

REVIEW : TEKNOLOGI PREPARASI PATI NANOPARTIKEL DAN APLIKASINYA DALAM PENGEMBANGAN KOMPOSIT BIOPLASTIK

Maryam¹, Anwar Kasim², Novelina³, Emriadi⁴

¹Program Studi Teknik Industri , Politeknik ATI Padang,
Bungo Pasang-Tabing, Padang 25171 Indonesia

^{2,3}Program Studi Teknologi Hasil Pertanian, Fateta, Unand,

⁴Program Studi Kimia, FMIPA, Unand,
Limau Manis-Pauh, Padang 25163 Indonesia

¹email: maryam.atip@gmail.com

²email: anwar_ks@yahoo.com

³email: novelinasutanto@yahoo.com

⁴email: emriadi_62@yahoo.com

Abstrak

Pemanfaatan pati di industri sangat luas, baik di bidang pangan maupun non pangan. Oleh karena itu untuk memperluas aplikasinya, pati perlu dimodifikasi dalam bentuk pati nanopartikel. Teknologi nanopartikel akan memperbaiki karakteristik pati sehingga memiliki viskositas suspensi rendah pada konsentrasi yang relatif tinggi, dan mempunyai kekuatan pengikatan yang tinggi karena luas permukaan aktif yang besar. Secara umum ada tiga cara pembuatan pati nanopartikel yaitu hidrolisis asam atau enzimatis, regenerasi (presipitasi/pengendapan) dan perlakuan mekanis. Tujuan penelitian ini adalah melakukan review jurnal yang berkaitan dengan metode preparasi pati nanopartikel dan aplikasinya dalam pengembangan komposit bioplastik. Pengembangan bioplastik saat ini terkendala pada hasil karakteristik bioplastik, baik sifat fisik dan mekanis yang dihasilkan masih rendah. Teknologi nanopartikel dikembangkan untuk meningkatkan karakteristik adalah penambahan materi berukuran nano (nanopartikel) ke dalam formula bioplastik yang menghasilkan nanokomposit. Masalah yang dihadapi dalam pengembangan pati nanopartikel adalah metode preparasi yang digunakan belum siap untuk produksi secara komersial. Rendemen yang dihasilkan masih rendah dan tahapan proses yang terlalu panjang. Salah satu cara mengatasinya adalah melakukan adaptasi metode preparasi pati nanopartikel yang lebih efisien untuk skala produksi.

Kata kunci: pati, nanopartikel, preparasi, bioplastik

REVIEW : THE PREPARATION TECHNOLOGY OF STARCH NANOPARTICLE AND ITS APPLICATION IN THE DEVELOPMENT OF BIOPLASTIC COMPOSITES

Abstract

The use of starch in the industry is very wide, both in the field of food and non-food. Therefore, to expand its application, starch needs to be modified in the form of starch nanoparticles. Nanoparticle technology will improve starch characteristics as a result; it has low suspension viscosity at relatively high concentrations, and has high

binding strength due to a large active surface area. In general, there are three ways of making nanoparticle starch, namely acid or enzymatic hydrolysis, regeneration (precipitation) and mechanical treatment. The purpose of this study was to conduct a journal review relating to the preparation method of starch nanoparticles and their application in the development of bioplastic composites. The development of bioplastics is currently constrained by the results of bioplastic characteristics; both the physical and mechanical properties produced are still low. Nanoparticle technology developed to improve the characteristics with the addition of nano-sized material (nanoparticles) into bioplastic formulas that produce nanocomposites. The problem faced in the development of nanoparticle starch is that the preparation method used is not ready for commercial production. The resulting yield is still low and the process steps are too long. One way to overcome this is to adapt the nanoparticle starch preparation method that is more efficient for the production scale.

Keywords: starch, nanoparticle, preparation, bioplastic

PENDAHULUAN

Pati adalah biopolimer terbarukan yang dihasilkan dari berbagai macam tumbuhan. Ketersediaan pati cukup melimpah di alam seperti tapioka, sagu, terigu, jagung dan sebagainya. Pada tahun 2012, kebutuhan pati untuk memenuhi kebutuhan industri mencapai 22 – 25 juta ton (Schrijver & Homburg, 2013) dengan output \$ 48.8 milyar. Saat ini, penggunaan utama pati sekitar 60 % digunakan untuk industri pangan (*food*) dan 40 % untuk aplikasi industri lain (*non-food*). Jenis industri yang memanfaatkan pati seperti industri pangan, kimia, farmasi, kertas, tekstil dan kosmetik. Pati alami memiliki kelemahan sebagai bahan baku industri yaitu karakteristiknya (viskositas, kelarutan, ukuran) tidak sesuai dengan kebutuhan industri. Hal tersebut yang mendorong para pelaku industri dan peneliti untuk terus mengembangkan aplikasi pati dalam dunia industri dalam rangka meningkatkan nilai tambah.

Salah satu upaya meningkatkan nilai tambah pati adalah memodifikasinya dalam bentuk pati nanopartikel. Teknologi nanopartikel

akan memperbaiki karakteristik pati sehingga memiliki viskositas suspensi rendah pada konsentrasi yang relatif tinggi, dan mempunyai kekuatan pengikatan yang tinggi karena luas permukaan aktif yang besar. Penelitian teknologi produksi nanopartikel pati sudah cukup berkembang. Secara umum produksi nanopartikel dilakukan dengan dua metode yaitu memecah partikel sampai ukuran nanometer (*top down*) dan mensintesa materi berukuran sangat kecil (atom-atom atau molekul-molekul) untuk dirakit (*assembly*) menjadi berukuran nanometer yang dikehendaki (*bottom up*).

Preparasi pati dalam ukuran nano mudah dilakukan karena granula pati secara inheren tersusun atas bloklet kristalin nano (Lin *et al*, 2011), sehingga dapat membentuk nanopartikel secara spontan (*self assembly*). Struktur pati memiliki ukuran mulai 1 – 100 μm dan bentuk yang berbeda tergantung jenisnya. Pati memiliki rumus kimia $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ yang tersusun dari amilosa dan amilopektin. Molekul amilosa dan amilopektin menyusun granula pati dengan pola

tertentu. Granula pati terdiri atas lapisan amorf dan semi kristalin yang tersusun berselang-seling dalam leukoplas.

Aplikasi pati nanopartikel dalam berbagai bidang telah banyak diteliti. Beberapa peneliti menggunakan pati nanopartikel sebagai pengisi (*filler*) komposit yang bisa meningkatkan sifat mekanik dan biodegradabilitas komposit. Pati nanopartikel juga sangat potensial digunakan dalam industri kertas, sebagai *surface sizing*, *coating* atau perekat biodegradable. Namun aplikasi pati nanopartikel dalam industri saat ini masih terbatas. Saat ini produk pati nanopartikel yang digunakan untuk industri yaitu BioTRED dan Eco-sphere TM. BioTRED (Novamont, Italia) dikembangkan dalam industri ban yang bekerja sama dengan perusahaan Amerika (Goodyear, USA). Pati nanopartikel menggantikan bagian karbon hitam dan silica di ban dalam rangka meningkatkan kualitas ban. Eco-sphere TM adalah biolatex berbasis pati pengganti lateks berbasis minyak yang digunakan untuk pelapis dan pengikat berbasis minyak untuk kertas dan kertas karton. Penelitian aplikasi pati nanopartikel untuk bioplastik juga telah dikembangkan.

Industri bioplastik merupakan solusi terhadap pemakaian plastik yang tidak dapat terdegradasi sehingga menyebabkan masalah serius bagi lingkungan (Chevillard *et al.*, 2011). Perkembangan industri bioplastik saat ini masih sangat lambat. Hal tersebut karena sifat fisis dan mekanis bioplastik pada umumnya masih lebih rendah dibandingkan dengan plastik konvensional. Aplikasi nanopartikel pati sebagai penguat (*reinforcing*) bioplastik merupakan salah satu alternatif solusi untuk menjawab tantangan di atas.

Dalam review ini akan dibahas tentang berbagai metode preparasi pati nanopartikel dari berbagai sumber pati berdasarkan jurnal-jurnal terkini. Berdasarkan seberapa besar jurnal yang dipublikasikan, pati nanopartikel diaplikasi sebagai penguat (*reinforcing*) dalam komposit. Oleh karena itu dalam review ini penulis akan lebih menfokuskan aplikasi pati nanopartikel pada komposit bioplastik. Hasil review akan dijadikan landasan dalam penelitian pengembangan atau modifikasi metode penyediaan pati nanopartikel yang efektif dan efisien sebagai penguat (*reinforcing*) bioplastik.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dengan mengumpulkan jurnal-jurnal yang bereputasi baik nasional maupun internasional. Keywords yang digunakan adalah *starch nanoparticles*, *bioplastic*, *nanocomposite* dan *application*. Jumlah jurnal yang digunakan sebagai rujukan dalam review jurnal ini adalah 79 buah. Jurnal yang telah dikumpulkan, dikelompokkan, dibaca dan selanjutnya dirangkum dalam bentuk review jurnal. Secara umum jurnal dikelompokkan menjadi 2 (dua) bagian yaitu jurnal dengan topik metode preparasi pati nanopartikel dan topik aplikasi pati nanopartikel dalam bioplastik.

