

PRODUKSI DAN APLIKASI PATI NANOPARTIKEL

Christina Winarti¹, Titi Candra Sunarti², dan Nur Richana¹

¹Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pasca Panen Pertanian
Jl. Tentara Pelajar No. 12, Cimanggu – Bogor 16114

²Institut Pertanian Bogor, Dramaga, Bogor
Email : wiwinchrist@yahoo.com

ABSTRAK

Pati merupakan biopolimer alami yang banyak digunakan sebagai bahan baku industri. 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. Pati nanopartikel bisa diaplikasikan sebagai penguat bahan pengemas, komposit *biodegradable*, matriks pembawa bahan aktif pangan atau obat, *coating* (pelapis) dan perekat *biodegradable*. Produksi pati nanopartikel bisa dilakukan karena struktur pati memungkinkan membentuk nanopartikel secara spontan (*self assembly*) dengan cara hidrolisis asam atau enzim menghasilkan pati nanokristal, sedangkan presipitasi pembentukan kompleks dari pati tergelatinisasi atau emulsifikasi menghasilkan pati nanopartikel. Produksi nanokristal dengan hidrolisis asam kuat pada suhu di bawah suhu gelatinisasi akan menghasilkan kristalit berukuran nano yang digunakan sebagai penguat atau pengisi polimer lain seperti karet, plastik atau pati termoplastis. Nanopartikel yang dihasilkan dari pati tergelatinisasi menghasilkan pati berukuran nano yang lebih amorf dan berfungsi sebagai matriks pembawa bahan aktif. Dalam tulisan ini dipaparkan mengenai preparasi/produksi, aplikasi serta peluang dan tantangan yang dihadapi dalam pengembangan pati nanopartikel.

Kata kunci: pati, nanopartikel, nanokristal, matriks bahan aktif, penguat polimer

ABSTRACT. Christina Winarti, Titi Candra Sunarti, and Nur Richana. 2011. Production and application of starch nanoparticle. Starch is a natural biopolymer having many applications as industrial raw material. Nanoparticle technology can improve characteristic of starch, hence having lower its suspension viscosity at high concentration with higher binding strength due to larger surface area. Starch nanoparticle application including reinforcing effect of packaging material, biodegradable composite, matrix carrier of drug and food ingredient, and biodegradable coating and adhesive. Production of starch nanoparticle can be conducted due to the structure of starch which is easy to produce self assembly nanoparticle by acid or enzymatic hydrolysis producing starch nanocrystal. Moreover, precipitation and complex formation of gelatinized starch as well as emulsification will produce starch nanoparticle. Preparation of starch nanocrystal by acid hydrolysis at temperature below the gelatinization temperature will produce nano sized crystallite applied as reinforcing substance or filler in other polymer such as natural rubber, plastics or thermoplastic starch. Nanoparticle produced from gelatinized starch is more amorphous which is suitable for matrix carrier of active ingredients. This paper discussed preparation/production and application of starch nanoparticle as well as the chance and challenges for its development.

Keywords: starch, nanoparticle, nanocrystal, bioactive matrix, reinforcing polymer

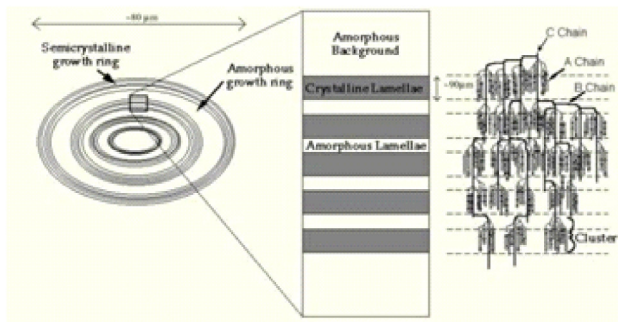
PENDAHULUAN

Pati merupakan biopolimer alami yang digunakan dalam industri pangan, kimia, farmasi, kertas, tekstil dan sebagainya. Pati bersifat dapat diperbaharui, tidak toksik, edibel dan merupakan bahan murah dan mudah diperoleh. Pati alami mempunyai beberapa kelemahan sehingga perlu dimodifikasi agar mempunyai karakteristik yang sesuai sebagai bahan industri. Pati dalam bentuk nanopartikel mempunyai beberapa kelebihan di antaranya viskositas suspensi rendah walau konsentrasinya relatif tinggi, dan mempunyai kekuatan pengikatan yang tinggi.

Aplikasi pati nanopartikel atau nanokristal antara lain sebagai penguat atau pengisi polimer sintesis/

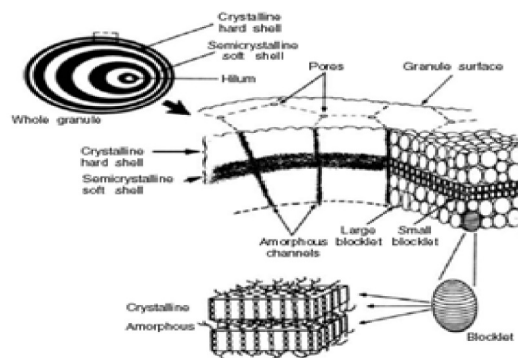
plastik^{1,2}, bahan tambahan pangan, komposit *biodegradable*³, dan pembawa/*carrier* obat^{4,5,6}; serta pembawa bahan aktif pangan^{7,8} dan juga senyawa fitokimia seperti kurkumin dan andrografolid. Pati nanopartikel juga sangat potensial digunakan dalam industri kertas, sebagai *surface sizing*, *coating* atau perekat *biodegradable*.

