dan Ellen (2016) HPMC dari *mesocarp* kelapa. Dalam penelitian tersebut, peneliti melihat pengaruh konsentrasi NaOH dan Propilen Oksida terhadap HPMC yang dihasilkan. Sementara belum ada penelitian yang menggunakan variasi Faktor NaOH, Dimetil Sulfat (DMS), dan Propilen Oksida. Oleh sebab itu, peneliti ingin melihat pengaruh ketiga variabel tersebut pada sifat HPMC yang dihasilkan.

Berdasarkan latar belakang tersebut maka untuk memperoleh HPMC yang sesuai dengan standar *food grade* perlu dilakukan optimasi penambahan konsentrasi natrium hidroksida, Propilen Oksida, dan Dimetil Sulfat,. Selanjutnya, HPMC yang dihasilkan dilakukan karakterisasi sehingga dapat diketahui sifat fisik-kimianya dan diharapkan mampu memberikan informasi mengenai pemanfaatan kulit biji koro pedang menjadi produk tambahan pangan.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah biji koro pedang putih yang diperoleh dari petani dari Wonogiri, Provinsi Jawa Tengah Indonesia. Bahan kimia yang digunakan adalah NaOH (teknis dan PA), NaCl, NaOCl, Na-bisulfit, etanol absolut 96%, isopropanol, asam asetat 90% (PA), propilen glikol (PA), Nin Hidrin, Dimetil Sulfat (PA), Propilen Oksida (PA), dan bromin. Bahan-bahan kimia tersebut diperoleh dari CV. Khrisna Utama dan Laboratorium Rekayasa Proses dan Pengolahan Pangan Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Gadjah Mada. Selanjutnya selulosa komersial dan HPMC komersial *brand* Sigma Chemical Co.USA diperoleh dari CV. Khrisna Utama.

Ekstraksi Selulosa dari Kulit Kacang Koro Pedang Putih

Ekstraksi selulosa dilakukan sesuai dengan metode Aurelia (2016) yaitu 25 g tepung kulit koro ditambah larutan NaOH 10% sebanyak 500 mL, kemudian dimasak pada suhu 100 °C selama 3 jam. Selanjutnya dilakukan pencucian dan penyaringan dengan air untuk menghilangkan sisa NaOH. Selanjutnya, ditambahkan 5 mL asam asetat 10%, 10 g NaCl dan 100 mL aquadest. Kemudian campuran tersebut dimasak pada suhu 60 °C selama 1 jam. Selanjutnya dicuci dan disaring dengan air mengalir untuk menghilangkan residu asam asetat dan NaCl. Proses berikutnya adalah melakukan *bleaching* pertama dengan menggunakan larutan NaOCl 3% sebanyak 125 mL, lalu dipanaskan pada suhu 60 °C selama 3 jam. Berikutnya dicuci dan disaring dengan air mengalir sampai sisa NaOCl hilang. Selanjutnya dilakukan *bleaching* kedua dengan menggunakan larutan Na-bisulfit 3% sebanyak 250 mL, kemudian dipanaskan kembali pada suhu 60 °C selama 3 jam. Proses selanjutnya adalah melakukan pencucian dan penyaringan kembali untuk menghilangkan sisa Na-bisulfit. Selulosa yang diperoleh kemudian dikeringkan dengan menggunakan *cabinet dryer* pada suhu 50 °C selama 7 jam. Selanjutnya, bubuk selulosa kering tersebut dihaluskan dan diayak agar mendapatkan ukuran yang seragam.

Sintesis dan Optimasi *Hydroxypropyl Methyl Cellulose* (HPMC)

Sintesis HPMC menggunakan metode yang sama seperti yang dilakukan oleh Hutomo (2012) yaitu 5 g selulosa kulit koro pedang putih dialkalisasi pada suhu 25 °C selama 60 menit dalam *water bath seaker* dengan menggunakan 20 mL NaOH dengan berbagai konsentrasi (5; 22,5; dan 40%) dalam 100 mL pelarut isopropanol. Selanjutnya dilakukan hidroksipropilasi dan

metilasi dengan penambahan berbagai variasi Propilen Oksida (v/g) (80, 120, dan 160 %) dan variasi Dimetil Sulfat (v/g) (40, 80, dan 120 %) lalu dipanaskan dalam *water bath seaker* pada suhu 50 °C selama 180 menit. Langkah berikutnya *slurry* dinetralisasi (pH= 7) dengan menggunakan asam asetat 10% dengan cara titrasi. Berikutnya, residu HPMC dicuci dengan menggunakan etanol 96% dan dikeringkan dengan menggunakan *cabinet dryer* pada suhu 60 °C selama 12 jam.

Sebelum melakukan optimasi, tahap awal yang dilakukan adalah menentukan titik tengah, titik minimum (-1), dan titik maksimum (+1) yang disajikan pada Tabel 1 dari masing-masing faktor (konsentrasi NaOH, volume Dimetil Sulfat, dan volume Propilen Oksida). Penentuan titik tengah ini bertujuan untuk memperoleh titik terdekat dengan kondisi optimum yang dapat dicapai pada proses sintesis HPMC berdasarkan nilai Molar Substitusi (MS) dan Derajat Substitusi (DS). MS dan DS yang sesuai dengan standar mutu pangan adalah HPMC yang memiliki rentang nilai MS 0,02-0,3 dan DS 1,1 - 2,2 (Fenema, 1996). Selanjutnya, dilakukan optimasi sintesis HPMC dengan menggunakan *Box-Behnken Design* (BBD) (Tabel 2) dan dianalisis menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM).

Tabel 1. Titik tengah pada konsentrasi NaOH, volume DMS, dan PO

Faktor (v/g)	-1	0	+1
NaOH (A) (%)	5	22,5	40
DMS (B) (%)	40	80	120
PO (C) (%)	80	120	160

Karakterisasi *Hydroxypropyl Methyl Cellulose* (HPMC)

Metode Analisa yang digunakan untuk menganalisa HPMC adalah analisa kadar air (AOAC 1990), kadar abu (AOAC 1990), *lightness* (Rosell dkk., 2009), kristalinitas (Li dkk., 2007), *oil holding capacity* (OHC) (Chau & Cheung, 1998), *water holding capacity* (WHC) (Chau & Cheung, 1998) Molar substitusi (MS) (Johnson, 1969) dan Derajat Substitusi (DS) (Viera dkk., 2007).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi Selulosa dari Kulit Koro Pedang Putih

Komposisi kimia hasil isolasi selulosa yang dilakukan dengan menggunakan metode Aurelia (2016) disajikan pada Tabel 3.