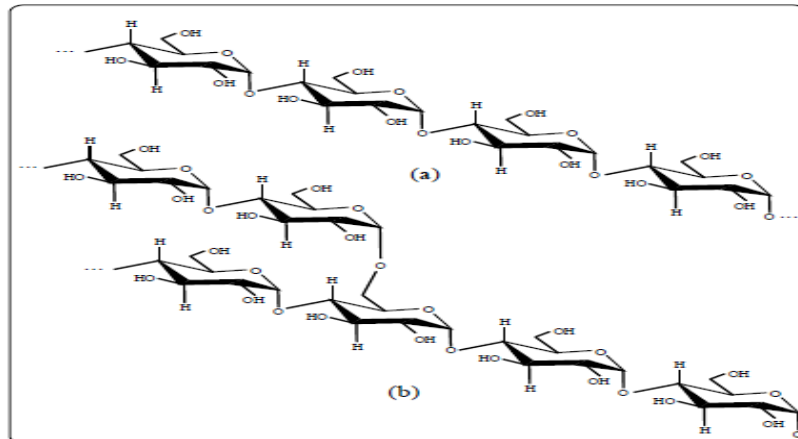
HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Struktur Granula Pati

Pati merupakan biopolimer yang berbentuk butiran serbuk putih yang tidak larut dalam air dingin. Pati terdiri dari butiran mikroskopik dengan diameter berkisar antara 1 sampai 100 μm , tergantung pada jenis patinya. Rumus dasar polimer ini adalah $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Pati tersusun dari amilosa

dan amilopektin yang berbeda dalam struktur rantainya. Polimer linier dari D-glukosa membentuk amilosa dengan ikatan (α)-1,4-glukosa. Sedangkan polimer amilopektin adalah terbentuk dari ikatan (α)-1,4-glukosida dan membentuk cabang pada ikatan (α)-1,6-glukosida. Struktur amilosa dan amilopektin dapat dilihat pada Gambar 2. Perbedaan antara amilosa dan

amilopektin terletak pada pembentukan percabangan pada struktur linearnya, ukuran derajat polimerisasi, ukuran molekul dan pengaturan posisi pada granula pati. Amilosa dan amilopektin berperan dalam menentukan karakteristik fisik, kimia dan fungsional pati (Parker, 2003).



Gambar 2 . Struktur Amilosa (a) dan amilopektin (b) (Muljana *et al.*, 2010)

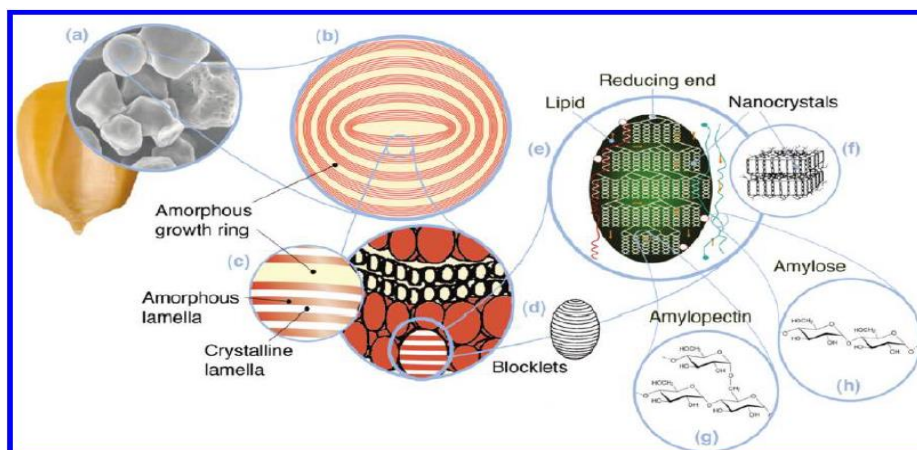
Struktur amilosa yang lurus cenderung berada pada bagian amorphous dari granula pati. Sementara itu, amilopektin yang dapat membentuk struktur double heliks bertanggung jawab terhadap bagian kristalin granula pati. Rantai-rantai samping amilosa dan amilopektin yang berdampingan dapat saling berinteraksi sehingga memberikan integritas pada granula pati yang disusunnya (Jane, 2006).

Dalam bentuk aslinya, pati merupakan butir-butir kecil yang disebut granula pati. Granula pati mempunyai ukuran, bentuk, keseragaman dan bentuk hilum yang khas dan berbeda-beda tergantung dari jenis patinya, sehingga dapat digunakan untuk identifikasi jenis pati. Dalam granula, campuran dari molekul struktur linear dan bercabang, tersusun secara radial dalam sel yang konsentrik dan membentuk cincin dan

lamella. Terbentuknya lamella dalam pati, diduga sebagai akibat dari adanya pelapisan molekul pada granula, sedangkan hilum merupakan titik dari mulai berkembangnya granula. Struktur pati dapat dilihat pada Gambar 3.

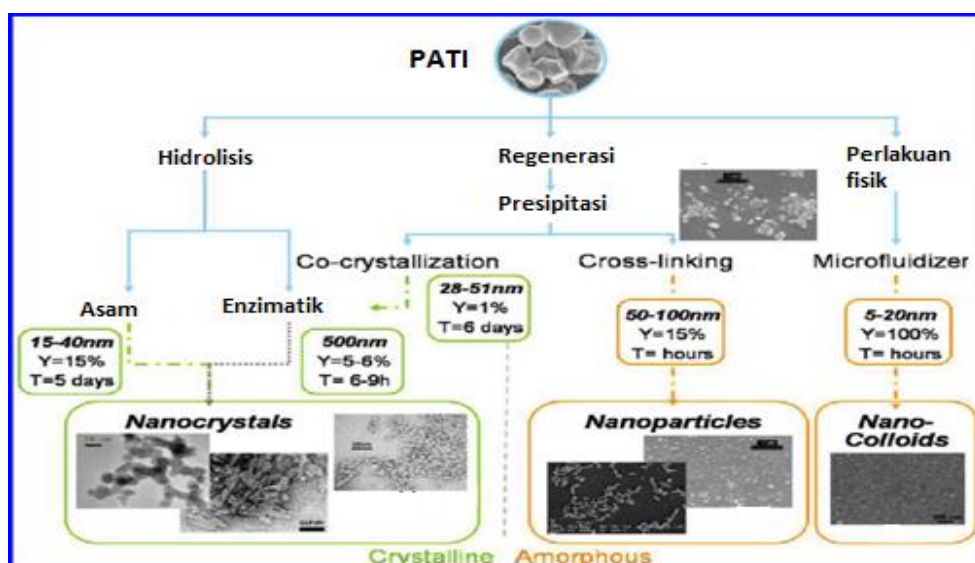
B. Preparasi Pati Nanopartikel

Secara umum preparasi nanopartikel dilakukan dengan dua metode yaitu memecah partikel sampai ukuran nanometer (*top down*) dan mensintesa materi berukuran sangat kecil (atom-atom atau molekul-molekul) untuk dirakit (*assembly*) menjadi berukuran nanometer yang dikehendaki (*bottom up*). Menurut Le Corre *et al.* (2010), terdapat tiga cara pembentukan pati nanokristal/nanopartikel yaitu hidrolisis asam atau enzimatis, regenerasi dan perlakuan mekanis, seperti terlihat pada Gambar 4.



Gambar 3. Struktur Pati. (a) butiran pati dari jagung normal (30 μm), (b) cincin pertumbuhan amorf dan semikristalin (120-500 nm), (c) lamela amorf dan kristal (9 nm), rincian yang meningkat dari cincin pertumbuhan semikristalin, (d) bloklet (20-50 nm) yang membentuk sebuah unit dari cincin pertumbuhan semikristalin, (e) double heliks amilopektin yang membentuk lamela kristal dari bloklet, (f) nanocrystals: bentuk lain dari lamella kristal yang disebut nanocrystals pati saat dipisahkan oleh hidrolisis asam, (g) struktur molekul amilopektin, dan (h) struktur molekul amilosa (0,1-1 nm).

Sumber : Le Corre *et al.*, 2010



Gambar 4. Metode pembuatan pati nanokristal/nanopartikel

Sumber : Le Corre *et al.*, 2010

Hidrolisis dilakukan dengan asam kuat konsentrasi rendah. Metode regenerasi dihasilkan melalui proses presipitasi/pengendapan pati terdispersi dengan pelarut organik (Kim & Lim, 2009; Ma *et al.*, 2008 ; Kim *et al.*, 2009) yang menghasilkan pati nanopartikel. Sedangkan metode ketiga adalah pembuatan pati nanopartikel dengan

perlakuan mekanis dan termal dengan homogenisasi tekanan tinggi dan mikrofluidizer (Liu *et al.*, 2009); menggunakan kombinasi teknik homogenisasi tekanan tinggi dengan *crosslinking* (Shi *et al.*, 2011), produksi dengan proses ekstrusi (Song *et al.*, 2011). Pada hidrolisis pati menggunakan HCl dan H_2SO_4 pada suhu 35-45 $^{\circ}\text{C}$

dihasilkan nanokristal pati. Pati nanopartikel juga bisa dihasilkan dari presipitasi pembentukan kompleks antara fraksi amilosa dengan komponen hidrofobik seperti n-butanol (Kim & Lim, 2009 ; Kim & Lim, 2010) atau etanol (Ma *et al.*, 2008 ; Chin *et al.*, 2011).

1. Hidrolisis Asam

Sebagian besar pola hidrolisis pati menunjukkan dua tahap: hidrolisis awal yang cepat diikuti dengan hidrolisis lambat berikutnya (Biliaderis, *et al.*, 1981), (Jayakody, *et al.*, 2002). Namun, beberapa penulis membedakan tiga tahap hidrolisis asam: cepat, lambat, dan sangat lambat (Angellier, *et al.*, 2005). Tahap awal hidrolisis asam diduga hidrolisis bagian amorf dalam granula pati, sedangkan tahap lambat dikaitkan dengan erosi daerah kristal.