Menurut Chen *et al.*,³ partikel nano mempunyai luas permukaan sangat besar sehingga membuat partikel berukuran nano lebih aktif, oleh karenanya teknologi ini potensial untuk pengantaran bahan aktif obat atau bahan bioaktif pangan seperti nutrasetikal atau komponen fungsional. Selain itu dengan ukuran lebih kecil, efektivitas pengikatan bahan aktif juga lebih besar karena sisi aktifnya lebih banyak, seperti hasil



Gambar 1. Model struktur granula pati yang terdiri atas lapisan amorf dan lapisan semikristal

Figure 1. Structure model of starch granules with amorf and semicrystalline layers



Gambar 2. Model granula pati berbentuk *blocklets*²⁰
Figure 2. *Blocklets* forms of starch granules²⁰

penelitian Roy *et al.*⁹ bahwa ukuran partikel 173 nm pengikatannya sebesar 80% sementara ukuran 426 nm hanya 59%.

Preparasi pati ukuran nano mudah dilakukan karena granula pati secara inheren tersusun atas bloklet kristalin skala nano¹⁰, sehingga dapat membentuk nanopartikel secara spontan (*self assembly*). Sampai saat ini dikenal beberapa metode pembentukan pati nanopartikel. Menurut Le Corre *et al.*¹¹ terdapat tiga cara pembuatan pati nanopartikel yaitu hidrolisis asam atau enzimatis, regenerasi (presipitasi/pengendapan) dan perlakuan mekanis. Sumber lain menyebutkan beberapa metode pembentukan nanopartikel yaitu ekstraksi fluida superkritik, evaporasi pelarut, presipitasi dan emulsi *crosslinking* (ikat silang)¹². Berdasarkan karakteristik struktural, nanopartikel dibuat berdasarkan 4 mekanisme yaitu ikat silang kovalen, ikat silang ionik,

kompleksasi polielektrolit dan *self-assembly* dari polisakarida hidrofobik¹³.

Proses hidrolisis asam menghasilkan pati kristalin berukuran nano dengan bahan baku pati jagung terutama pati jagung tinggi amilopektin. Teknologi yang digunakan adalah hidrolisis asam kuat^{14,15,16}. Peneliti lain menggunakan pati jagung normal^{17,18}; pati kacang (*pea starch*) dan pati kentang. Hidrolisis dengan asam kuat akan menghasilkan pati nanokristal yang aplikabel sebagai bahan penguat untuk pengemas/biokomposit.

Teknologi produksi nanopartikel antara lain dilakukan dengan metode presipitasi pembentukan kompleks antara amilosa dengan pelarut organik seperti butanol. Dengan proses ini akan dihasilkan pati kristalin tipe V berukuran nano yang mempunyai rongga heliks yang bisa mengikat komponen aktif¹⁹. Proses lain adalah pati dibuat hidrofobik terlebih

Tabel 1. Kondisi proses hidrolisis untuk menghasilkan pati nanokristal¹⁰

Table 1. Condition of hydrolysis process to produce starch nanocrystal¹⁰

Sumber pati/ <i>Source starch</i>	Konsentr. asam utk hidrolisis/ <i>Acid conc. for hydrolysis</i>	Suhu/ <i>Temp.</i>	Durasi (hari) / <i>Duration (days)</i>	Parameter struktur/ <i>Structure parameter</i>	Karakterisasi/ <i>Characte risation</i>	Referensi/ <i>Reference</i>
Pati jagung waxy/ <i>Waxy corn starch</i>	2,2 mol/L HCl	36°C	40	P = 20-40 nm L = 15-30 nm	TEM	Putaux <i>et al.</i> ¹⁴
	3,16 mol/l H ₂ SO ₄	40°C	5	P = 40-60 nm L = 15-30 nm T = 5-7 nm	TEM	Angelier <i>et al.</i> ¹⁵ Namazi &
	3,16 mol/l H ₂ SO ₄	40°C	5	P = 70-100 nm T = 6-8 nm	TEM	Dadkhah ¹⁶
Pati jagung/ <i>Corn starch</i>	2,87 mol/l H ₂ SO ₄	45°C	7	P = 50 nm	SEM	Song <i>et al.</i> ¹⁷
	3,16 mol/l H ₂ SO ₄	40°C	5	P = 63-271 nm L = 20-40 nm	TEM	Xu <i>et al.</i> ¹⁸
Pati kacang/ <i>Pea starch</i>	3,16 mol/l H ₂ SO ₄	40°C	5	P = 60 – 150 nm	SEM	Zheng <i>et al.</i> ²⁹
	3,16 mol/l H ₂ SO ₄	40°C	5	L = 15-30 nm P = 30-80 nm	SEM	Chen <i>et al.</i> ³⁰
Pati kentang/ <i>Potato starch</i>	3,16 mol/l H ₂ SO ₄	40°C	5	P = 40-70 nm L = 10-20 nm	TEM	Chen <i>et al.</i> ³⁰
	2,2 mol/l HCl	35°C	15	-	TEM	Namazi & Dadkhah ¹⁶

Keterangan/*Remarks*: P = panjang/*length*; L = lebar/*width*; T = tebal/*thickness*

Tabel 2. Karakteristik pati alami dan pati nanokristal (SNC) yang dihasilkan ³¹
 Table 2. Characteristic of native starch and corresponding starch nanocrystal (SNC)³¹

Asal botani/ Starch origin	Ukuran granula/ Granular size (μm)	% Amilosa/ % amylose	Tipe kristal/ crystal type	Diameter SNC/ SNC diameter		Ketebalan SNC/ SNC thickness	
				Ukuran/ Size (nm)	Jumlah/ Count	Ukuran/ Size (nm)	Jumlah/ Ccount
Jagung tinggi Amilosa/ amylomaize	5-20	65-75	B	118 \pm 53	190	5 \pm 1,6	76
Jagung normal/ Normal corn	5-20	27	A	58 \pm 36	576	8,3 \pm 3,1	112
Jagung waxy/ Waxy corn	5-20	1	A	47 \pm 42	71	6,1 \pm 1,9	14
Gandum/ Wheat	2-30	28	A	100 \pm 50	71	3,7 \pm 0,6	30
Kentang / Potato	5-80	21	B	52 \pm 4	951	7,6 \pm 1,6	31

dahulu dengan *grafting* ⁴ atau *crosslinking* dengan sodium tripolifosfat (STTP), sodium trimetaphosfat (STMP) atau asam lemak ⁷, atau disubstitusi dengan menjadi pati asetat atau pati propil ⁵, dilanjutkan dialisis atau emulsifikasi untuk menghasilkan pati nanopartikel.