Berdasarkan Tabel 3, Kadar air selulosa kulit koro pedang putih adalah 4,85% (wb) dan selulosa komersial

Tabel 2. Rancangan RSM *Box Behnken Design*

Run	NaOH (A) mL	DMS (B) (mL)	PO (C) (mL)	MS	DS	WHC	OHC
1	40	2	6	0,134	0,333	1,48	2,645
2	22,5	2	8	0,108	0,39	2,265	2,69
3	22,5	4	6	0,128	1,115	2,115	2,23
4	22,5	2	4	0,147	0,418	2,25	2,49
5	22,5	6	4	0,107	0,421	3,12	2,76
6	40	4	8	0,115	0,36	1,575	2,62
7	5	2	6	0,077	0,448	2,275	2,125
8	5	4	4	0,088	0,419	2,645	2,43
9	22,5	6	8	0,126	0,448	3,03	2,645
10	5	4	8	0,057	0,363	2,915	2,62
11	22,5	4	6	0,167	1,15	2,275	2,325
12	22,5	4	6	0,171	1,155	2,26	2,48
13	40	4	4	0,084	0,478	2,25	2,23
14	22,5	4	6	0,128	1,115	2,115	2,23
15	5	6	6	0,077	0,391	2,94	2,99
16	22,5	4	6	0,167	1,15	2,275	2,325
17	40	6	6	0,015	0,514	1,635	2,625

Tabel 3. Fisikokimia selulosa koro pedang putih dan selulosa komersial

Komponen	Selulosa kulit koro pedang putih	Selulosa komersial
Kadar air (% wb)	4,85	11,69*
Kadar abu (% db)	0,19	0,3*
<i>Lightness</i>	93,12	92,08*
Kristalinitas (%)	50,87	32,59
Gugus FTIR	3348 cm ⁻¹ (OH <i>stretching</i>) 2900,94 (CH dan CH ₂ <i>stretching</i>) 1111 (C-O-C)	3402 cm ⁻¹ (OH <i>stretching</i>) 2900,94 (CH dan CH ₂ <i>stretching</i>) 1157,29 (C-O-C)

*Sumber: Pawening (2017)

11,69% (wb). Kadar air selulosa kulit koro ini masuk dalam kisaran kadar air tepung-tepungan berdasarkan SNI (Standar Nasional Indonesia) nomor 01-3751-2009 dengan nilai maksimum 14,7% (Hartanto, 2012). Adapun nilai *lightness* selulosa koro pedang putih adalah 93,12 dan nilai *lightness* selulosa komersial adalah 92,08. Berikutnya, nilai kristalinitas selulosa koro pedang putih adalah 50,87 % dan kristalinitas selulosa komersial adalah 32,59%. Kristalinitas selulosa dipengaruhi oleh ikatan hidrogen inter dan intra-molekuler pada selulosa (Marseno dkk., 2014). Menurut Foyle (2007), ikatan hidrogen antar molekul selulosa ini menghasilkan formasi area rigid kristalin yang sulit untuk dimasuki air. Ikatan inter-molekul

adalah ikatan yang terjadi diantara molekul terpisah dan ikatan intra-molekul adalah ikatan yang terjadi diantara bagian molekul yang sama (Sheng dkk., 2019).

Selanjutnya adalah analisa gugus fungsional dengan menggunakan FTIR. Hasil FTIR pada selulosa koro pedang putih terdapat penyerapan pada panjang gelombang 3348 cm⁻¹ (OH *stretching*), 2900,94 cm⁻¹ (CH dan CH₂ *stretching*) dan 1111 cm⁻¹ (C-O-C). Kemudian pada selulosa komersial terdapat serapan pada panjang gelombang 3402 cm⁻¹ (OH *stretching*), 2900,94 cm⁻¹ (CH dan CH₂ *stretching*), dan 1157,29 cm⁻¹ (C-O-C). Serapan pada panjang gelombang ini diketahui menunjukkan adanya serapan gugus OH, CH, CH₂, dan C-O-C yang menunjukkan terdapat

kelompok hidroksil bebas, hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Bhadani dan Gray (1983) dimana penyerapan kelompok hidroksil terjadi pada panjang bilangan gelombang 3500-3400 cm^{-1} .

Pengaruh NaOH, DMS, dan PO terhadap Molar Substitusi (MS) HPMC Kulit Koro Pedang Putih

Optimasi dilakukan dengan menggunakan variasi konsentrasi NaOH, jumlah Propilen Oksida, dan jumlah Dimetil Sulfat (DMS) agar diperoleh MS (molar substitusi) berkisar antara 0,02 – 0,3. Pemilihan rentang MS dan DS ini digunakan sebagai parameter utama HPMC yang aman diaplikasikan pada pangan. Molar Substitusi (MS) adalah jumlah mol Propilen Oksida yang bereaksi dengan unit *anhidroglikosa* (Otoni dkk., 2018).

Hasil uji statistik kesesuaian model (Tabel 4) menunjukkan nilai koefisien determinasi 0,87 dan *p-value* lebih kecil dari 0,05. Nilai koefisien determinasi sebesar 0,87 (87%) menandakan bahwa model cukup baik dalam menggambarkan sebaran data hasil penelitian. Nilai $p < 0,05$ menandakan bahwa terdapat pengaruh variabel bebas terhadap nilai MS. Kemudian, nilai *Lack of Fit* dari model desain eksperimental *Box Behnken* juga menunjukkan tidak signifikan. Nilai *Lack of Fit* yang tidak signifikan merupakan syarat untuk model yang baik karena menunjukkan adanya kesesuaian data respon dengan model eksperimental (Keshani dkk., 2010).

Tabel 4. Parameter statistik respon Molar Substitusi (MS)

Parameter	Nilai
Signifikansi (<i>p-value</i>) model	0,019
Koefisien determinasi	0,87
<i>Lack of fit</i>	<i>Not significant</i>

Hasil *surface plot* pengaruh NaOH, DMS, dan PO terhadap nilai MS memiliki model *plateau* (Gambar 1). *Surface plot* model *Plateau* menandakan bahwa titik maksimum masih berada dalam wilayah eksperimen (Vriesmann dkk., 2012). Hasil uji statistik menunjukkan bahwa terdapat interaksi antara NaOH dan DMS terhadap nilai MS. pemberian NaOH dan DMS secara bersama-sama secara signifikan ($p < 0,05$) dapat meningkatkan nilai MS HPMC. Selain itu, hasil ANOVA RSM menunjukkan bahwa pemberian NaOH secara kuadratik juga dapat meningkatkan nilai MS HPMC ($p < 0,05$). NaOH merupakan *swelling agent* yang akan meningkatkan *swellability* selulosa dan meningkatkan akses Propilen Oksida untuk masuk kedalam struktur selulosa (Abdel-Halim, 2014). NaOH sebagai agen aktivasi juga berperan dalam merubah struktur kristalinitas selulosa dari tipe I menjadi tipe II sehingga akan meningkatkan

aksesibilitasnya terhadap bahan kimia dengan cara pembengkakan struktur selulosa (Budtova & Navard, 2017). Pengaruh NaOH dan DMS dalam meningkatkan nilai MS juga tercatat pada penelitian yang dilakukan Hutomo (2012) yaitu sintesis HPMC dari *pod husk* kakao.

Sebaliknya, Propilen Oksida tidak berpengaruh signifikan ($p > 0,05$) terhadap kenaikan nilai MS. Menurut Jia (2016) dalam Satriani (2017), jumlah agen pensubstitusi dengan konsentrasi tinggi akan mengubah pH sistem reaksi dan cenderung untuk membentuk ikatan propilen glikolat sehingga efisiensi reaksi akan menurun. Selain itu, reaksi yang memiliki pH lebih dari 7 akan menyebabkan terjadinya pemanjangan pada gugus hidroksipropil (Hutomo, 2012). Reaksi ini menyebabkan gugus hidroksil yang tersedia tidak mampu berikatan dengan PO seluruhnya sehingga menyebabkan penurunan nilai MS.