Pati mempunyai struktur nano dimana granula pati secara inheren tersusun oleh bloklet kristalin ukuran nano (*nano-scale crystalline blocklet*) dengan diameter berkisar 20-500 nm, tergantung asal botaninya. Bloklet ukuran nano tersebut diisolasi secara selektif dari granula pati jagung *waxy* menggunakan hidrolisis asam dalam bentuk partikel yang terdiri atas platelet kristalit ukuran nano (panjang 20-40 nm, lebar 15-3 nm) (Putuax *et al.*, 2003). Dufresne *et al.* (1996) menunjukkan bahwa residu kristal yang tersisa setelah hidrolisis asam terdiri dari partikel-partikel dengan diameter puluhan nanometer.

Hidrolisis dilakukan dengan asam kuat konsentrasi rendah, kemudian dipisahkan dengan sentrifugasi (Angellier *et al.*, 2004; Namazi & Dadkhah, 2011). Jenis asam yang digunakan adalah HCl atau H₂SO₄ pada suhu rendah (35-45 °C) untuk mencegah gelatinisasi atau rusaknya struktur kristalin kemudian diinkubasi selama beberapa hari sampai beberapa minggu (5 hari sampai 40 hari). Penggunaan suhu di bawah suhu

gelatinisasi disebabkan molekul asam lebih suka menyerang daerah amorf pada granula (Jenkin & Donald, 1997) menyebabkan daerah ini menjadi terhidrolisis lebih cepat daripada daerah kristalin (Wang *et al.*, 2003). Setelah inkubasi selesai, residu tidak larut dipisahkan dengan pencucian dan disentrifus menggunakan air deionisasi. Selanjutnya diperlakukan dengan ultrasonik dan dibekukan. Residu setelah dihidrolisis merupakan nanokristal pati dengan kristalinitas tinggi dan morfologi platelet skala nano. Angellier *et al.* (2005), menyelidiki struktur molekul pati nanokristal jagung *waxy* dan diketahui bahwa ada 2 kelompok dekstrin dalam nanokristal dengan derajat polimerisasi (DP) rata-rata 12,2 dan 31,7 (Shi *et al.*, 2011).

Angellier *et al.* (2004) menggunakan hidrolisis menggunakan H₂SO₄ untuk preparasi nanopartikel pati, bukan hidrolisis menggunakan HCl. Dibandingkan dengan hidrolisis HCl, hidrolisis H₂SO₄ lebih mempersingkat waktu preparasi dan meningkatkan rendemen pati nanopartikel. Mereka menyatakan bahwa pembentukan hubungan sulfat-ester pada permukaan nanopartikel selama hidrolisis bisa membatasi flokulasi nanopartikel dan dengan demikian menghasilkan nanosuspension dengan stabilitas tinggi (Angellier *et al.*, 2005). Efek ini dikonfirmasi dengan membandingkan tingkat sedimentasi dari suspensi yang diperoleh dengan menggunakan masing-masing asam. Stabilitas nanosuspensi juga tergantung pada dimensi dari partikel terdispersi dan polidispersitas (Liu *et al.*, 2009). Karena partikel yang diperoleh dalam ukuran yang lebih kecil dan dengan keseragaman yang lebih tinggi, suspensi partikel tetap lebih stabil. Ikatan sulfat-ester pada permukaan pati dapat menurunkan stabilitas termal dari nanopartikel, yang secara negatif dapat

mempengaruhi penggunaannya dalam komposit. Dengan menambahkan sejumlah kecil amonia, stabilitas termal suspensi pati nanopartikel dapat ditingkatkan (Chang *et al.*, 2009).

Proses hidrolisis asam telah dioptimalkan oleh Angellier *et al.* (2004) dan sering digunakan untuk produksi pati nanopartikel (Dufresne, 2008), (Garcia *et al.*, 2011) (Namazi & Dadkhah, 2010), (Putuax *et al.*, 2003). Namun demikian, proses hidrolisis asam memerlukan energi yang intensif untuk produksi pati nanopartikel dan rendemennya rendah. Garam yang dihasilkan dari netralisasi dan gula soluble yang terbentuk harus dikeluarkan secara hati-hati supaya tidak mengurangi pati nanopartikel. Mendapatkan pati nanopartikel yang seragam dengan hasil tinggi masih merupakan tantangan dalam proses menggunakan hidrolisis asam.

2. Perlakuan Enzim

Tidak banyak penelitian telah dilakukan dengan proses enzimatik untuk preparasi pati nanopartikel, dibandingkan dengan hidrolisis asam. Hidrolisis enzimatik pati beras menggunakan α -amilase selama 3 jam menghambat fragmentasi granula pati dengan disolusi selektif dari daerah amorf (Kim *et al.*, 2008). Diameter rata-rata partikel yang dihasilkan tetap cukup besar (kira-kira 500 nm), lebih besar dari ukuran blocklet (20-500 nm) yang dilaporkan oleh Gallant *et al.* (1997). Kombinasi hidrolisis enzimatik dan asam telah digunakan untuk preparasi pati nanopartikel. Dilaporkan bahwa preparasi pati nanopartikel dapat dilakukan dalam waktu lebih singkat dengan menggunakan metode kombinasi tersebut (Le Corre *et al.*, 2012). *Pretreatment* pati dengan glukamilase selama 2 jam secara efektif dapat menurunkan waktu hidrolisis asam. Pada tingkat yang sama dari hidrolisis (~70 %), pati nanopartikel

dari pati dengan perlakuan pendahuluan dapat diperoleh hasil yang lebih tinggi tetapi dalam ukuran lebih besar (~145 nm) dibandingkan dengan yang diperoleh dari pati yang tidak diberikan perlakuan (biasanya antara 50 dan 100 nm). Pada tingkat hidrolisis asam yang biasanya diperlukan 5 hari, dengan metode kombinasi diperoleh hasil setelah 45 jam (hasil ~15%).

3. Perlakuan Fisik

a. Homogenisasi bertekanan tinggi

Liu *et al.* (2009) mengembangkan metode sederhana, serbaguna dan ramah lingkungan untuk isolasi pati nanopartikel yaitu menggunakan teknik homogenisasi tekanan tinggi. Homogenisasi tekanan tinggi melalui mikrofluidizer didasarkan pada manipulasi aliran cairan kontinu melalui saluran mikro. Aktuasi aliran cairan diimplementasikan oleh sumber tekanan eksternal, pompa mekanik eksternal, pompa mikro mekanik terpadu, atau mekanisme elektrokinetik (Martin, *et al.*, 2005). Dalam sistem yang memiliki pompa intensif-hidrolik elektronik, aliran produk dengan kecepatan tinggi menciptakan geser tinggi dalam aliran produk. Ketika 5 % pati bubur (pati jagung amilosa tinggi, Amylogel TM 03001) dilewatkan melalui mikrofluidizer yang dirancang khusus 20 kali di bawah tekanan 207 MPa, ukuran partikel granula pati berkurang dari 3-6 μm menjadi 10-20 nm (Song *et al.*, 2011). Pengurangan ukuran ini dikaitkan dengan hasil dari kerusakan dari ikatan hidrogen di dalam partikel oleh kekuatan geser mekanik yang besar. Namun, secara bersamaan, juga diamati bahwa penghancuran struktur kristal secara parsial atau menyeluruh terjadi. Selain itu, hanya konsentrasi pati bubur yang rendah yang dapat diproses dengan homogenisasi dan menghasilkan

rendemen proses rendah (Song *et al.*, 2011).

b. Ultrasonikasi

Ultrasound didefinisikan gelombang suara pada frekuensi yang berada di atas rentang pendengaran manusia normal (> 15-20 kHz). Ini dihasilkan dengan transduser piezoelektrik atau magnetostrictive yang menciptakan getaran energi tinggi. Getaran ini diperkuat dan ditransfer ke sonotrode atau probe, yang bersentuhan langsung dengan larutan. Pengaruh ultrasound pada pati tergantung pada banyak parameter seperti *power* dan frekuensi *sonication*, suhu dan waktu perlakuan, dan sifat dispersi pati (misalnya konsentrasi padat dan jenis pati) (Zuo *et al.*, 2009). Faktor lain yang penting adalah pembentukan gelembung gas di media suspensi, yang menyerang granula pati hingga hancur (Tomasik & Saranyika, 1995). Proses ini disebut kavitasi. Gelembung yang cepat juga dapat menyebabkan gaya geser yang dapat memutus rantai polimer.

Baru-baru ini, *ultrasonication* diperkenalkan sebagai proses untuk preparasi pati nanopartikel (Bel Hajj *et al.*, 2013). Dalam penelitian ini, suspensi pati jagung (1,5 % solid) diperlakukan *ultrasonication* dalam *water bath* (8 °C) selama 75 menit. Berdasarkan pengamatan SEM, para penulis mengklaim bahwa tabrakan mekanik bersama dengan gaya geser tinggi mengakibatkan erosi progresif, mulai dari permukaan partikel pati, yang mengalami fragmentasi lebih lanjut sampai ukuran akhir dicapai (antara 30 dan 100 nm). Selanjutnya, pada suhu rendah selama *ultrasonication*, molekul air tidak dapat berdifusi di dalam rantai amilopektin, sehingga tidak terjadi proses gelatinisasi. Hal tersebut adalah pendekatan pertama untuk menghasilkan pati nanopartikel dengan menggunakan metode fisik *ultrasonication* intensitas tinggi.