Dalam tulisan ini dipaparkan mengenai preparasi produksi nanopartikel dan aplikasinya sebagai penguat kemasan dan pembawa obat. Dibahas juga mengenai peluang dan tantangan yang dihadapi dalam pengembangan pati nanopartikel dan aplikasinya.

STRUKTUR GRANULA PATI

Granula pati terdiri atas lapisan amorf dan semi-kristalin yang tersusun berselang-seling dalam leukoplas. Struktur tersebut digambarkan seperti cincin yang berlapis-lapis dimulai dari daerah hilum sebagai titik pertumbuhan ke arah luar secara radial. Jumlah cincin dalam suatu granula kurang lebih berjumlah 16, yang terdiri atas cincin lapisan amorf dan lapisan semi-kristalin (Gambar 1a). Semi-kristalin merupakan lapisan cincin yang terdiri atas lamela kristal (5-6 nm) dan lamela amorf (2-5 nm). Kedua lamela ini tersusun secara bergantian pada lapisan semikristalin (Gambar 1b). Bagian lamela kristalin merupakan sulur ganda amilopektin dan rantai paralel glukosa dengan titik percabangan amilopektin terletak pada daerah lamela amorf (Gambar 1c).

Gallant *et al.*,²⁰ membagi granula pati menjadi daerah kristalin dan semi-kristalin. Model granula pati dikatakan oleh Gallant *et al.* ²⁰ berbentuk *blocklets* (Gambar 2). Daerah lamela kristalin dan amorf dari amilopektin, hasil pengamatan dengan *Atomic Force Microscopy* (AFM), tersusun dalam bentuk seperti oval (*spherical*) yang disebut *blocklets*. Diameter *blocklet* berkisar antara 20-500 nm tergantung jenis patidan lokasinya dalam granula. Daerah kristalin tersebut bisa diisolasi dengan hidrolisis asam lemah menggunakan asam klorida atau atau asam sulfat.

PRODUKSI PATI NANOPARTIKEL

Teknologi nano merupakan teknik memanipulasi materi menjadi berskala nanometer dari sekumpulan atomnya melalui pemurnian bentuk serbuknya. Menurut Jain²¹, nanoteknologi adalah ilmu yang mempelajari partikel dalam rentang ukuran 1 nm sampai 1 μm (1000 nm). 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*).

Struktur granula pati sebagai bloklet kristalin menyebabkan dapat membentuk nanopartikel secara spontan (*self assembly*). Menurut Le Corre *et al.* ¹¹ terdapat tiga cara pembentukan pati nanokristal/nanopartikel yaitu hidrolisis asam atau enzimatis, regenerasi dan perlakuan mekanis. Hidrolisis dilakukan dengan asam kuat konsentrasi rendah. Metode regenerasi dihasilkan melalui proses presipitasi/pengendapan pati terdispersi dengan pelarut organik^{19,22,23} yang menghasilkan pati nanopartikel. Sedangkan metode ketiga adalah pembuatan pati nanopartikel dengan perlakuan mekanis dan termal dengan homogenisasi tekanan tinggi dan mikrofluidizer²⁴; menggunakan kombinasi teknik homogenisasi tekanan tinggi dengan *crosslinking* ¹², produksi dengan proses ekstrusi ¹⁷. Pada hidrolisis pati menggunakan HCl atau H₂SO₄ pada suhu 35-45°C dihasilkan nanokristal pati. Pati nanopartikel juga bisa dihasilkan dari presipitasi pembentukan kompleks antara fraksi amilosa dengan komponen hidrofobik seperti n-butanol^{19,25} atau etanol^{22,26}.

A. Pati Nanokristal (*Starch Nanocrystal/SNC*)

Terminologi pati nanokristal atau pati kristalin (SNC) mengacu pada bagian kristalin pati yang diperoleh

Gambar 4. Mikrograf pati alami dan pati nanokristal yang dihasilkan³¹
 Figure 4. Micrographs of natural starch and corresponding starch nanocrystal³¹

dari hasil hidrolisis. Sedangkan pati nanopartikel bersifat lebih amorf. Pati mempunyai struktur nano dimana granula pati secara inheren tersusun oleh bloklet kristalin ukuran nano (*nano-scale crystalline blocklets*) dengan diameter berkisar 20 – 500 nm, tergantung asal botaninya. Bloklet ukuran nano tersebut telah diisolasi dari granula pati jagung *waxy* menggunakan hidrolisis asam selektif dalam bentuk partikel yang terdiri atas platelet kristalit ukuran nano (panjang 20-40 nm, lebar 15-3 nm)¹⁴. Hidrolisis dilakukan dengan asam kuat konsentrasi rendah, kemudian dipisahkan dengan sentrifugasi^{15,16}. 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) (Tabel 1). Penggunaan suhu dibawah suhu gelatinisasi disebabkan molekul asam lebih suka menyerang daerah amorf dari granula²⁷ menyebabkan daerah ini menjadi terhidrolisis lebih cepat daripada daerah kristalin²⁸. Setelah inkubasi selesai, residu tidak larut dipisahkan dengan pencucian dan disentrifugasi bebas asam menggunakan air deionisasi. Selanjutnya diperlakukan dengan ultrasonik dan dibekukan. Residu setelah hidrolisis merupakan nanokristal pati dengan kristalinitas tinggi dan morfologi platelet skala nano. Angelier *et al.*¹ 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⁽¹⁰⁾.