Pengaruh NaOH, DMS, dan PO Terhadap Derajat Substitusi (DS) HPMC Kulit Koro Pedang Putih

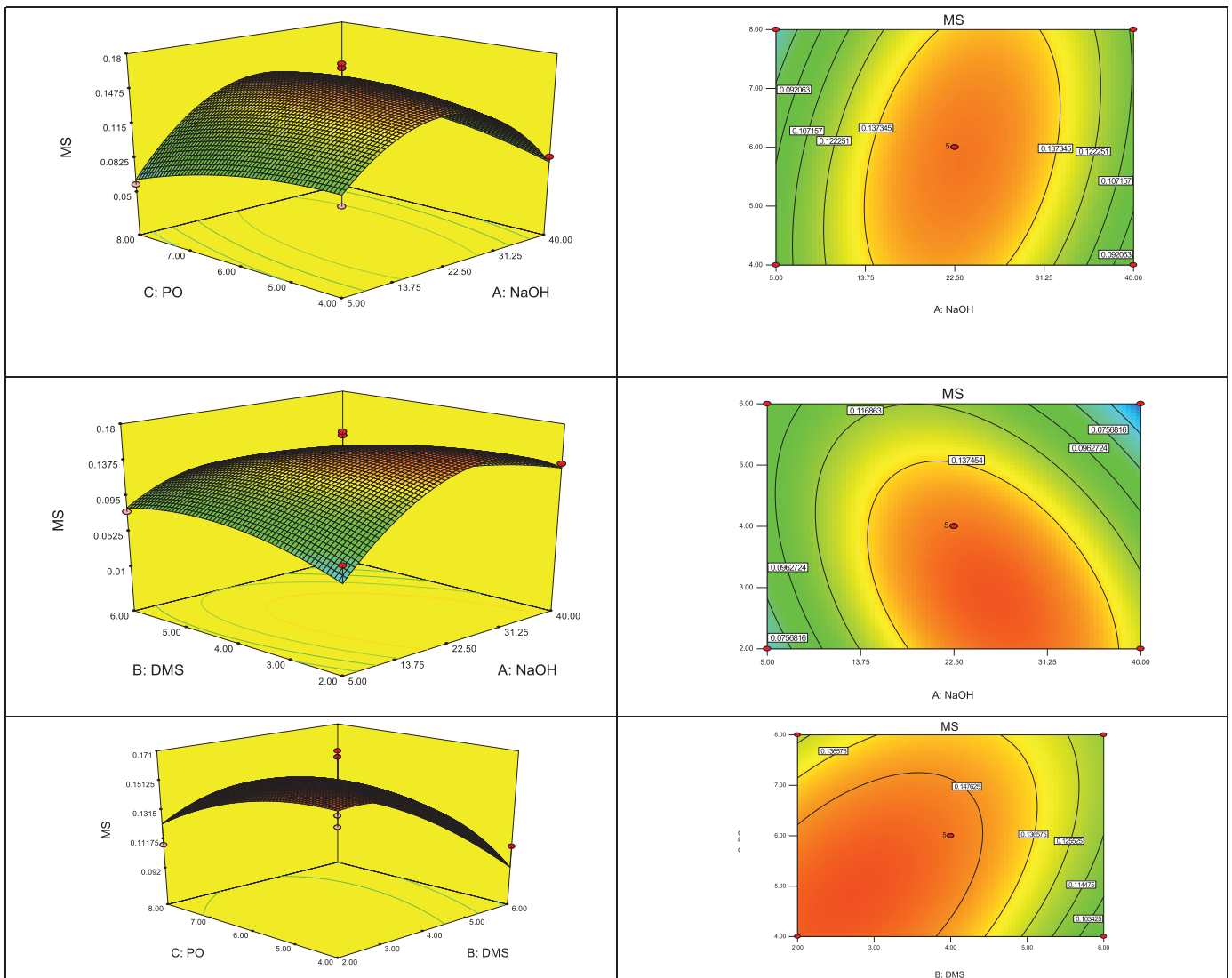
Derajat Substitusi (DS) adalah jumlah rata-rata dari kelompok hidroksil yang digantikan oleh kelompok metoksi dalam unit anhidroglikosa (Otoni dkk., 2018). Derajat Substitusi (DS) merepresentasikan jumlah rata-rata dari kelompok hidroksil dalam unit anhidroglikosa dibawah kondisi reaksi metilasi dengan Dimetil Sulfat (DMS). Nilai Derajat Substitusi (DS) tidak akan lebih dari 3, karena setiap unit anhidroglikosa hanya memiliki tiga kelompok hidroksil (Abdel-Halim, 2014).

Uji kesesuaian model (Tabel 5) menunjukkan *p-value* $< 0,05$, koefisien determinasi 0,99 dan *Lack of Fit* tidak signifikan. *Lack of fit* adalah penyimpangan atau ketidaktepatan terhadap model linier order pertama. Pengujian *Lack of Fit* artinya pengujian untuk mendeteksi apakah model linier order pertama tepat. Bila *Lack of Fit* tidak bermakna, maka model linier order pertama tepat. Berdasarkan data tersebut, maka desain *Box Behnken* model linier pertama sudah tepat (Keshani dkk., 2010).

Tabel 5. Parameter statistik respon DS

Parameter	Nilai
Signifikansi (<i>p-value</i>) model	$< 0,0001$
Koefisien determinasi	0,99
<i>Lack of fit</i>	<i>Not significant</i>

Hasil *Surface plot* yang disajikan pada Gambar 2 menunjukkan model kuadratik maksimum yang berarti bahwa titik maksimum berada dalam wilayah eksperimen. Hasil uji ANOVA RSM menunjukkan bahwa kombinasi NaOH dan DMS secara bersama-sama mampu meningkatkan nilai DS (*p-value* $< 0,05$). NaOH sebagai agen aktivasi dapat meregangkan struktur



Gambar 1. Pengaruh NaOH, PO, dan DMS terhadap MS HPMC

selulosa sehingga meningkatkan luas permukaan dan meningkatkan efektivitas reaksi (Oliveira dkk., 2015). Kemudian, NaOH mengubah area kristalin menjadi area amorf dengan cara meregangkan ikatan hidrogen intra dan intermolekuler selulosa (Wusterberg dkk., 2015). Area amorf tersebut akan mempermudah agensia metilasi masuk dan berinteraksi dengan cara mensubstitusi gugus hidroksil aktif menjadi gugus metoksil (Vieira dkk., 2012). Ketersediaan agen metilasi DMS tentu akan meningkatkan nilai DS karena akan memberikan akses yang lebih banyak untuk proses metilasi (Hutomo, 2012).