Dibandingkan dengan hidrolisis asam biasa, proses ini lebih menguntungkan karena cepat dan mudah dilaksanakan tanpa perlu melakukan pencucian berulang karena reagen kimia yang digunakan. Karena tidak dilakukan pemurnian lebih lanjut, pati nanopartikel yang dihasilkan mungkin 100 %. Struktur kristal pati yang dihasilkan memiliki kristalinitas rendah atau strukturnya amorf.

c. Reaksi Ekstrusi

Pembentukan nanopartikel melalui reaksi ekstrusi juga telah diteliti (Giezen *et al.*, 2000). Reaksi ekstrusi didefinisikan sebagai reaksi bersamaan dalam pemrosesan ekstrusi polimer (Brown *et al.*, 1988). Pada dasarnya, pati dan plasticizer yang sudah dicampur dimuat dalam *screw extruder*, dan ditambahkan *crosslinker* reversibel, seperti glyoxal. Pati nanopartikel dapat diproduksi melalui cross-linking selama reaksi ekstrusi, dan dianggap sebagai “regenerasi” pati nanopartikel (Le Corre *et al.*, 2010). Selama ekstrusi, pati dikenakan tekanan tinggi (hingga 103 psi), panas dan gaya geser mekanis (Lai *et al.*, 1990). Ikatan hidrogen antara rantai pati yang memberikan integritas butiran pati dapat dipecah oleh gaya geser tinggi dan suhu (Lai *et al.*, 1990). Sebagai akibatnya, perubahan struktural yang signifikan, termasuk dalam gelatinisasi, peleburan, dan fragmentasi dapat terjadi. Giezen *et al.* (2000) menegaskan bahwa partikel pati dengan ukuran kurang dari 400 nm dapat diproduksi dengan menggunakan reaksi ekstrusi. Karena kandungan air yang terbatas, proses gelatinisasi tidak terjadi selama ekstrusi. Namun, pada suhu ekstrusi tinggi, granula pati melunak dan sebagian meleleh, dan menjadi bergerak. Butiran pati yang lunak dan meleleh secara fisik dihancurkan oleh kekuatan geser sehingga air dipindahkan ke bagian

dalam granula pati. Mirip dengan perlakuan fisik lainnya, tingkat energi ekstrusi tinggi menyebabkan kerusakan mekanis kristal pati. Pati nanopartikel yang dihasilkan dengan ekstrusi memiliki viskositas yang sangat rendah tetapi stabil dalam bentuknya lebih dari 6 bulan (Giezen *et al.*, 2000)

d. Iradiasi sinar gamma

Lamanna *et al.* (2013) melaporkan bahwa pati nanopartikel telah dihasilkan oleh iradiasi gamma dan membandingkan dengan nanopartikel yang diperoleh dari hidrolisis asam. Iradiasi gamma telah disarankan sebagai teknologi modifikasi cepat dan nyaman untuk memecah molekul besar dengan memecah ikatan glikosidik (Singh *et al.*, 2011). Iradiasi sinar gamma dapat menghasilkan radikal bebas yang mampu menghidrolisis ikatan kimia, sehingga menghasilkan fragmen yang lebih besar dari pati yang disebut dextrin (Yu & Wang, 2007). Menurut penelitian oleh Lamanna *et al.*, (2013), pati nanopartikel yang memiliki ukuran kira-kira 20 dan 30 nm diperoleh dengan menerapkan dosis 20 kGy/jam untuk pati singkong dan pati jagung (dengan tingkat iradiasi 14 kGy/jam).

Hasil analisis karakterisasi termal mengungkapkan bahwa pati nanopartikel yang diperoleh dari radiasi lebih rentan terhadap degradasi termal daripada pati asli. Ini menunjukkan bahwa pati nanopartikel memiliki sejumlah besar gugus hidroksil pada permukaannya dimana degradasi termal dimulai, sama dengan sifat termal untuk pati nanopartikel yang diperoleh dengan hidrolisis asam (Garcia *et al.*, 2012). Namun, mirip dengan pati nanopartikel yang diperoleh dengan perlakuan fisik lainnya, nanopartikel dari iradiasi gamma dengan pengujian XRD menampilkan pola amorf. Penulis menjelaskan bahwa transformasi ke struktur amorf tidak berhubungan dengan iradiasi gamma.

Sebaliknya, mereka menyatakan bahwa itu disebabkan oleh perlakuan panas (85 °C) sebelum iradiasi gamma, yang diperlukan untuk mendapatkan dispersi stabil.

4. Kombinasi hidrolisis dan ultrasonication

Kim *et al.* (2013) melaporkan preparasi pati nanopartikel dari pati jagung oleh proses gabungan hidrolisis asam (2 hari di 40 °C) dan *ultrasonication* (3 menit). Hidrolisis asam selama 2 hari sudah cukup untuk menghilangkan sebagian besar daerah amorf dalam pati (50–70 % dari pati). Kristalinitas relatif pati jagung dilaporkan berkisar antara 30 % hingga 50 % (Jayakody & Hoover, 2002) (Cooke & Gidley, 1992). Selanjutnya, perlakuan ultrasonik (60 % amplitudo getaran, 3 menit) diaplikasikan untuk mendispersi larutan dari mikropartikel besar, selanjutnya dilakukan sentrifugasi ringan (500 rpm, 10 menit). Dengan proses ini, mikropartikel dapat sepenuhnya diubah menjadi nanopartikel. Namun, *ultrasonication* sering mengganggu struktur kristal pati, dan kristalinitas pati nanopartikel menjadi rendah (kurang dari 30 %). Kim *et al.* (2013), baru-baru ini melaporkan metode untuk preparasi pati nanopartikel tanpa mengganggu kristalinitas dengan menggunakan hidrolisis asam dan *ultrasonication*. Dalam penelitian mereka, suhu rendah (4 °C) diaplikasikan untuk memfasilitasi ikatan rantai pati, meminimalkan gangguan kristalinitas dan pembentukan kristalisasi baru di pati nanopartikel oleh ikatan rantai. Dibandingkan dengan proses hidrolisis asam saja (Angellier *et al.*, 2004), kombinasi hidrolisis dan *ultrasonication* asam meningkatkan hasil rendemen 15 % menjadi 78 %. Selain itu, hidrolisis asam suhu rendah dalam proses gabungan adalah proses yang efektif

untuk produksi skala besar pati nanopartikel kristalin.

Seperti yang dijelaskan sebelumnya (Kim *et al.*, 2008), partikel-partikel pati kecil (~500 nm) dapat dibuat dengan hidrolisis pati menggunakan α -amilase. Namun, *ultrasonication* setelah perlakuan enzimatis ini meningkatkan diameter rata-rata hidrolisat pati. Enzim α -amilase menghidrolisis ikatan α - (1-4) glikosidik dalam rantai amilopektin dan amilosa. Akibatnya, beberapa celah dan pori-pori pada permukaan butiran pati terhidrolisis, menyebabkan fragmentasi butiran. Namun, partikel-partikel ini tidak stabil dan dengan demikian mudah membengkak setelah perlakuan *ultrasonication*. Oleh karena itu, untuk menggunakan proses ini (kombinasi dari hidrolisis enzimatis dan *ultrasonication*), kontrol yang lebih tepat dalam hidrolisis dan *ultrasonication* diperlukan.

5. Nanopresipitasi

Produksi nanopartikel dengan metode presipitasi pembentukan kompleks dilakukan berdasarkan sifat amilosa yang bisa membentuk inklusi kompleks dengan komponen hidrofobik seperti flavor, lipid, alkohol dan komponen lainnya. Saat amilosa mengakomodasi molekul yang hidrofobik tersebut akan terbentuk struktur heliks tunggal sisi kiri. Kristal tersebut terbentuk sebagai hasil dari proses retrogradasi atau penyusunan kembali struktur pati yang telah mengalami gelatinisasi.

Penelitian produksi pati nanopartikel melalui pembentukan kompleks antara amilosa dan pelarut hidrofobik yaitu n-butanol dengan presipitasi telah dilakukan oleh Kim dan Lim (2010) dari pati jagung waxy dan beras ketan. Selanjutnya Kim dan Lim (2009), menggunakan pati jagung amilosa tinggi dilanjutkan hidrolisis dengan enzim α -amilase. Rendemen yang dihasilkan dari metode ini masih rendah yaitu sekitar 7

%. Pada penelitian selanjutnya digunakan dekstrin dengan metode yang sama (Kim *et al.*, 2009) dengan rendemen yang lebih tinggi, sementara Kim dan Lim (2010), menggunakan metode pemisahan fase seperti pada Tabel 1. Peneliti lain yaitu Ma *et al.*, (2008) dan Chin *et al.*, (2011) menggunakan pelarut etanol untuk mengendapkan pati jagung dan pati sagu yang menghasilkan pati nanopartikel yang bisa diaplikasikan sebagai penguat matriks polimer atau sebagai pembawa obat.

Amilosa lebih mudah membentuk kompleks daripada amilopektin karena linearitas dan mobilitasnya. Perkembangan struktur kompleks menjadi kristalit dimungkinkan karena kedua pelarut terdifusi secara lambat. Sistem kontrol kecepatan membuat rantai amilosa membentuk kompleks V-amilosa yang mempunyai kristalinitas tinggi, bukan kristal tipe-B atau agregat amorf yang sering dihasilkan dari kontak langsung pati dengan alkohol (Kim & Lim, 2009).