Hidrolisis asam dan atau *wet-mashing* membuat daerah susunan lateral dan fase amorf dalam granula pati terlarut, sementara lamela yang sangat kristalin dan tidak larut air tertinggal. Kondisi hidrolisis mempengaruhi rendemen dan ukuran nanokristal¹⁰. Beberapa penelitian terdahulu mengenai kondisi proses hidrolisis untuk menghasilkan pati nanokristal terlihat pada Tabel 1. Sedangkan karakteristik beberapa jenis pati alami dan pati nanokristal yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 2. Untuk memperbaiki karakteristiknya, pati nanokristal dimodifikasi dengan *grafting* dengan polikaprolakton atau polietilen oksida; asetilasi dengan asam asetat glasial¹⁸ atau asam lemak¹⁶, atau menggunakan asam sitrat²².

Aplikasi nanokristal pati sebagian 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.*¹ 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 seperti pululan², polylactic acid (PLA), polivinyl alcohol (PVA)³⁰ atau isolat protein kedelai²⁹. Tabel 3 menyajikan hasil penelitian aplikasi pati nanokristal sebagai penguat matriks *grafting* dengan polikaprolakton atau polietilen oksida; asetilasi dengan asam asetat glasial¹⁸ atau asam lemak¹⁶, atau menggunakan asam sitrat²².

Pati nanopartikel dibedakan dari pati nanokristal karena metode produksinya yang berbeda yaitu dari pati tergelatinisasi dengan cara presipitasi, pembentukan kompleks dan mikrofluidisasi¹¹. Selain itu juga bisa dihasilkan dengan proses emulsi *crosslinking*¹², dan emulsi ditusi⁵. Teknologi ini pada prinsipnya adalah dengan melarutkan atau mendispersikan pati alami maupun termodifikasi dilanjutkan pemanasan sampai tergelatinisasi sempurna kemudian dilakukan solidifikasi atau gelasi dengan pengadukan sampai terbentuk struktur nano. Dalam proses ini bisa ditambahkan *crosslinker* atau surfaktan untuk memperkecil ukuran dan menstabilkan nanopartikel yang diperoleh agar tidak mudah terjadi agregasi partikel.

Untuk memperbaiki karakteristik pati alami dan mempermudah pembentukan pati nanopartikel dilakukan modifikasi antara lain dengan proses hidrolisis menggunakan asam (asam sulfat, asam klorida) atau enzim untuk memutus rantai amilosa dan amilopektin sehingga dihasilkan fraksi amilosa rantai pendek yang lebih banyak sehingga akan diperoleh fraksi kristalin yang tinggi sebagai hasil proses retrogradasi. Untuk mengurangi sifat hidrofilik pati yang merupakan kelemahan pati alami, dilakukan *grafting* dan *crosslinking* sehingga pati menjadi lebih

Tabel 3. Pengaruh penambahan pati nanokristal terhadap sifat mekanik komposit
 Table 3. Effect of addition of starch nanocrystal (SNC) on mechanical characteristic of composites

Jenis pati/ Starch type	Matriks/ Matrix	Konsentrasi SNC/Concentration of SNC	Tensile modulus (MPa)	Kekuatan /Strength (MPa)	Perpanjangan putus/Elongation at break (%)	Referensi/ Reference
Jagung waxy/ Waxy corn	Karet alam/ Natural rubber	5%	1,6	1,95	0,91	Angelier et al. ¹
		10%	2,5	2,97	0,90	
		20%	5,0	3,89	0,76	
Jagung waxy/ Waxy corn	Pati termo plastis/ Thermo plastic starch (pululan)	6%	1,08	0,96	0,73	Kristo dan Biliaderis ²
		20%	1,08	0,58	0,34	
		40%	0,98	0,42	0,24	
Pati kacang/ Pea starch	PVA	5%	-	1,11	1,04	Chen et al. ³⁰
		10%	-	1,08	1,03	
		15%	-	0,97	1,00	
Pati kacang / pea starch	Isolat protein kedelai/ Soy protein isolate	1%	2,36	1,37	0,38	Zheng et al. ²⁹
		2%	2,91	1,52	0,38	

hidrofobik dan siap dibuat nanopartikel dengan dialisis membran atau emulsifikasi.

B. Pati Nanopartikel Metode Presipitasi

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. Kompleks yang terbentuk berdasarkan pola difraksi X-ray tersebut dinamai V-amilosa (kristalin tipe V). 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 et al.,⁹ dari pati jagung waxy dan beras ketan, selanjutnya Kim dan Lim¹⁹ menggunakan pati jagung tinggi amilosa 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 sama²³ dengan rendemen yang lebih tinggi, sementara Kim dan Lim²⁵ menggunakan metode pemisahan fase (Tabel 4). Peneliti lain yaitu Ma et al.,²² dan Chin et al.,²⁶ menggunakan pelarut etanol untuk mendapatkan 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 dari kompleks menjadi kristalit memungkinkan 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 alkohol¹⁹.

Kompleks yang terbentuk antara amilosa dengan butanol menghasilkan tipe kristal V6-II, dimana butanol terjerat tidak hanya dalam heliks tetapi juga dalam ruang antar heliks³⁴. Hasil penelitian Kim et al.²³ menunjukkan kompleks amilosa-butanol membentuk tipe V6-I. Kompleks amilosa-butanol hasil presipitasi membentuk platelet kotak dengan panjang sampai 1 mm. Kompleks pati mengandung platelet poligonal yang tersebar dalam matriks dengan ukuran kompleks kristal < 100 nm¹⁹. Untuk meningkatkan kristalinitas dilakukan hidrolisis enzimatis. Hidrolisis menghilangkan bagian amorf dan menyisakan bagian kristalit dengan ukuran relatif seragam (diameter 10 - 20 nm) dengan *Transmission Electron Microscope* (TEM). Hasil pengukuran *X-ray diffraction* (XRD) menunjukkan amilolisis menyerang bagian amorf meninggalkan nanopartikel kristalin³⁵ dengan tipe kristal V6-I. Pati nano hasil pembentukan kompleks amilosa potensial digunakan sebagai *nano-carrier* untuk bahan bioaktif karena rongga heliks dalam kompleks dapat menjadi *host* untuk berbagai komponen hidrofobik¹⁹.