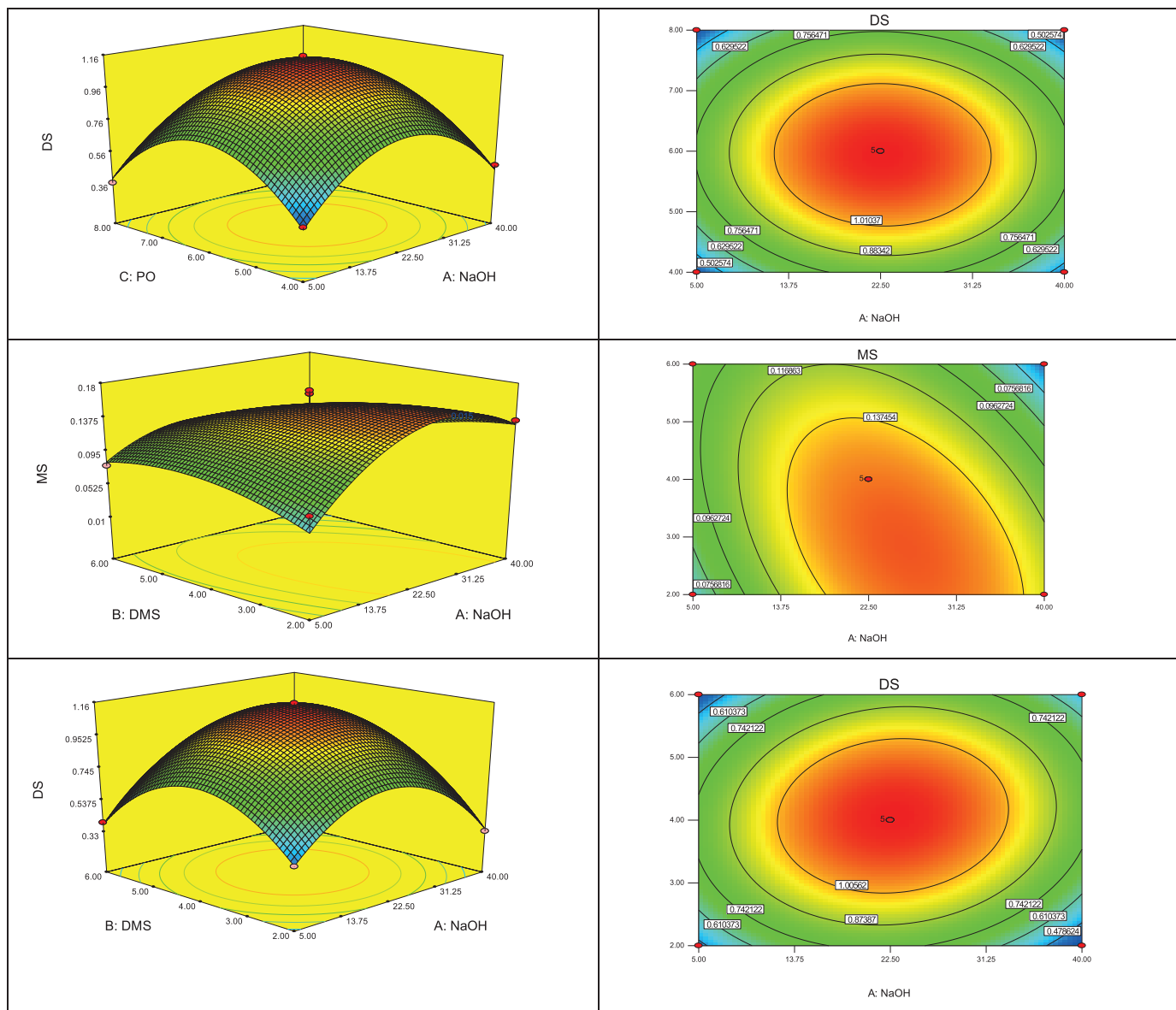
Pengaruh NaOH, DMS dan PO terhadap WHC dan OHC

Parameter berikutnya yang digunakan sebagai parameter HPMC yang aman untuk pangan adalah WHC

(*Water Holding Capacity*), dan OHC (*Oil Holding Capacity*). Uji kesesuaian model (Tabel 6) menunjukkan *p-value* lebih kecil dari 0,05, nilai koefisien determinasi 0,96 (96%), dan *lack of fit* tidak signifikan. Hal ini menandakan bahwa model cukup baik dalam menggambarkan sebaran data hasil penelitian.

Pengaruh konsentrasi NaOH, Dimetil Sulfat (DMS), dan Propilen Oksida terhadap OHC (*oil holding capacity*) disajikan pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3, Hasil uji statistik menunjukkan bahwa presentase DMS lebih berpengaruh signifikan (*p-value*<0,05) terhadap kenaikan nilai OHC HPMC dibandingkan dengan pengaruh NaOH dan Propilen Oksida (*p-value*>0,05).

Penambahan volume Dimetil Sulfat berpengaruh terhadap nilai OHC HPMC karena ketersediaan Dimetil Sulfat akan mempengaruhi jumlah gugus metoksil tersubstitusi. Semakin banyak jumlah gugus metoksil



Gambar 2. Pengaruh NaOH, DMS, dan PO terhadap DS HPMC

yang tersubstitusi, maka interaksi hidrofobik akan semakin meningkat. Peningkatan nilai OHC dipengaruhi oleh jumlah gugus metoksil yang tersubstitusi (nilai Derajat Substitusi (DS)). Semakin tinggi nilai DS HPMC, maka kemampuannya dalam menahan minyak akan semakin baik karena akan semakin banyak gugus metoksil yang bersifat hidrofobik (Viera dkk., 2007). Menurut Hutomo (2012), keseragaman gugus metoksil dan kristalinitas juga berpengaruh terhadap nilai OHC. Hasil statistik juga menunjukkan Kombinasi NaOH dan DMS secara bersama-sama juga mampu meningkatkan nilai OHC ($p\text{-value} < 0,05$).

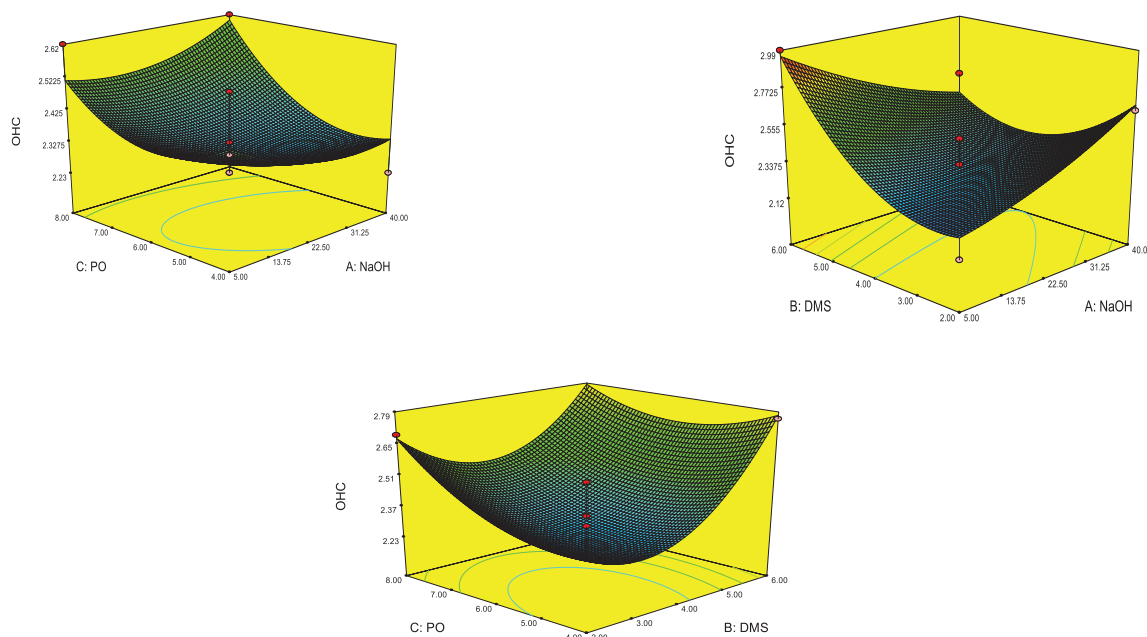
Pengaruh konsentrasi NaOH, Propilen Oksida, dan Dimetil Sulfat terhadap nilai WHC (*water holding capacity*)

disajikan pada Gambar 4. Uji kesesuaian model (Tabel 6) menunjukkan $p\text{-value}$ lebih kecil dari 0,05, nilai koefisien determinasi 0,84 (84%), dan *lack of fit* tidak signifikan. Hal ini menandakan bahwa model cukup baik dalam menggambarkan sebaran data hasil penelitian. Berdasarkan Gambar 4, hasil uji statistik ANOVA RSM menunjukkan NaOH dan DMS berpengaruh signifikan ($p\text{-value} < 0,05$) dalam meningkatkan nilai WHC HPMC. Sebaliknya Propilen Oksida tidak berpengaruh signifikan ($p\text{-value} > 0,05$) terhadap kenaikan nilai WHC. Meskipun demikian, uji statistik menunjukkan bahwa PO akan meningkatkan nilai WHC jika diberikan secara kuadratik ($p\text{-value} < 0,05$).