Hasil penelitian Kim *et al.*, (2009), menunjukkan kompleks amilosa-butanol hasil presipitasi membentuk platelet kotak dengan panjang sampai 1 nm. Kompleks pati mengandung platelet poligonal yang tersebar dalam matriks dengan ukuran kompleks kristal < 100 nm (Kim & Lim, 2009). Untuk meningkatkan kristalinitas dilakukan hidrolisis enzimatis. Hidrolisis menghilangkan bagian amorf dan menyisakan bagian kristalit dengan ukuran relatif seragam (diameter 10-20 nm) berdasarkan *Transmission Electron Microscope* (TEM).

Penelitian lain dilakukan oleh Ma *et al.* (2008), menggunakan etanol sebagai presipitan untuk mengendapkan pati jagung. Pati jagung (8 g) dilarutkan dalam 150 mL akuades kemudian dipanaskan pada 90 °C selama 1 jam dengan pengadukan agar terjadi

gelatinisasi sempurna. Suspensi didinginkan pada suhu kamar dan ditetaskan 150 mL etanol selama 50 menit dengan pengadukan konstan. Suspensi kemudian disentrifuse pada 8000 rpm selama 20 menit dan endapan pati nanopartikel dicuci dengan etanol untuk menghilangkan air. Sesudah bebas air kemudian dikeringkan pada 50 °C untuk menghilangkan etanol. Modifikasi pati nanopartikel dilakukan dengan *crosslinking* menggunakan asam sitrat yang dilarutkan dalam 100 mL etanol. Terhadap pati nanopartikel (4,8 g) ditambahkan 16 mL larutan asam sitrat dalam nampan gelas dan didiamkan selama 12 jam pada suhu kamar untuk absorpsi asam sitrat oleh SNP. Nampan dikeringkan dengan oven vakum tekanan 2 mm Hg dan 50 °C selama 6 jam untuk menghilangkan etanol. Padatan digiling dan dikeringkan oven 130 °C selama 1,5 jam. Bahan kering kemudian dicuci 3 kali dengan air untuk menghilangkan asam sitrat yang tidak bereaksi. Nanopartikel pati asam sitrat (CASNP) akhirnya dicuci dengan etanol untuk menghilangkan air dan dikeringkan pada suhu kamar kemudian digiling. Pati nanopartikel yang diperoleh berukuran 50-100 nm dan diaplikasikan sebagai bahan penguat biokomposit. CASNP yang dihasilkan merupakan fase amorf yang tidak tergelatinisasi dalam air panas meskipun pada suhu gelatinisasi (95 °C). Karakteristik SNP pada konsentrasi rendah (1 g/25 mL akuades) larut sempurna dalam air dingin, sementara pada konsentrasi lebih tinggi (10 %) tidak larut sempurna pada suhu 50 °C tetapi larut sempurna pada suhu 95 °C setelah 6 menit.

6. Pembentukan kompleks diikuti oleh hidrolisis enzimatik

Pada tahun 2009, Kim dkk. mengembangkan proses baru untuk memperoleh pati nanopartikel berbasis

formasi kompleks antara pati amilomaize dan n-butanol dan dilanjutkan dengan proses hidrolisis enzimatik (Kim & Lim, 2009). Pertama, larutan pati encer ditempatkan di kompartemen atas dari alat filtrasi gelas (Millipore, Billerica, MA, USA) dan memungkinkan untuk secara gravitasi melewati membran filter (PTFE, 10 µm ukuran pori, 47 mm diameter, Millipore, MA, USA) ke dalam kompartemen bawah, yang diisi dengan n-butanol. Alat filtrasi disimpan pada suhu 70 °C dalam oven konveksi selama 6 hari. Kompleks pati-butanol diisolasi sebagai endapan dan ditambahkan α -Amilolisis (Porcine pankreas alfa-amilase, EC3.2.1.1, aktivitas 1122 unit/mg). Karena kompleks amilosa-butanol yang terbentuk dalam lapisan butanol mengandung sebagian besar matriks amorf, pemisahan diperlukan untuk mengisolasi nanopartikel. Perlakuan enzimatik berikutnya membuat bentuk bulat atau oval pati nanopartikel dengan diameter 10-20 nm. Namun, ada kehilangan yang signifikan akibat hidrolisis (85–90 %) pati, dan dengan demikian rendemen keseluruhan dari nanopartikel sangat rendah.

7. Hidrolisis enzimatik dan rekristalisasi

Sun dkk. menyarankan metode ramah lingkungan dan cepat untuk memperoleh nanopartikel dari pati proso millet (Sun, *et al.*, 2014). Pati yang sudah dimasak diberi perlakuan dengan pullulanase dan kemudian larutan disimpan pada suhu 4 °C untuk dikristalkan. Pati rekristalisasi dapat diisolasi dengan sentrifugasi sebagai pati nanopartikel dengan kisaran ukuran antara 20 dan 100 nm. Studi menunjukkan bahwa pengikatan dengan pullulanase mengakibatkan pengkristalan rantai pati. Dibandingkan dengan proses hidrolisis asam konvensional, pendekatan ini memiliki keuntungan karena cukup

cepat dan memberikan hasil yang lebih tinggi (sekitar 55 %). Proses ini juga menawarkan keuntungan yaitu tidak ada bahan kimia yang ditambahkan selama proses preparasi.

8. Emulsi-Silang

Baru-baru ini, sintesis pati nanopartikel dengan teknik emulsi-silang dilaporkan. Ini melibatkan dispersi fase cair yang mengandung bahan alami hidrofilik seperti pati dan cross-linker dalam fase minyak dengan kehadiran emulsi. Emulsi dapat menghasilkan partikel kecil melalui reaksi silang. Namun, partikel-partikel yang diperoleh dari emulsi-silang ini relatif besar dalam skala mikro. Fang *et al.* (2008), mengamati ukuran pati dengan diameter rata-rata 19 μm dan mulai dari 2,5 hingga 25 μm melalui metode emulsi-silang ini.

Zhou *et al.* (2014a) berusaha untuk mengurangi partikel menggunakan sistem mikroemulsi ionik cair-dalam-minyak (IL/O) daripada pendekatan emulsi air-dalam-minyak tradisional (W/O). Dengan mensubstitusi fase air menggunakan 1-oktil-3-metillimidazolium asetat, nanopartikel pati dapat diperoleh, yang memiliki diameter rata-rata 96,9 nm.

Studi lain tentang Zhou *et al.* (2014b) menyarankan kemungkinan produksi pati nanopartikel melalui sistem mikroemulsi air-dalam-cairan ion (W/IL). Itu adalah pendekatan yang efisien dan ramah lingkungan karena tidak ada reagen organik beracun seperti sikloheksana digunakan sebagai fase minyak (Zhou *et al.*, 2014a).

Miniemulsi dapat diproduksi dari perangkat yang dirancang khusus untuk menyediakan energi mekanik yang cukup (misalnya, rotor-stator, sonicator, homogenizer tekanan tinggi, dan sistem membran) (Shi *et al.*, 2011), (Asua, 2002). Menggunakan perangkat mekanis meningkatkan efisiensi emulsifikasi dan mengurangi biaya dengan penambahan sejumlah surfaktan. Shi *et al.* (2011) menggunakan tekanan homogenizer bertekanan tinggi mulai dari 10 MPa hingga 60 MPa menghasilkan miniemulsi dimana nanopartikel menampilkan bentuk bulat yang baik dan distribusi ukuran yang seragam. Ukuran partikel bervariasi tergantung pada parameter proses termasuk konten surfaktan, rasio air/minyak, konsentrasi pati, dan tekanan dan siklus homogen.

Tabel 1. Metode preparasi pati nanopartikel dan karakteristiknya

Metode	Sumber	Prosedur	Dimensi	Kristalinitas	Rendemen (%)	Referensi
Top-down						
Perlakuan Kimia	WM	Hidrolisis, 2.2 N HCl 36 °C, 40 hari	L: 20–40 W: 15–30	Tidak berubah	0.5	(Putuax, <i>et al.</i> , 2003)
	WM	Hidrolisis, 3.16 M H ₂ SO ₄ 40 °C, 5 hari	L: 20–40 W: 15–30	Tidak berubah	15	(Dufresne <i>et al.</i> , 1996)
	WM	Hidrolisis, 3.16 M H ₂ SO ₄ 40 °C, 7 hari	50 – 150	Tidak berubah	-	Wei <i>et al.</i> (2016)
	NM	Hidrolisis 2.87 M H ₂ SO ₄ 45 °C, 7 hari	L: 50	Tidak berubah	–	(Song <i>et al.</i> , 2008)
	HM	Hidrolisis, 3.16 M H ₂ SO ₄ , 40 °C, 5 hari	W: 69.7	Meningkat	38.6	(Kim <i>et al.</i> , 2012)
	Pea	Hidrolisis, 3.16 M H ₂ SO ₄ , 40 °C, 5 hari	L: 60–150 W: 15–30	Tidak berubah	–	(Zheng <i>et al.</i> , 2009)
	Potato	Hidrolisis, 3.16 M H ₂ SO ₄ , 40 °C, 5 hari	30–80	Tidak berubah	–	(Chen <i>et al.</i> , 2008)
Perlakuan Enzim	WR	Hidrolisis, α -Amylase, 37 °C for 3 jam	W: 500	Tidak berubah	–	(Kim <i>et al.</i> , 2008)
Perlakuan Fisik	HM	Melewatkan 20 kali melalui mikrofluidizer dibawah tekanan 207 MPa	10 - 20	Meningkat	~100	(Liu <i>et al.</i> , 2009)
	WM, CS	Ultrasonikasi (80% power, 8°C, 75 menit)	W : 30 - 100	Meningkat	-	(Bel Haaj <i>et al.</i> , 2013)