Jauh sebelumnya Herbert dan Chancy³² telah meneliti pembentukan kristal tunggal V amilosa dengan pengkompleks n-butanol dan n-pentanol dan menunjukkan bahwa kristal yang dihasilkan berbentuk ortorombik dengan ukuran $a = 2,74$ nm, $b = 2,65$ nm dan $c = 0,8$ nm (hasil pengukuran *X-ray diffraction*). Kristal V-butanol dan V-pentanol mempunyai morfologi yang sama dengan hasil pengamatan difraksi elektron dan TEM. Rantai amilosa mempunyai empat molekul presipitan yang berlokasi di antara heliks sebesar 10% dari volume sel. Sedangkan Cardoso et al.³³ mengamati kristal tunggal V-amilosa terkompleks dengan α -naphthol. Hasil penelitian

Tabel 4. Teknologi preparasi pati nanopartikel dengan presipitasi pembentukan kompleks
 Table 4. Preparation technology of starch nanoparticle by complex formation precipitation

Sumber pati/ Starch origin	Pengkomp leks/Preci pitate	Preparasi Preparation	Kondisi proses/ Processing condition	Rendemen Yield	Morfologi dan ukuran partikel/ Morphology n particle size	Referensi/ Reference
Amilosa pati Kentang Potato amylose	n-butanol n-pentanol	Pelarutan DMSO, <i>solute</i> in DMSO filter 1,7 µm	150°C, 10 mnt 150°C, 10 min 50°C 5 jam 150°C, 10 hours	-	Ortorombik/ orthorombic Ukuran/size 2,74 x2,65x0,8 nm	Herbert & Chancy ³²
Amilosa sintetis Synthetic amylose	α-naphtol	Pemanasan/ heating Pendinginan/ cooling	150°C 1 jam 95°C 2 jam	-	Tetragonal, ukuran/size 2,284x 2,284 x 0,78 nm	Cardoso <i>et</i> <i>al.</i> ³³
Jagung tinggi amilosa Amylomaize (Hylon VII)	n- butanol	Filter 10µm, autoklaving/ Autoclaving Amilolisis/ amylolysis	6 hari (70°C) 6 days	6,78%	Platelet, rektangular D 10-20 nm	Kim & Lim ¹⁹
Jagung tinggi amilosa Amylomaize	n- butanol	Dekstrinisasi/ Dextrinization Autoklaving Autoclaving Amilolisis/ amylolysis	6 hari/6 days 70°C	31,3% (DP 142), 32,1% (DP 39)	Platelet Tipe V6-I, oval, bulat D 23-72 nm	Kim <i>et al.</i> , ²³
Jagung tinggi amilosa Amylomaize	n-butanol	Dekstrinisasi/ Dextrinization Autoklaving/ Autoclaving Pemisahan fase/phase separation	3 hari/3 days 50°C	50%	Kotak/square, D 100-200 nm	Kim & Lim ²⁵
Pati jagung Corn starch	etanol	Crosslinking asam sitrat/ Citric acid crosslinking	90°C 1 jam/hour Penetasan etanol 50 menit/ethano l dropwise 50 min	15 %	Amorf/amorp hous 50 - 100 nm	Ma <i>et al.</i> ²²
Pati sago Sagoo starch	etanol	Dispersi/ Dispersion NaOH/urea Surfaktan/ surfactant	1 jam/1 hour	-	Bulat, 300- 400 nm	Chin <i>et al.</i> , ²⁶

menunjukkan bahwa *Va-naphtol* merupakan kristal lamelar, bentuk seperti kotak, dengan ukuran lateral berkisar 0,5 – 2 mm, dan terlihat seperti terbentuk dari beberapa *superimposed square unilamellar crystal*. Hasil pengamatan dengan *Electron Diffraction* menunjukkan kristal berbentuk tetragonal dengan dimensi $a = b = 2,2844$ nm dan $c = 0,7806$, dengan dua rantai amilosa per unit sel, sesuai hasil penelitian terdahulu.

Penelitian lain dilakukan oleh Ma *et al.*²² 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 sekitar 50 menit dengan pengadukan konstan. Suspensi kemudian disentrifus pada 8000 rpm selama 20 menit dan endapan pati nanopartikel (SN) 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

Tabel 5. Produksi pati nanopartikel dengan emulsifikasi dan dialisis serta aplikasinya
Table 5. Production of starch nanoparticle by emulsification and dialysis and its application

Hak cipta ©2013 Balai Besar Litbang Pascapanen
Kampus Penelitian Pertanian Cimanggu
Pelajar no 12A, Cimanggu, Bogor, Jawa Barat, Indonesia

SN. 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 (CASN) 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. CASN yang dihasilkan merupakan fase amorf yang tidak tergelatinisasi dalam air panas meskipun pada suhu gelatinisasi (95 °C). Karakteristik SN 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.

C. Produksi nanopartikel dengan emulsifikasi

Teknologi produksi pati nanopartikel melalui proses emulsifikasi antara lain dibuat dengan metode emulsi minyak dalam air (o/w), emulsi pengikatan silang air dalam minyak (w/o) atau difusi emulsi. Beberapa faktor yang berpengaruh terhadap ukuran nanopartikel antara lain jenis surfaktan, konsentrasi larutan pati, rasio minyak dan air, serta tingkat pengikatan silang. Teknik emulsi w/o pengikatan silang membutuhkan dispersi fase air yang terdiri atas pati dan *crosslinker* dalam fase minyak dengan adanya emulsifier. Jenis emulsi ini relatif stabil. Droplet emulsi membantu mempertahankan bentuk dan ukuran partikel dalam fase terdispersi. Dengan teknik ini nanopartikel mudah terbentuk jika dapat menghasilkan miniemulsi yang mengandung droplet skala nano¹². Miniemulsi dapat terbentuk dengan penambahan surfaktan. Peralatan yang diperlukan dalam pembentukan nanopartikel dengan metode ini antara lain *stirrer* magnetik, sonikator, dan *homogenizer*.