Peningkatan volume DMS akan mempengaruhi jumlah gugus metoksil yang tersubstitusi. Dimetil Sulfat

Tabel 6. Parameter statistik respon OHC dan WHC

Respon	Parameter statistik	Nilai
OHC	Signifikansi	0,03
	Koefisien determinasi	0,84
	<i>Lack of fit</i>	<i>Not significant</i>
WHC	Signifikansi	0,0003
	Koefisien determinasi	0,96
	<i>Lack of fit</i>	<i>Not significant</i>



Gambar 3. Pengaruh Konsentrasi NaOH, Dimetil Sulfat, dan Propilen Oksida terhadap OHC HPMC

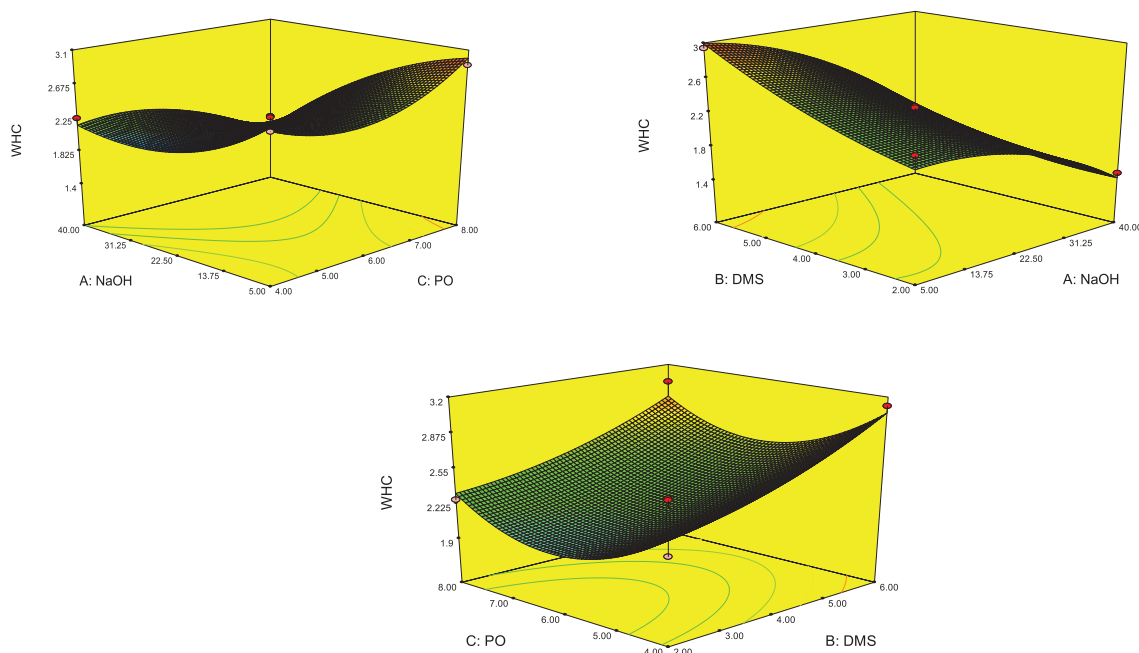
(DMS) berperan sebagai penyedia gugus metoksil yang bersifat hidrofobik. Semakin banyak volume DMS yang ditambahkan, maka akan semakin banyak pula gugus metoksil yang tersedia yang berfungsi mensubstitusi gugus hidroksil aktif pada selulosa. Sehingga saat berinteraksi dengan air, gugus-gugus metoksil yang bersifat hidrofob akan saling berinteraksi sehingga air akan terperangkap (Mansour dkk., 1994).

NaOH dapat meningkatkan nilai WHC karena NaOH berperan sebagai *swelling agent*. Menurut (Klemm dkk., 1998), derajat *swelling* disebabkan oleh dua faktor yaitu (1) jumlah molekul air yang dibawa ke dalam struktur selulosa oleh setiap ion alkali atau ion dipol dan (2) berapa banyak jumlah ion dipol yang dapat masuk dalam struktur selulosa yang akan meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi alkali hingga terbentuknya alkali selulosa. Kedua faktor tersebut berpengaruh dalam efisiensi reaksi eterifikasi pada sintesis HPMC. Peningkatan konsentrasi NaOH menyebabkan peningkatan akses hidroksipropil

dalam mensubstitusi grup hidroksi sehingga menghasilkan sifat hidrofilik (menyukai air). Namun, konsentrasi NaOH yang terlalu tinggi justru akan menurunkan nilai WHC. Hal ini disebabkan karena NaOH dapat mendegradasi selulosa sehingga menurunkan derajat polimerasinya (Haggag dkk., 2014).

Kristalinitas HPMC

Berdasarkan difraktogram XRD (Gambar 5), kristalinitas HPMC komersial dan HPMC koro pedang putih memiliki kristalinitas lebih tinggi yaitu 72% dan 64% dibandingkan dengan selulosa koro pedang putih sebesar 50,78%. Kenaikan derajat kristalinitas pada HPMC kulit koro pedang putih disebabkan oleh perlakuan alkalisasi yang dilakukan saat proses sintesis HPMC kulit koro pedang putih. Menurut Carrillo-Varela dkk. (2018) proses alkalisasi dengan menggunakan NaOH diatas 17,5% dapat meningkatkan derajat kristalinitas.



Gambar 4. Pengaruh Konsentrasi NaOH, Propilen Oksida dan Dimetil Sulfat terhadap WHC

Peningkatan kristalinitas tersebut disebabkan oleh rusaknya area amorf selulosa (Jiao & Xiong, 2014).

Peningkatan kristalinitas ini juga di sebabkan oleh kenaikan ukuran kristal karena adanya co-kristalisasi dari wilayah kristalin. Menurut (Duchemin dkk., 2012) co-kristalisasi area kristal awalnya terhambat oleh interkalasi antara rantai polisakarida non selulosa dengan rantai yang ada di luar selulosa. Namun dengan penghilangan polisakarida dapat mempromosikan co-kristalisasi selulosa dalam kristalit yang lebih besar dengan bergabungnya atau adanya koalisi dua atau lebih kristal. Hal ini sesuai dengan penelitian ini yaitu sintesis HPMC optimum diperoleh dengan menggunakan NaOH 23,11%.

Selain itu, hasil difraktogram XRD sampel HPMC kulit koro pedang putih dan sampel HPMC komersial, menunjukkan adanya puncak pada sudut 2 theta disekitar 10°. Hal ini mengindikasikan adanya substitusi pada HPMC kulit koro pedang putih meskipun intensitasnya rendah. Sedangkan, pada HPMC komersial puncak 2 theta di sekitar 10° lebih kuat dan jelas yang menunjukkan karakter lebih semikristalin. Hal ini sesuai dengan indeks kristalinitasnya, yaitu Indeks kristalinitas HPMC komersial lebih tinggi yaitu 72% dibandingkan dengan HPMC kulit koro pedang 64% (Vieira dkk., 2012).