	NM	Pati premix (pati, air, gliserol) dan di ekstrusi ke extruder (55–110 °C)	~160	Meningkat	-	(Song <i>et al.</i> , 2011)
	Tapioka, WM	Gamma radiasi dengan dosis 20 kGy (14kG/h)	W : 20 - 30	Meningkat	-	(Lamanna <i>et al.</i> , 2013)
	Larutan pati	Gamma radiasi dengan dosis 20 kGy	37 - 47	-	-	Akhavan and Ataevarjovi (2012)
Perlakuan kombinasi	WM	Praperlakuan enzim Glucoamylase (2 jam), hidrolisis 3.16 M H ₂ SO ₄ , 40°C, 45 jam	-	Tidak berubah	15	(Le Corre <i>et al.</i> , 2012)
	WM	Hidrolisis 3.16 M H ₂ SO ₄ , 40°C, 2 hari dilanjutkan ultrasonikasi (60% amplitudo, 3 menit)	W : 70 - 120	Meningkat	27	(Kim <i>et al.</i> , 2013)
	WM	Hidrolisis 3.16 M H ₂ SO ₄ 4°C, 6 hari, ultrasonikasi (60% amplitudo, 3 menit)	W : 50 - 90	Tidak berubah	78	(Kim <i>et al.</i> , 2013)
Metode	Sumber	Prosedur	Dimensi	Kristalinitas	Rendemen (%)	Referensi
	CS	Hidrolisis 3.16 M, H ₂ SO ₄ , 40°C, 6 hari, dilanjutkan ultrasonikasi (100% amplitudo, 45 menit)	<50	Meningkat	-	Amini and Razavi (2016)
	WR	Hidrolisis α -amilase, 37°C, 3 jam, dilanjutkan ultrasonikasi (300 W, 420 detik)	> 500	Meningkat	-	(Kim <i>et al.</i> , 2008)
Bottom-up						
Nanopresipitasi	NM	Menggunakan presipitan etanol	W : 50 - 300	Meningkat		(Ma <i>et al.</i> , 2008)
	Amilosa WX	Menggunakan presipitan etanol	20- 50	V-type	-	Qiu <i>et al</i> (2016)
	Amilopektin potato WX	Menggunakan presipitan etanol	W : 10-20 L : 200-500	V-type	-	
	Tapioka	Menggunakan presipitan etanol	20 - 200	V-type	-	
	Sweet potato	Menggunakan presipitan etanol	30-110	V-type	-	
	CS	Menggunakan presipitan etanol	40-110	V-type	-	
	Potato	Menggunakan presipitan etanol	15-80	V-type	-	
	Pea	Menggunakan presipitan etanol	50-225	V-type	-	
	HAMS	Menggunakan presipitan etanol	30-150	V-type	-	
Perlakuan kombinasi	HM	Pembentukan pati-butanol kompleks dilanjutkan hidrolisis enzimatis	20-80	V6-I type	10 - 15	(Kim & Lim, 2009)
	PM	Pencabangan oleh pullulanase dilanjutkan retrogradasi pada 4C, 24 jam	W : 20 - 100	B-type	~54.66	(Sun <i>et al.</i> , 2014c)
	SS	homogenisasi tekanan tinggi dilanjutkan cross-linking dengan STMP	W : 50 - 250			(Shi <i>et al.</i> , 2011)
	NM	Cross-linking dengan epichlorohydrin	W : □100			(Zhou <i>et al.</i> , 2014a)
	ATS	Cross-linking dengan epichlorohydrin	W : 100-300			(Zhou <i>et al.</i> , 2014b)
Hidrolisis enzimatis dan rekristalisasi	Amilosa WX	Suhu rendah (4°C), self-assembly 8 jam	60-120	B+ V-type		Sun <i>et al.</i> , (2014a)
	Amilosa WX	Suhu sedang (50°C), self-assembly 24 jam	30-40	A+ V-type		
	Amilosa WX	Suhu rendah (4°C), self-assembly 8 jam dengan SDS	28-35	B-type		
		Suhu rendah (4°C), self-assembly 8 jam dengan Tween 80	15-24	B-type		

	Amilosa potato	Suhu rendah (4°C), self-assembly 8 jam dengan SDS	12-18	B-type	
	Amilosa potato	Suhu rendah (4°C), self-assembly 8 jam dengan Tween 80	9-14	B-type	
Oksidasi dengan TEMPO	WX	Oksidasi NaOCl 6 jam	20-60	Amorf	Sun <i>et al.</i> , (2014b)
Oksidasi dengan TEMPO dan ultrasonik	WX	Oksidasi dilanjutkan ultrasonikasi	20-50	V-type	
Rekristalisasi	Proso millet	Retrogradasi 4°C selama 12 jam	30-50	B-type	Gong <i>et al.</i> , (2016)

C. Aplikasi Nanopartikel Pati

Aplikasi nanokristal pati sebagai besar sebagai matriks atau *filler* yang berfungsi untuk penguat (*reinforcing effect*) pada pembentukan nanokomposit baik dengan karet alam, pati, isolat protein, maupun plastik sintetik secara grafting. Penelitian mengenai aplikasi tersebut sudah banyak dilakukan dan ternyata penambahan nanokristal pati bisa meningkatkan sifat mekanis dan penghalang dari kemasan. Hasil penelitian Angelier *et al.*, (2005) menunjukkan bahwa penambahan pati

nanokristal sampai 20 % berfungsi sebagai bahan penguat karet alam dan meningkatkan sifat mekanisnya. Peneliti lain melaporkan fungsi sebagai penguat dari pati nanokristal pada matriks lain pululan (Kristo & Biliaderis, 2007), polylactic acid (PLA), polivinyl alcohol (PVA) (Chen, *et al.*, 2008) atau isolat protein kedelai (Zheng *et al.*, 2009). Tabel 2 menyajikan hasil penelitian aplikasi pati nanopartikel sebagai *filler* maupun penguat matriks dengan berbagai jenis matriks.

Tabel 2. Pengaruh penambahan pati nanopartikel terhadap sifat mekanik komposit

Filler (SNP)	Matriks	Konsentrasi	Tensile modulus (Mpa)	Kekuatan (Mpa)	Perpanjangan putus (%)	Referensi
WX	Karet alam	5%	1,6	1,95	0,91	Angelier <i>et al.</i> , (2005)
		10%	2,5	2,97	0,90	
		20%	5,0	3,89	0,76	
	Pati termoplastis WX	15%	Naik	Naik	Turun	Angelier <i>et al.</i> , (2006)
	Pullulan	40%	Naik	Naik	Turun	Kristo dan Biliaderis (2007)
Kentang	Polyurethane	1%	Naik	Naik	Turun	Wang dan Zhang (2008)
	Pati termoplastis	25%	Naik	Naik	Turun	Viguie <i>et al.</i> , (2007)
	Pati termoplastis WX	15%	Naik	Naik	Turun	Garcia <i>et al.</i> , (2009)
	Pati jagung	5%	Naik	Naik	Turun	Gonzales <i>et al.</i> , (2015)
	Pati kentang	7%	Naik	Naik	Turun	Martinez <i>et al.</i> , (2016)
	Polyurethane	5%	Naik	Naik	Naik	Chen <i>et al.</i> , (2008)
	Pati kacang	6%	-	Naik	turun	Jiang <i>et al.</i> , (2016)
	Pati kacang	4%	Naik	Naik	Turun	Ma <i>et al.</i> , (2008)
Asam sitrat modifikasi	Isolat protein kedelai	3%	Naik	Naik	Turun	Tian dan Xu (2011)
Asam sitrat modifikasi	Pati tapioka	10%	Naik	Turun	Turun	Teodoro <i>et al.</i> , (2015)
Asetil		6%	1,08	0,96	0,73	Kristo dan Biliaderis (2007)
		20%	1,08	0,58	0,34	
WX	Pati termoplastis	40%	0,98	0,42	0,24	
Kacang	PVA	5%	-	1,11	1,04	Chen <i>et al.</i> , (2008)
		10%	-	1,08	1,03	
		15%	-	0,97	1,00	
	Poly(butylene succinate)	20%	Naik	Turun	Turun	Lin <i>et al.</i> , (2011)
Kacang	Isolat protein kedelai	1%	2,36	1,37	0,38	Zheng <i>et al.</i> , (2009)
		2%	2,91	1,52		
Jagung	Pati jagung	-	Turun	Naik	Turun	Shi <i>et al.</i> , (2013)
Glukan rantai pendek	Pati jagung	15%	-	Naik	turun	Liu <i>et al.</i> , (2016)
	Pati kacang	5%	Naik	Naik	Turun	Li <i>et al.</i> , (2015)
TEMPO	Pati jagung	1%	Naik	Naik	Naik	Fan <i>et al.</i> , (2016)
Taro	Pati jagung	10%	-	Naik	Turun	Dai <i>et al.</i> , (2015)

D. Peluang Dan Tantangan

Indonesia memiliki pati cukup melimpah, baik dari jumlah maupun jenisnya yang sangat potensial untuk diproses menjadi pati nanopartikel. Pati nanopartikel sangat luas kegunaannya dalam dunia industri seperti industri makanan, farmasi, kertas, kosmetik, komposit dan bioplastik. Penelitian untuk mengembangkan pati menjadi pati nanopartikel (biomaterial baru) masih sangat terbuka. Topik penelitian yang bisa dikembangkan antara lain mengeksplorasi jenis pati yang sesuai untuk dibuat nanopartikel maupun aplikasinya.