Metode pembuatan pati nanopartikel dengan emulsi pengikatan silang adalah dengan mencampurkan pati termodifikasi yang telah dilarutkan dengan alkali dan diikat silang dengan pengikat silang (*crosslinker*) seperti STTP atau STMP, sebagai fase air dengan surfaktan yang sesuai (Tween 80, Span 80), atau PEG sebagai fase minyak. Pencampuran mula-mula dilakukan dengan pengaduk magnetik kecepatan tinggi dilanjutkan dengan *homogenizer* (*high speed homogenizer* atau *high pressure homogenizer*). Pemisahan dilakukan dengan sentrifugasi kecepatan tinggi setelah ditambahkan presipitat seperti etanol absolut.

Ortega *et al.*⁵ membuat pati nanopartikel sebagai pembawa obat dengan metode difusi emulsi. Pati jagung dibuat hidrofobik dengan substitusi menjadi pati propil. Selanjutnya pati (pati alami, pati propil) dilarutkan dalam etil asetat (1 mg/ml). 1 ml pelarut organik tersebut dituangkan dalam fase air PVA dengan konsentrasi berbeda yaitu 0-1 % (b/v). Sistem dua fase tersebut diemulsifikasi dengan *high speed homogenizer* (Ultra Turax) dengan kecepatan 14000 rpm selama 15 menit. Selanjutnya air sangat murni ditambahkan sampai 10 ml untuk memaksa difusi sempurna dari pelarut organik ke fase berair. Terakhir, pelarut organik dievaporasi dengan vakum pada 35°C, menghasilkan partikel nano yang stabil. Setelah preparasi nanopartikel, air murni ditambahkan untuk mendapatkan suspensi koloid sampai volume akhir 10 ml. Untuk mendapatkan bubuk nanopartikel dilakukan pengeringan beku (*freeze drying*).

Simi dan Abraham⁴ membuat pati nanopartikel dengan metode *grafting* dengan asam oleat dan asam stearat, dilanjutkan dialisis. 1 g pati dilarutkan dalam DMSO (dimetil sulfoksida) kemudian ditambahkan asam oleat atau asam stearat dan potasium persulfat sebagai katalis. Campuran dipanaskan selama 8 jam suhu 100°C dalam oil bath dan dipresipitasi dengan etanol untuk pemisahan kopolimersasi *graft*. Selanjutnya dilakukan penyingkapan dan pencucian 3 kali dengan etanol dan dikeringkan dengan oven vakum suhu 100°C ± 5°C. Proses pembentukan pati nanopartikel dilakukan dengan melarutkan pati tergrafting dalam DMSO kemudian didialisis dengan membran dialisis ukuran pori 12000 MWCO (*molecular weight cut off*). Medium diganti setiap jam dalam 3 jam pertama dan tiap 5 jam pada 24 jam berikutnya. Larutan yang dihasilkan dihomogenisasi kemudian pati nanopartikel yang dihasilkan distabilkan dengan sodium tripolifosfat (STTP) dan surfaktan yang sesuai.

D. Produksi nanopartikel secara Mekanis

Beberapa penelitian mengenai produksi pati nanopartikel secara mekanis termal antara lain dilakukan Liu *et al.*²⁴ yang membuat nanopartikel dengan cara yang ramah lingkungan menggunakan metode homogenisasi tekanan tinggi. *Slurry* pati 5% dilewatkan ke *mikrofluidizer* desain spesial beberapa kali dengan *high shear pressure* sehingga dihasilkan partikel pati dari ukuran 3-6 mm menjadi 10-20 nm

setelah 20 fase. Sementara Shi, *et al.*¹² menggunakan kombinasi teknik homogenisasi tekanan tinggi dengan miniemulsi *crosslinking* menghasilkan pati nano terikat silang STMP (sodium trimetaphosphate). Produk komersial yang menggunakan teknologi ini antara lain *Eco-Sphere* produksi *Ecosynthetix* yang dibuat dari pati jagung *waxy* dengan gliserol (18% berat pati kering) sebagai *plastiziser* dan glyoksal (0,1-10% berat) sebagai *crosslinker* yang dimasukkan dalam ekstruder (Berstorff ZE40) dan diekstrusi dengan kecepatan 160 rpm. Granula yang diperoleh digiling secara kriogenik dan disaring sehingga diperoleh partikel berdiameter £ 150 nm)³⁸.

Song *et al.*¹⁷ melakukan percobaan untuk mengetahui kondisi ekstrusi termasuk temperatur (50–100°C), *screw speed*, torsi, kadar air pati dan penambahan *crosslinker*, terhadap karakteristik pati nanopartikel yang dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa tanpa penambahan *crosslinker* diperoleh ukuran 300 nm, sementara dengan penambahan *crosslinker* ukuran menurun menjadi 160 nm walaupun pada suhu ekstrusi lebih rendah.

TANTANGAN DAN PERMASALAHAN DALAM PENGEMBANGAN PATI NANOPARTIKEL

Teknologi produksi nanopartikel sudah cukup berkembang dan sudah mulai banyak dikomersialkan. Produk komersial pati nanokristal antara lain *Ecosphere* yang digunakan sebagai bahan penguat polimer. Sedangkan pati nanopartikel yang banyak digunakan dalam sistem pengantaran obat atau *nanocarrier* adalah siklodekstrin. Bahan matriks polimer yang banyak digunakan dalam pengantaran obat adalah kitosan atau alginat, sementara untuk pati belum terlalu berkembang. Penelitian untuk mengembangkan pati menjadi bahan penguat atau matriks obat masih terbuka antara lain untuk mengeksplorasi jenis pati yang sesuai untuk dibuat nanopartikel termasuk metode preparasinya. Indonesia kaya akan berbagai pati lokal yang sangat potensial untuk diproses menjadi pati nanopartikel seperti pati garut, pati ganyong, atau pati pisang. Pati garut mempunyai kadar amilosa yang tinggi³⁹ dan tipe kristal A dengan kristalinitas tinggi⁴⁰ mudah teretrogradasi dan membentuk fraksi kristalin yang tinggi⁴¹. Dengan tambahan proses seperti presipitasi pembentukan kompleks bisa membentuk pati kristalin berukuran nano.