Gugus Fungsional FT-IR

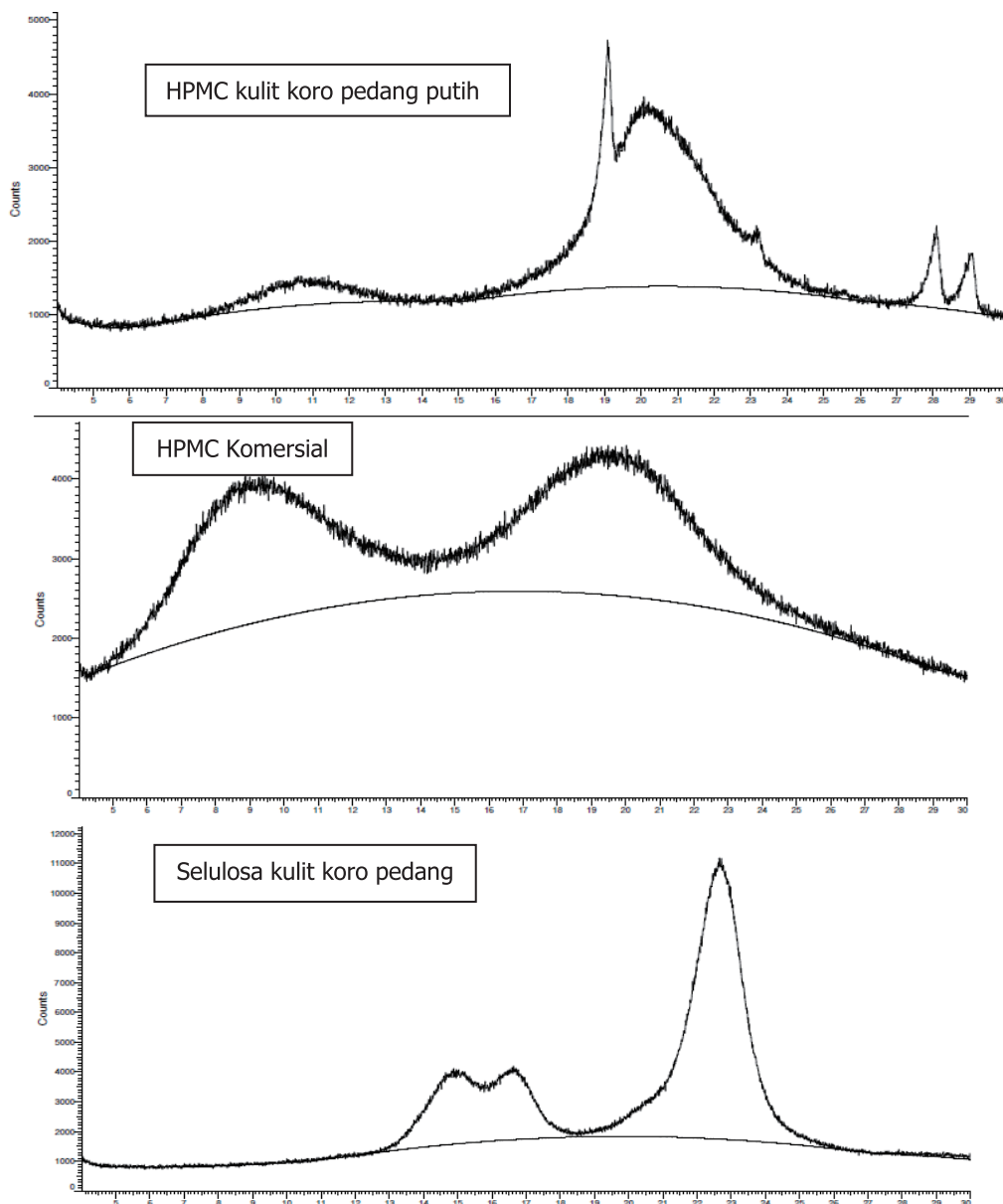
Gugus fungsional yang berkaitan dengan polimer HPMC adalah CH, CH₂, CH₃, C-O-C, C-O dan H-O-H.

Serapan pada bilangan gelombang 1250-1460 cm⁻¹ adalah gugus CH dan CH₂ *stretching*, 2850-2980 cm⁻¹ adalah CH₃ *stretching* pada 1000 cm⁻¹ adalah C-O-C dan C-O *stretching alcohol absorption*, pada bilangan gelombang 1648 cm⁻¹ adalah H-O-H *water absorption*, dan pada bilangan gelombang 3500 cm⁻¹ adalah ikatan hidrogen (Sakata & Yamaguchi, 2011). Hasil gugus fungsional FT-IR HPMC kulit koro pedang putih dan HPMC komersial disajikan pada Gambar 6.

Berdasarkan Gambar 6, pada HPMC kulit koro pedang putih terdapat serapan pada bilangan gelombang 3448 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya O-H *stretching*, serapan pada 2924,09 cm⁻¹ yang menunjukkan CH dan CH₂ *stretching*, serapan pada 1373 cm⁻¹ menunjukkan CH₃ *bonding*, serapan pada 1111 cm⁻¹ yang menunjukkan ikatan C-O-C yang merupakan ciri-ciri dari eter selulosa, serapan pada 1319 cm⁻¹ yang menunjukkan OH *plane bonding*, dan serapan pada 848,68 cm⁻¹ yang menunjukkan C-O-C pada 1,4 β glikosidik.

Serapan yang sama juga terdapat pada HPMC komersial, yaitu terdapat serapan pada bilangan gelombang di 3471 cm⁻¹, 2931 cm⁻¹, 1381 cm⁻¹, 1118 cm⁻¹, 1319 cm⁻¹, 1651 cm⁻¹, dan 894,97 cm⁻¹. Secara keseluruhan, HPMC kulit koro pedang putih memiliki spektra yang hampir sama, akan tetapi pada HPMC kulit koro pedang putih tidak terdapat serapan pada bilangan gelombang di sekitar 1648 cm⁻¹.

Perbedaan serapan terjadi pada bilangan gelombang di sekitar 1648 cm⁻¹ yang menunjukkan H-O-H *water bonding*. Pada HPMC kulit koro pedang putih tidak



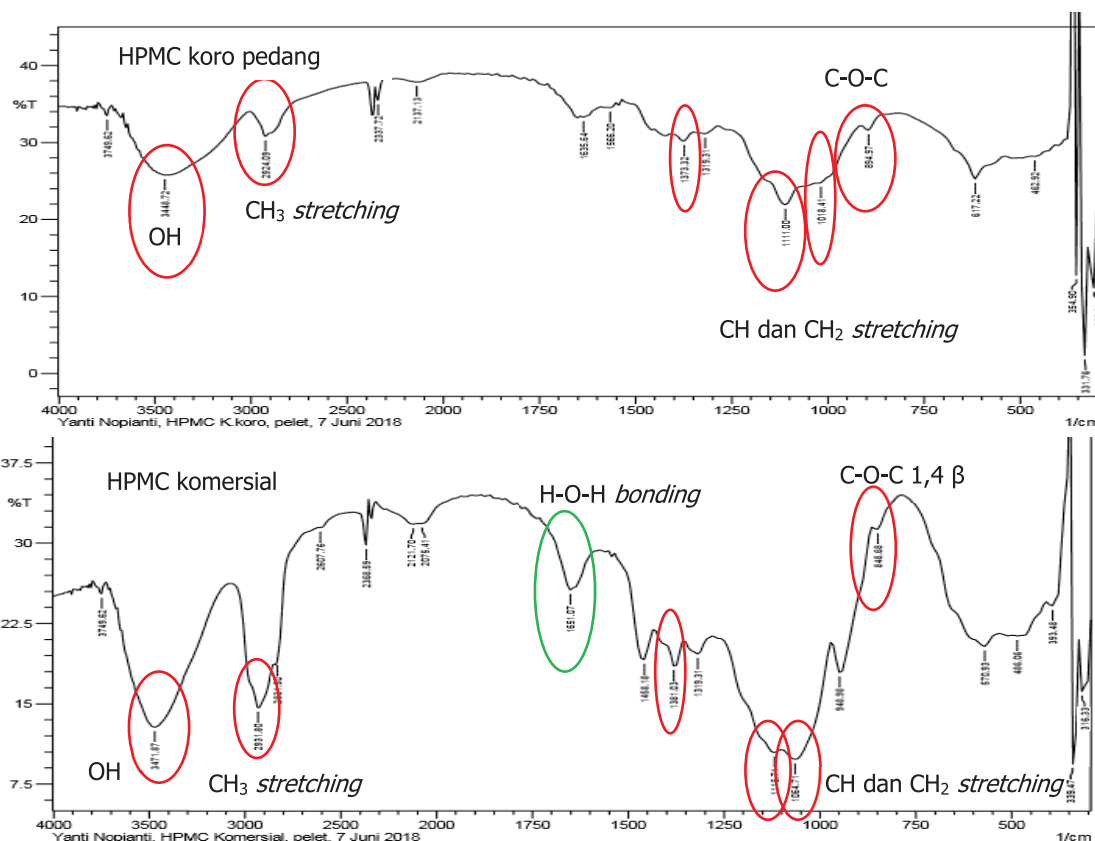
Gambar 5. XRD HPMC kulit koro pedang putih, HPMC komersial dan selulosa kulit koro pedang putih