Berdasarkan review jurnal, aplikasi pati nanopartikel yang paling banyak diteliti adalah pengembangan komposit, terutama komposit bioplastik. Hal tersebut seiring menjawab permasalahan pemakaian plastik sintesis yang menimbulkan pencemaran lingkungan secara terakumulasi. Pengembangan bioplastik saat ini terkendala pada hasil karakteristik bioplastik, baik sifat fisik dan mekanis yang dihasilkan masih rendah.

Bioplastik berbasis pati merupakan alternatif yang baik untuk meningkatkan daya tahan dan kualitas bahan pangan selama penyimpanan, selain lebih aman bagi kesehatan. Aplikasi bioplastik secara komersial masih belum banyak dikembangkan. Teknologi nanopartikel dikembangkan untuk meningkatkan karakteristik adalah penambahan materi berukuran nano (nanopartikel) ke dalam formula bioplastik yang menghasilkan nanokomposit. Penambahan nanopartikel akan meningkatkan karakteristik bioplastik, seperti kekuatan, sifat penahanan, antimikroba, dan stabilitas terhadap panas dan dingin. Perbaikan sifat

nanokomposit adalah dengan: 1) meningkatkan ketahanan/keawetan karena peningkatan kekuatan (Wang *et al.*, 2003), 2) memperbaiki sifat-sifat penghalang sebagai pengemas (Alexandra & Dubois, 2000), 3) mempunyai sifat optis yang lebih baik karena ukurannya nano (sangat kecil) (Wan *et al.*, 2003, 4) lebih mudah diproses karena viskositasnya lebih rendah (Schartel *et al.*, 2005), dan 5) sifat daur ulang yang baik (Glashan & Halley, 2003).

Penyisipan partikel nano di dalam polimer kemasan bioplastik (*nanopackaging*) dapat dijadikan alternatif bahan pengemas dan diharapkan dapat meningkatkan nilai tambah komoditas pertanian. Aplikasi nanoteknologi dalam bidang kemasan pangan antara lain :

- a. Meningkatkan tampilan (*performance*) bahan kemasan
- b. Memperpanjang masa simpan (*shelf life*) dari pangan yang dikemas
- c. Nanopackaging yang dapat melepaskan bahan kimia (*Chemical-release nanopackaging*)
- d. Kemasan dan bahan kontak pangan yang berbasis antimikroba
- e. Kemasan dengan nano-sensor dan pelacak (*track and trace*)
- f. Kemasan nano biodegradable

Berdasarkan hasil review jurnal, masalah lain yang dihadapi dalam pengembangan pati nanopartikel adalah metode preparasi yang digunakan belum siap untuk produksi secara komersial. Rendemen (*yield*) yang dihasilkan masih rendah dan tahapan proses yang terlalu panjang, terutama metode dengan perlakuan hidrolisis dan presipitasi. Perlakuan secara fisik atau mekanis membutuhkan peralatan yang canggih (*high energy process*) dengan ketersediaan alat masih terbatas dan mahal. Salah satu cara mengatasinya

adalah melakukan adaptasi metode preparasi pati nanopartikel yang lebih efisien digunakan untuk skala produksi dengan rendemen yang tinggi.

KESIMPULAN

Teknologi preparasi pati nanopartikel telah dikembangkan dengan berbagai metode seperti perlakuan hidrolisis (asam dan enzim), presipitasi dan perlakuan fisik (mekanis). Saat ini sangat diperlukan penelitian mengenai metode preparasi pati nanopartikel yang lebih efektif dan efisien terutama bisa menghasilkan rendemen yang tinggi. Aplikasi pati nanopartikel dalam pengembangan komposit bioplastik juga sangat diharapkan bisa dikaji untuk menjawab permasalahan dari pemakaian plastik sintesis.

DAFTAR PUSTAKA

- Alexandra, M.D.P. and Dubois. 2000. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. *Materials Sci. Engin. Rep.* 28: 1–63.
- Amini, A.M., Razavi, S.M.A., 2016. A fast and efficient approach to prepare starch nanocrystals from normal corn starch. *Food Hydrocolloids* 57, 132-138.
- Angellier H, J.-L. Putaux, S. Molina-Boisseau, D. Dupeyre, A. Dufresne. 2005. Starch Nanocrystal filler in an acrylic polymer matrix. *Macromolecular Symposia*, Vol 221 No. 1. 95-104
- Angellier, H., Choisnard, L., Molina-Boisseau, S., Ozil, P., Dufresne, A., 2004. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy corn starch nanocrystals using a response surface methodology. *Biomacromolecules* 5, 1545-1551
- Angellier, H., Molinaboisseau, S., Dole, P., Dufresne, A., 2006. Thermoplastic starch waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. *Biomacromolecules* 7 (2), 531-539.
- Angellier H, Molena-Boisseau S, Dufresne A. 2005. Mechanical Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystal Reinforced Natural Rubber. *Macromolecules*; 38(22) : 9161-9170.
- Asua J. M. 2002. Miniemulsion Polymerization. *Progress in Polymer Science* 27. 1283-1346
- Bel Haaj, S., Magnin, A., Pe'trier, C., Boufi, S., 2013. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication. *Carbohydrate Polymers* 92, 1625-1632.
- Biliaderis C.G, D.R. Grant, J.R. Vose. 1981. Structural Characterization of Legume Starches. I. Studies on Amylose, Amylopectin, and Beta-Limit Dextrin. *Cereal Chemistry*. 58. 496-502.
- Chang, P.R., Ai, F., Chen, Y., Dufresne, A., Huang, J., 2009. Effects of starch nanocrystal-graftpolycaprolactone on mechanical properties of waterborne polyurethane-based nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 111 (2), 619-627
- Chen G, Wei M, Chen J, Huang J, Dufresne A, Changg PR. 2008. Simultaneous Reinforcing and Toughening New Nanocomposites of Waterborne Polyurethane Ulledwith Low Loading Level of Starch Nanocrystals. *Polymers*; 49(7) :1860-1870
- Chevillard A, Angellier H, Cuq B, Guillard V, Cesar G, Gontard N, Gastaldi E. 2011. How The Biodegradability of Wheat Gluten-

- Based Agromaterial Can be Modulated by Adding Nanoclay. *Polymer Degradation and Stability*. 96(12), 2088-2097
- Chin SF, Pang SC, Tay SH. 2011. Size Controlled Synthesis of Starch Nanoparticles by a Simple Nanoprecipitation Method. Short communication. *Carbohydrate Polymer*; 86:1817-1819
- Cooke D, and Gidley M.J. 1992. Loss of Crystalline and molecular order during starch gelatinization : Origin of the enthalpic transition. *Carbohydrate Research*, 227, 103-112.
- Dai, L., Qiu, C., Xiong, L., Sun, Q., 2015. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. *Food Chemistry* 174, 82-88.
- Dufresne, A., Cavaille, J.Y., Helbert, W., 1996. New nanocomposite materials: microcrystalline starch reinforced thermoplastic. *Macromolecules* 29, 7624-7626
- Dufresne, A., Cavaille, J.Y., Helbert, W., 1996. New nanocomposite materials: microcrystalline starch reinforced thermoplastic. *Macromolecules* 29, 7624-7626
- Fan, H.R., Ji, N., Zhao, M., Xiong, L., Sun, Q.J., 2016. Characterization of starch films impregnated with starch nanoparticles prepared by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation. *Food Chemistry* 192, 865-872.
- Fang Y.Y., L.J. Wang, D. Li, B.Z. Li, B. Bhandari, X.D. Chen, Z.H. Mao. 2008. Preparation of crosslinked starch microspheres and their drug loading and releasing properties. *Carbohydrate Polymer* 74. 379-384
- Gallant D, Bouchet B, Baldwin P. 1997. Microscopy of Starch : evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*. 32 : 177-191
- Garcia, N.L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M., Goyanes, S., 2009. Physico-mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* 294, 169-177.
- García N.L, L. Ribba, A. Dufresne, M.I. Aranguren, S. Goyanes. 2011. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydr.Polym.* 84, 203-210.
- Garcia N.L, M. Lamanna, N. D'Accorso, A. Dufresne, M. Aranguren, S. Goyanes. 2012. Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals. *Polymer Degradation and Stability*. 97, 2021-2026.
- Giezen, E., Jongboom, O., Feil, H., Gotlieb, F., Boersma, A., 2000. Nanoparticles on the basis of biopolymer (Nanopartikel auf der basis von biopolymer). DE.
- Glashan, S.A. and P.J. Halley. 2003. Preparation and Characterisation of Bio-Degradable Starch Based Nanocomposite Materials. *Polymer Intl.* 52(11): 1767-1773
- Gong, M., Li, X.J., Xiong, L., Sun, Q.J., 2016. Retrogradation property of starch nanoparticles prepared by pullulanase and recrystallization. *Stärke (Starch)* 68, 230-238.
- González, K., Retegi, A., González, A., Eceiza, A., Gabilondo, N., 2015. Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers* 117 , 83-90.