Dari segi metode preparasi pembentukan nanopartikel yang ada menurut Shi *et al.*¹² terdapat beberapa kelemahan seperti metode evaporasi pelarut memerlukan pelarut organik dalam jumlah besar, sedangkan metode presipitasi melibatkan beberapa tahapan proses. Metode yang dianggap sesuai untuk polimer hidrofilik seperti pati adalah emulsi ikat silang air dalam minyak (o/w) karena prosesnya tidak rumit dengan kondisi yang ringan (*mild*) yaitu tidak memerlukan suhu tinggi atau pelarut yang dianggap tidak aman.

Penggunaan pelarut organik yang dianggap toksik merupakan permasalahan yang menjadi perhatian dalam pengembangan pembuatan matriks sistem pengantaran obat. Preparasi produksi *nanocarrier* yang lebih aman dan mild tanpa menggunakan pelarut organik merupakan tantangan tersendiri. Menurut Ortega *et al*⁵ metode yang sesuai adalah difusi emulsi karena rendemen yang dihasilkan tinggi, reproduksibel, dan mudah untuk penggandaan skala. Selain itu metode ini memungkinkan untuk mengontrol ukuran partikel dan polidispersi (keragaman) partikel dengan mengontrol rasio fase minyak dan air.

Pembentukan nanopartikel pati dengan metode seperti emulsifikasi difusi⁵, difusi pelarut⁴², emulsi *crosslinking*¹² atau dialisis membran^{4,7} serta proses mekanis seperti ekstrusi, homogenisasi tekanan tinggi atau ultrasonikasi, harus menggunakan peralatan yang canggih (*high energy process*). Peralatan tersebut antara lain *high speed sentrifuge* atau ultrasentrifuse, *high pressure homogenizer*, *mikrofluidizer* atau *high shear mixer* yang masih merupakan masalah mengenai ketersediannya di Indonesia. Modifikasi metode preparasi nanopartikel dengan *low energy process* merupakan tantangan yang cukup menarik. Salah satu cara mengatasinya kemungkinan adalah dengan melakukan adaptasi metode dan penggunaan bahan-bahan tambahan untuk meningkatkan kelarutan pati seperti dispersan, atau penambahan *crosslinker* atau surfaktan yang sesuai.

Masalah lain yang juga menjadi perhatian serius adalah mengenai keamanan produk produk nanopartikel. Sampai saat ini masih banyak perdebatan mengenai keamanannya baik untuk manusia yang mengkonsumsinya maupun bagi lingkungan. Perlu peraturan dan regulasi tersendiri mengenai produk-produk nanopartikel.

Untuk meningkatkan efektivitas dan bioavailabilitas bahan aktif pangan atau obat termasuk obat herbal yang sangat berlimpah di Indonesia, maka aplikasi teknologi nano akan sangat membantu untuk meningkatkan nilai tambah dan manfaat herbal tersebut. Bahan matriks nanopartikel berbasis pati yang bersifat amfifilik akan kompatibel untuk bahan bioaktif herbal yang bersifat hidrofobik. Oleh karena itu diperlukan penelitian mendalam mengenai kemampuan pengikatan, mekanisme dan kecepatan pelepasan bahan aktif serta aktivitas bahan aktif tersebut dengan penerapan teknologi nano.

PENUTUP

Produksi pati menjadi pati nanopartikel sebagai bahan penguat kemasan atau bahan matriks bahan aktif sangat memungkinkan karena struktur pati yang bisa membentuk nanopartikel secara spontan. Teknologi produksi nanopartikel yang aplikabel untuk bahan penguat pengemas adalah dengan hidrolisis asam kuat seperti asam sulfat dan asam klorida, sedangkan

untuk matriks pembawa bahan aktif adalah dengan proses presipitasi pembentukan kompleks atau emulsifikasi *crosslinking*. Teknologi tersebut tidak terlalu rumit dan tidak memerlukan peralatan yang terlalu canggih, walaupun membutuhkan waktu proses yang sedikit panjang.