terdapat serapan pada bilangan gelombang tersebut, sementara pada HPMC komersial terdapat serapan tepatnya pada bilangan gelombang $1651,07\text{ cm}^{-1}$. Tidak munculnya serapan dibilangan gelombang disekitar 1648 cm^{-1} pada HPMC kulit koro pedang putih diduga karena nilai DS HPMC kulit koro pedang putih lebih rendah yaitu 1,14 dibandingkan dengan nilai DS HPMC komersial yaitu 1,55. Rendahnya nilai DS berpengaruh terhadap nilai WHC HPMC kulit koro pedang putih yang lebih rendah ($2,20\text{ g/g}$) sementara nilai WHC HPMC komersial $6,07\text{ g/g}$. Diduga hal inilah yang menyebabkan tidak adanya serapan pada bilangan gelombang disekitar 1648 cm^{-1} yang menunjukkan adanya H-O-H *water bonding*.

Titik Optimum Sintesis HPMC Kulit Koro Pedang Putih

Optimasi dilakukan setelah diperoleh model matematika untuk masing-masing respon. HPMC kulit koro pedang putih yang diinginkan adalah HPMC yang memiliki nilai MS dan DS optimum sesuai dengan standar yang aman untuk pangan. Nilai MS dan DS yang aman untuk pangan adalah HPMC dengan rentang nilai MS $0,02 - 0,3$ dan nilai DS $1,1 - 2,2$ (Fenema, 1996).

Nilai *desirability* digunakan untuk menentukan derajat ketepatan hasil solusi optimal. Nilai *desirability* yang mendekati 1 menunjukkan nilai ketepatan yang semakin tinggi (Nurmiah dkk., 2013). Berdasarkan nilai



Gambar 6. Gugus fungsional HPMC kulit koro pedang putih dan HPMC komersial

Tabel 7. Karakteristik HPMC kulit koro dan HPMC komersial

Parameter	HPMC kulit koro pedang putih	HPMC komersial	Standar HPMC <i>food grade</i>
Kadar air % (wb)	9,042	6,01	-
MS	0,15	0,20	0,02 - 0,3
DS	1,18	1,55	1,1 - 2,2
WHC (g/g)	2,20	6,07	Min 3,41
OHC (g/g)	2,09	2,36	Min 1,31
Lightness	90,93	91,89	
Rendemen (%)	114,78	-	

desirability tersebut, salah satu formula yang memiliki nilai *desirability* tinggi adalah formula NaOH 23,11%, DMS 43,4%, dan PO 81,8% dengan nilai *desirability* 1. Oleh sebab itu, titik tersebut dipilih sebagai titik optimum pada sintesis HPMC kulit koro pedang putih ini. Selanjutnya titik optimum prediksi RSM tersebut diverifikasi dan dikarakterisasi meliputi nilai MS, DS, kadar air, OHC, WHC, lightness, dan rendemen.

Hasil karakteristik HPMC optimum memiliki nilai kadar air 9,04% (bk); MS 0,15; DS 1,18; WHC 2,20 g/g; OHC 2,09 g/g; *Lightness* 90,93% dan rendemen

sebesar 114,78%. Perbandingan Karakteristik HPMC kulit koro pedang putih dan HPMC komersial disajikan pada Tabel 7.

Berdasarkan Tabel 7, dapat diketahui bahwa MS dan DS HPMC kulit koro pedang putih lebih rendah (MS 0,15 dan DS 1,18) dibandingkan dengan HPMC komersial (MS 0,20 dan DS 1,55). Tingginya nilai MS dan DS pada HPMC komersial menunjukkan banyaknya kelompok hidroksipropil dan metil yang tersubstitusi dalam struktur selulosa Menurut (Marseno dkk. (2014), peningkatan nilai MS akan meningkatkan kemampuan HPMC dalam

memerangkap air dalam sistem. Hal ini terlihat bahwa nilai WHC pada HPMC komersial lebih tinggi yaitu 6,07 g/g dibandingkan dengan HPMC kulit koro pedang putih yaitu 2,20 g/g. Nilai DS HPMC kulit koro pedang putih lebih tinggi dibandingkan dengan HPMC dari *Pod Husk Cacao* dengan nilai DS 1,08 (Hutomo, 2012) dan lebih rendah dibandingkan dengan HPMC dari *mesocarp* kelapa yang memiliki nilai DS 1,49 (Helen, 2016).

Nilai MS HPMC kulit koro pedang putih verifikasi 0,15 hampir mendekati prediksi RSM yaitu 0,156. Namun nilai tersebut masih berada dalam titik-titik toleransi berdasarkan nilai 95% CI low (0,12) dan 95% CI high (0,19). Berikutnya, nilai DS hasil HPMC verifikasi adalah 1,18 dan lebih tinggi dibandingkan dengan nilai prediksi RSM (1,14). Namun nilai ini juga masih di dalam titik toleransi berdasarkan nilai 95% CI low (1,09) dan 95% CI high (1,19).

KESIMPULAN

Kondisi optimum sintesis HPMC yang diperoleh berdasarkan RSM dengan nilai *desirability* tinggi adalah dengan menggunakan konsentrasi NaOH 23,11%, Propilen Oksida 81,8% dan Dimetil Sulfat 43,4% dengan prediksi nilai MS 0,156; DS 0,4; WHC 2,39; dan OHC 2,35. Karakteristik dari HPMC kulit koro pedang putih optimum hasil verifikasi memiliki nilai kadar air 9,04% (bk); MS 0,15; DS 1,18; WHC 2,20 g/g; OHC 2,09 g/g; *Lightness* 90,93% dan rendemen sebesar 114,78% dan derajat kristalinitas sebesar 64%. Spektra FT-IR HPMC kulit koro pedang putih terbaca pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} (CH dan CH_2 *stretching*), 1373 cm^{-1} (CH_3 *bonding*), 1118 cm^{-1} (C-O-C) 1319 cm^{-1} (OH *in plane bonding*) dan $848, 68\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C pada $1,4\beta$ *glikosidic linkage*) yang merupakan ciri khas dari gugus fungsional HPMC. Berdasarkan hasil karakterisasi tersebut HPMC dari selulosa kulit koro pedang putih yang dihasilkan tergolong dalam kualifikasi aman untuk pangan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat UGM yang telah memfasilitasi biaya penelitian penulis melalui Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi (PUPT) tahun 2017.