- Jane J. 2006. Current Understanding on Starch Granule Structures. *American Journal of Food Science and Human Nutrition*. 54, 31-36
- Jayakodi L, Hoover R. 2002. The effect of lintnerization on cereal starch granules. *Food Res Int*. 35:665-680
- Jenkin PJ, Donald AM. 1997. The Effect of Acid Hydrolysis on Native Starch Granule Structure. *Starch-stärke*;49(7-8):262-267.
- Kim JY, Lim ST. 2009. Preparation of Nano Sized Starch Particles by Complex Formation with n-butanol. *Carbohydrate Polymers*;76:110-116.
- Kim JY, Lim ST. 2010. Complex Formation Between Amylomaize Dextrin and n-butanol by Phase Separation System. *Carbohydrate Polymers*;82:264-269.
- Kim JY, Yoon JW, Lim ST. 2009. Formation and Isolation of Nanocrystal Complexed Between Dextrin and nbutanol. *Carbohydrate Polymers*;78:626-632
- Kim, H.Y., Han, J.A., Kweon, D.K., Park, J.D., Lim, S.T., 2013. Effect of ultrasonic treatments on nanoparticle preparation of acid-hydrolyzed waxy corn starch. *Carbohydrate Polymers* 93, 582-588
- Kim, H.Y., Lee, J.H., Kim, J.Y., Lim, W.J., Lim, S.T., 2012. Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches. *Stärke (Starch)* 64, 367-373
- Kim, H.Y., Park, D.J., Kim, J.Y., Lim, S.T., 2013. Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication. *Carbohydrate Polymers* 98 (1), 295-301.
- Kim, J.Y., Lim, S.T., 2009. Preparation of nano-sized starch particles by complex formation with n-butanol. *Carbohydrate Polymers* 76 (6), 110-116
- Kim, J.Y., Park, D.J., Lim, S.T., 2008. Fragmentation of waxy rice starch granules by enzymatic hydrolysis. *Cereal Chemistry* 85, 182-187
- Kristo E, Biliaderis CG. 2007. Physical Properties of Starch Nanocrystal-Reinforced Pullulan Films. *Carbohydrate Polymers*. 68:146-158.
- Lamanna, M., Morales, N.J., García, N.L., Goyanes, S., 2013. Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: potential application as starch matrix filler. *Carbohydrate Polymer* 97, 90-97.
- Le Corre D, Bras J, Dufresne A. 2010. Starch Nanoparticles : A Review. *Biomacromolecules*;11:1139-1153
- Le Corre D, Vahanian E, Dufresne A, Bras J. 2012. Enzymatic pretreatment for preparing starch nanocrystals. *Biomacromolecules*, 13(1), 132-137
- Li, X.J., Qiu, C., Ji, N., Sun, C.X., Xiong, L., Sun, Q.J., 2015. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. *Carbohydrate Polymers* 121, 155-162.
- Lin N, Huang J, Chang PR, Anderson DP, Yu J. 2011. Preparation, Modification, and Application of Starch Nanocrystals in Nanomaterial: A Review. *Journal of nanomaterials*, Article ID 573687. 13
- Liu D, Wu Q, Chen H, Chang PR. 2009. Transitional Properties of Starch Colloid with Particle Size Reduction from Micro to

- Nanometer. *Journal of Colloid and Interface Science*;339(1):117-124
- Liu, C.Z., Jiang, S.S., Zhang, S.L., Xi, T.T., Sun, Q.J., Xiong, L., 2016. Characterization of edible corn starch nanocomposite films: the effect of self-assembled starch nanoparticles. *Stärke (Starch)* 67, 1-10.
- Ma X, Jiar R, Chang PR, Yu J. 2008. Fabrication and Characterization of Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles/ Plasticized-Starch Composites. *Biomacromolecules*;9(11):33, 14-20.
- Martinez, S., Rivon, C., Troncoso, O.P., Torres, F.G., 2016. Botanical origin as a determinant for the mechanical properties of starch films with nanoparticle reinforcements. *Stärke (Starch)* 68, 935-942.
- Martin-Banderas, M. Flores-Mosquera, P. Riesco-Chueca, A. Rodriguez-Gil, A. Cebolla, S. Chavez, A.M. Ganan-Calvo. 2005. Towards High-Throughput Production of Uniformly Encoded Microparticles. *Advance Material*. 688.
- Muljana, H., Picchioni, F., Heeres, H. J., & Janssen, L. P. B. M. 2010. *Starch Modification in Supercritical CO₂*. University of Groningen.
- Namazi H, Fathi F, Dadkhah A,. 2011. *Hidrofobically Modifid Starch Using Long-Chain Fatty Acids for Preparation of Nanosized Starch Particles*. Scientical Iranica, Transaction : Chemistry and Chemical Enggineering.
- Namazi, H., Dadkhah, A., 2010. Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids. *Carbohydrate Polymers* 79 (3), 731-737
- Parker R. 2003. *Introduction to Food Science*. United States of America : Delmar, Thomson Learning
- Putaux, J.L., Molina-Boisseau, S., Momaur, T., Dufresne, A., 2003. Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy corn starch granules by acid hydrolysis. *Biomacromolecules* 4 (5), 1198-1202.
- Qiu, C., Qin, Y., Zhang, S.L., Xiong, L., Sun, Q.J., 2016. A comparative study of size-controlled worm-like amylopectin nanoparticles and spherical amylose nanoparticles: their characteristics and the adsorption properties of polyphenols. *Food Chemistry* 213, 579-587.
- S.B. Brown, C.M. Orlando, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz. 1988. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 14, Wiley, New York, pp. 169.
- Schartel, B., P. Potschke, U. Noll, and M. Abdel-Goud. 2005. Fire Behaviour of Polyamide 6/Multiwall Carbon Monotube Nanocomposites. *Eur. Polymer J.* 415: 1061–1070
- Schrijver J, Homburg K. 2013. Starch Demand for The Paper and Board Industry and Implications on Global Supply Chains. *Proceedings. 10th Starch & Derivates Conference*. Genewa. Tate & Tyle.
- Shi A, Li D, Wang L, Li B, Adhikari B. 2011. Preparation of Starch-Based Nanoparticles Through Highpressure Homogenization Adminiemulsion Crosslinking: Influence of Various Process Parameters on Particle Size and Stability. *Carbohydrate Polymers*;83:1604-1610.

- Shi, A.M., Dong, L., Wang, L.J., Li, B.Z., Adhikari, B., 2011. Preparation of starch-based nanoparticles through high-pressure homogenization and miniemulsion cross-linking: influence of various process parameters on particle size and stability. *Carbohydrate Polymers* 83 (4), 1604-1610
- Shi, A.M., Wang, L.J., Li, D., Adhikari, B., 2013. Characterization of starch films containing starch nanoparticles. Part 1: physical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* 96, 593-601.
- Singh, S., Singh, N., Ezekiel, R., Kaur, A., 2011. Effects of gamma-irradiation on the morphological, structural, thermal and rheological properties of potato starches. *Carbohydrate Polymers* 83, 1521-1528
- Song, D., Thio, Y.S., Deng, Y., 2011. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study. *Carbohydrate Polymers* 85, 208-214.
- Song, S., Wang, C., Pan, Z., Wang, X., 2008. Preparation and characterization of amphiphilic starch nanocrystals. *Journal of Applied Polymer Science* 107 (1), 418-422.
- Sun Q., M. Gong, Y. Li, L. Xiong. 2014. Effect of retrogradation time on preparation and characterization of proso millet starch nanoparticles. *Carbohydrate Polymer*. 111. 133-138
- Sun, Q.J., Li, G.H., Dai, L., Ji, N., Xiong, L., 2014a. Green preparation and characterization of waxy corn starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallization. *Food Chemistry* 162, 223-228
- Sun, Q.J., Fan, H.R., Xiong, L., 2014b. Preparation and characterization of starch nanoparticles through ultrasonic-assisted oxidation methods. *Carbohydrate Polymers* 106, 359-364.
- Teodoro, A.P., Mali, S., Romero, N., de Carvalho, G.M., 2015. Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: physical and mechanical characterization. *Carbohydrate Polymers* 126, 9-16.
- Tian, H.F., Xu, G.Z., 2011. Processing and characterization of glycerol-plasticized soy protein plastics reinforced with citric acid-modified starch nanoparticles. *Journal of Polymers and the Environment* 19 (3), 582-588.
- Viguie', J., Molinaboisseau, S., Dufresne, A., 2007. Processing and characterization of waxy maize starch films plasticized by sorbitol and reinforced with starch nanocrystals. *Macromolecular Bioscience* 7 (11), 1206-1216
- Wan, C., X. Qiau, and Y. Zhang. 2003. Effect of Different Clay Treatments on Morphology and Mechanical Properties of PVC Clay Nanocomposites. *Polymer Testing*. 22: 453-461.
- Wang YJ, Truong VD, Wang L. 2003. Structures and Rheological Properties of Corn Starch as Auected by Acid Hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*; 52(3):327-333
- Wang, Y., Zhang, L., 2008. High-strength waterborne polyurethane reinforced with waxy maize starch nanocrystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (11), 5831-5838.
- Wei, B.X., Zhang, B., Sun, B.H., Jin, Z.Y., Xu, X.M., Tian, Y.Q., 2016. Aqueous re-dispersibility of starch

- nanocrystal powder improved by sodium hypochlorite oxidation. *Food Hydrocolloids* 52, 29-37.
- Yu Y., J. Wang. 2007. Effect of γ -ray irradiation on starch granule structure and physicochemical properties of rice. *Food Research International* 40. 297-303
- Zheng H, Ai F, Chang PR, Huang J, Dupresne A. 2009. Structure and Properties of Starch Nanocrystals Reinforced Soy Protein Plastics. *Polymers Composites*;30(4):474-480
- Zhou, G., Luo, Z., Fu, X., 2014a. Preparation and characterization of starch nanoparticles in ionic liquid-in-oil microemulsions system. *Industrial Crops and Products* 52, 105-110
- Zhou, G., Luo, Z., Fu, X., 2014b. Preparation of starch nanoparticles in a water-in-ionic liquid microemulsion system and their drug loading and releasing properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62, 8214-8220
- Zuo, J.Y., K. Knoerzer, R. Mawson, S. Kentish, M. Ashokkumar. 2009. The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. *Ultrasonics Sonochemistry*. 16. 462-468.