KONFLIK KEPENTINGAN

Dinyatakan bahwa tidak ada konflik kepentingan antara penulis atau dengan pihak lain dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Halim, E. S. (2014). Chemical modification of cellulose extracted from sugarcane bagasse: Preparation of hydroxyethyl cellulose. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(3), 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.006>
- AOAC. 1990. *Official Methods of Analysis, 15th Edn.* Association of Official Analytical Chemist. Washington D.C
- Arumsari, T. 2017. *Optimasi Sintesis dan Karakterisasi Metil Selulosa dari Kulit Koro Pedang Putih (Canavalia ensiformis L (DC))*. Tesis FTP, Universitas Gadjah Mada
- Ass, B. A. P., Belgacem, M. N., & Frollini, E. (2006). Mercerized linters cellulose: Characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. *Carbohydrate Polymers*, 63(1), 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.06.010>
- Aurelia, C. 2016. *Pengaruh Konsentrasi Sodium Hidroksida dan Sodium Hipoklorit Terhadap Sifat Fisik dan Kimia Selulosa dari Kulit Koro Pedang Putih (Canavalia ensiformis L.) (DC)*. Skripsi. Universitas Gadjah Mada
- Bhadani, S. N., & Gray, D. G. (1983). Cellulose-Based Liquid Crystalline Polymers; Esters of (Hydroxypropyl) Cellulose. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 99(1–4), 29–38. <https://doi.org/10.1080/00268948308072026>
- Budtova, T., & Navard, P. (2017). Cellulose in NaOH – water based solvents : a review To cite this version : HAL Id : hal-01247093. *Cellulose Springer Verlag*, 23(1), 6–7.
- Burdock, G. A. (2007). Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient. *Food and Chemical Toxicology*, 45(12), 2341–2351. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.07.011>
- Carrillo-Varela, I., Pereira, M., & Mendonça, R. T. (2018). Determination of polymorphic changes in cellulose from Eucalyptus spp. fibres after alkalization. *Cellulose*, 25(12), 6831–6845. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2060-4>
- Chau, C. F., & Cheung, P. C. K. (1998). Functional properties of flours prepared from three Chinese indigenous legume seeds. *Food Chemistry*, 61(4), 429–433. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00091-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00091-5)
- Duchemin, B., Thuault, A., Vicente, A., Rigaud, B., Fernandez, C., & Eve, S. (2012). Ultrastructure of cellulose crystallites in flax textile fibres. *Cellulose*, 19(6), 1837–1854. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9786-1>
- Foyle, T., Jennings, L., & Mulcahy, P. (2007). Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of methods used for sugar analysis of waste paper and straw. *Bioresource Technology*, 98(16), 3026–3036. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.013>
- Gilang, R., Affandi, D. R., & Ishartani, D. (2013). Karakteristik Fisik dan Kimia Tepung Koro Pedang (*Canavalia*

- ensiformis) dengan Variasi Perlakuan Pendahuluan. *Jurnal Teknologi Pangan*, 2(3), 34-42.
- Haggag, K., El-Sayad, H. S., El-Moez, S. A., & El-Thalouth, I. A. (2014). Preparation and Characterization of Methylcellulose Derivatives from Cellulosic Wastes. *Research Journal of Textile and Apparel*, 18(3), 42-50. <https://doi.org/10.1108/RJTA-18-03-2014-B006>
- Jiao, C., & Xiong, J. (2014). Accessibility and morphology of cellulose fibres treated with sodium hydroxide. *BioResources*, 9(4), 6504-6513. <https://doi.org/10.15376/biores.9.4.6504-6513>
- Johnson, D. P. (1969). Spectrophotometric Determination of the Hydroxypropyl Group in Starch Ethers. *Analytical Chemistry*, 41(6), 859-860. <https://doi.org/10.1021/ac60275a024>
- Keshani, S., Luqman Chuah, A., Nourouzi, M. M., Russly, A. R., & Jamilah, B. (2010). Optimization of concentration process on pomelo fruit juice using response surface methodology (RSM). *International Food Research Journal*, 17(3), 733-742.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998). Comprehensive Cellulose Chemistry: Volume I: Fundamentals and analytical Methods. In *Methods: Vol. I*.
- Li, J., Henriksson, G., & Gellerstedt, G. (2007). Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresource Technology*, 98(16), 3061-3068. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.018>
- Ma'rifat, M.I. 2014. *Pemanfaatan Koro Pedang (Canavalia ensiformis) sebagai Bahan Dasar Pembuatan Tempe dengan Penambahan Konsentrasi Bahan Isi dari Jagung dan Bekatul yang Berbeda*. Skripsi Universitas Muhammadiyah Surakarta
- Mansour, O. Y., Nagaty, A., & El-Zawawy, W. K. (1994). Variables affecting the methylation reactions of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(5), 519-524. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070540501>
- Marseno, D. W., Haryanti, P., Adiseno, B., & Haryadi, H. (2014). Synthesis and Characterization of Hydroxypropylcellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches (*Elaeis guineensis* Jacq). *Indonesian Food and Nutrition Progress*, 13(1), 24. <https://doi.org/10.22146/jifnp.112>
- Murdiati, A; Canti, M dan Supriyanto. 2014. *Produksi Isolat Protein Koro Pedang Putih (Canavalia ensiformis L.) dan Kajian Sifat-sifatnya*. Prosiding SNKP 2014
- Nurmiah, S., Syarief, R., Sukarno, S., Peranginangin, R., & Nurmata, B. (2013). Aplikasi Response Surface Methodology Pada Optimalisasi Kondisi Proses Pengolahan Alkali Treated Cottonii (ATC). *Jurnal Pascapanen Dan Bioteknologi Kelautan Dan Perikanan*, 8(1), 9. <https://doi.org/10.15578/jpbkp.v8i1.49>
- Oliveira, R. L., Vieira, J. G., Barud, H. S., Assunção, R. M. N., Filho, G. R., Ribeiro, S. J. L., & Messadeqq, Y. (2015). Synthesis and characterization of methylcellulose produced from bacterial cellulose under heterogeneous condition. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(9), 1861-1870. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150163>
- Otoni, C. G., Lorevice, M. V., Moura, M. R. d., & Mattoso, L. H. C. (2018). On the effects of hydroxyl substitution degree and molecular weight on mechanical and water barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 185(January), 105-111. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.016>
- Pawening, E.M. 2018. *Optimasi Sintesis Hidroksipropil Selulosa dari Kulit Koro Pedang Putih (Canavalia ensiformis L. (DC.))*. Thesis. Universitas Gadjah Mada
- Rosell, C. M., Santos, E., & Collar, C. (2009). Physico-chemical properties of commercial fibres from different sources: A comparative approach. *Food Research International*, 42(1), 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.10.003>
- Sakata, Y., & Yamaguchi, H. (2011). Effects of calcium salts on thermal characteristics of hydroxypropyl methylcellulose films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(4), 1279-1284. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.031>
- Sheng, X., Song, X., Zhu, H., Ngwenya, C. A., & Zhao, H. (2019). Effects of the inter- and intra-molecular hydrogen bonding interactions in forming atmospheric malonic acid-containing clusters. *Chemical Physics*, 524(May), 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.05.002>
- Vieira, J. G., Filho, G. R., Meireles, C. D. S., Faria, F. A. C., Gomide, D. D., Pasquini, D., Cruz, S. F. D., De Assunção, R. M. N., & Motta, L. A. D. C. (2012). Synthesis and characterization of methylcellulose from cellulose extracted from mango seeds for use as a mortar additive. *Polimeros*, 22(1), 80-87. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000011>
- Viera, R. G. P., Filho, G. R., de Assunção, R. M. N., Carla, C. da, Vieira, J. G., & de Oliveira, G. S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.007>
- Vriesmann, L. C., Teófilo, R. F., & Lúcia de Oliveira Petkowicz, C. (2012). Extraction and characterization of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) with citric acid. *LWT - Food Science and Technology*, 49(1), 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.018>
- Wusterberg, T. 2015. *Cellulose and Cellulose Derivatives in The Food Industry Fundamental and Applications*. Wiley-VCH GmbH & Co. Germany