DAFTAR PUSTAKA

1. Angellier H, Molina-Boisseau S, Dufresne A. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. *Macromolecules*. 2005; 38(22) :9161–9170.
2. Kristo E, Biliaderis CG. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. *Carbohydrate Polymers*. 2007; 68:146–158.
3. Chen H, Weiss J, Shahidi F. Nanotechnology in nutraceuticals and functional foods. *Food Technol*. 2006; (60):30–6.
4. Simi GK, Abraham E. Hydrofobic grafted and crosslinked starch nanoparticles for drug delivery. *Bioprocess Biosyst Eng*. 2007; 30:173-180.
5. Ortega MJS, Stauner T, Loretz B, Ortega-Vunuesa JL, Bastos-Gonzalez D, Wenz G Schaefer UF, Lehr CM. Nanoparticles made from novel starch derivatives from transdermal drug delivery. *J. of Controlled Release*. 2010; 141:85-92.
6. Saboktakin MR, Maharramov A, Ramazanov MA, Mahkam M. Modification of carboxymethyl starch as nano carriers for oral drug delivery. *Nature and Science*. 2007; 5(3):30-36.
7. Namazi H, Fathi F, Dadkhah A. Hydrofobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. *Scientica Iranica, Transaction C: Chemistry and Chemical Engineering*. doi:10.1016/j.scient.2011.05.006.
8. Jafari SM, Assadpoor E, Bhandari B, He Y. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Research International*. 2008; 41:172–183
9. Roy P, Das S, Bera T, Mondol S, Mukherjee A. Andrographolide nanoparticles in leishmaniasis: characterization and in vitro evaluations. *International Journal of Nanomedicine*. 2010; 5:113–112
10. Lin N, Huang J, Chang PR, Anderson DP, Yu J. Preparation, modification, and application of starch nanocrystals in nanomaterial: A Review. *Journal of Nanomaterials* Vol. 2011, Article ID 573687. 13 p doi:10.1155/2011/57368
11. Le Corre D, Bras J, Dufresne A. Starch Nanoparticles : A Review. *Biomacromolecules*. 2010; 11:1139-1153.
12. Shi A, Li D, Wang L, Li B, Adhikari B. 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*. 2011; 83:1604-1610.
13. Liu Z, Jiao Y, Wang Y, Zhou C, Zhanga Z. Polysaccharides-based nanoparticles as drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008; 60:1650-1662.
 14. Putaux JL, Molina-Boisseau S, Momaour T, Dufresne A. Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy maize starch granules by acid hydrolysis. *Biomacromolecules*. 2003; 4:1198-1202.
 15. Angellier H, Choisnard I, Molina-Boisseau S, Ozil P, Dufresne A. Optimization of the Preparation of Aqueous Suspensions of Waxy maize Starch Nanocrystals Using a Response Surface Methodology. *Biomacromolecules*. 2004; 5(4) :1545–1551. DOI: 10.1021/bm049914u
 16. Namazi H, Dadkhah A. Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids. *Carbohydrate Polymers*. 2010; 79: 731–737.
 17. Song D, Thioc YS, Denga Y. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study. *Carbohydrate Polymers*. 2011; 85:208–214.
 18. Xu Y, Ding W, Liu J, Kennedy JF, Gu Q, Shao S. Preparation and characterization of organic soluble acetylated starch nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*. 2010; 80:1078-1084.
 19. Kim JY, Lim ST. Preparation of nano-sized starch particles by complex formation with n-butanol. *Carbohydrate Polymers*. 2009; 76:110-11.
 20. Gallant D, Bouchet B, Baldwin P. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*. 1997; 32:177-191.
 21. Jain KK. *The Handbook of nanomedicine*. Basel: Humana Press; 2008.
 22. Ma X, Jian R, Chang PR, Yu J. Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites. *Biomacromolecules*. 2008; 9(11):3314-20.
 23. Kim JY, Yoon JW, Lim ST. Formation and isolation of nanocrystal complexes between dextrin and n-butanol. *Carbohydrate Polymers*. 2009; 78:626-632.
 24. Liu D, Wu Q, Chen H, Chang PR. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro to nanometer. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009; 339(1) : 117–124.
 25. Kim JY, Lim ST. Complex formation between amylo maize dextrin and n-butanol by phase separation system. *Carbohydrate Polymers*. 2010; 82:264–269.
 26. Chin SF, Pang SC, Tay SH. Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method. Short Communication. *Carbohydrate Polymers*. 2011; 86:1817–1819.
 27. Jenkin PJ, Donald AM. The effect of acid hydrolysis on native starch granule structure. *Starch-Stärke*. 1997; 49(7-8):262-267.
 28. Wang YJ, Truong VD, Wang L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*. 2003; 52(3):327–333
 29. Zheng H, Ai F, Chang PR, Huang J, Dufresne A. Structure and properties of starch nanocrystal-reinforced soy protein plastics. *Polymer Composites*. 2009; 30(4):474–480.
 30. Chen G, Wei M, Chen J, Huang J, Dufresne A, Chang PR. Simultaneous reinforcing and toughening: new nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. *Polymer*. 2008; 49(7):1860–1870
 31. Le Corre D, Bras J, Dufresne A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. *Carbohydrate Polymers*. 2012; 87 :658–666
 32. Herbert W, Chanzy H. Single crystals of V amylase complexed with n-butanol or n-pentanol: structural features and properties. *Int. J. Biol. Macromol*. 1994; 16(4):207-213.
 33. Cardoso MB, Putaux JL, Nishiyama Y, Helbert W, Hytch M, Silveira NP, Chanzy H. Single crystal of V-amylose complexed with a-naphtol. *Biomacromolecules*. 2007; 8:1319-1326.
 34. Bail PL, Rondeau C, Buleon A. Structural investigation of amylose complexes with small ligands : Helical conformation, crystalline structure & thermostability. *Int. Journal of Biological Macromolecules*. 2005; 35(1):1-7.
 35. Gelders GG, Jeroen P, Duyck H, Goesart J, Delcour A. Enzyme and acid resistance of amylose-lipid complexes differing in amylose chain length, lipid and complexation temperature. *Carbohydrate Polymers*. 2005; 60:379–389.
 36. Lu HW, Zhang LM, Wang C, Chen R. Preparation and properties of new micellar drug carriers based on hydrophobically modified amylopectin. *Carbohydrate Polymers*. 2011; 83(4) :1499-1506
 37. Zabar S, Lesmes U, Katz I, Shimoni E, Bianco-Peled H. Studying different dimensions of amylose-long chain fatty acid complexes: Molecular, nano and micro level characteristics. *Food Hydrocolloids*. 2009; 23:1918-1925.
 38. Chakraborty S, Sahoo B, Teraoka I, Miller LM, Gross RA. Enzyme-Catalyzed Regioselective Modification of Starch Nanoparticles. *Macromolecules*. 2005; 38:61-68.

39. Richana NP, Lestari NC, Widowati S. Karakterisasi bahan berpati tapioka, garut, dan sagu) dan pemanfaatannya menjadi glukosa cair. Prosiding Sem. Nas Industri Pangan; 10-11 Oktober 2000, Surabaya; 2000. P. 396-406.
40. Srichuwong ST, Sunarti C, Mishima T, Isono N, Hisamatsu M. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. Carbohydrate Polymer. 2005; 62:25-34.
41. Faridah DN, Fardiaz D, Andarwulan N, Sunarti TC. Perubahan karakteristik kristalin pati garut (*Maranta arundinaceae*) dalam pengembangan pati resisten tipe III (RS3) [Disertasi]. Bogor : IPB; 2011.
42. Gupta RB, Kompella UB, editors. Nanoparticle technology for drug delivery. Drug and The Pharmaceutical Sciences. Taylor & Francis; 2006. Vol. 159. P. 403

Hak cipta ©2013 Balai Besar Litbang Pascapanen
Kampus Penelitian Pertanian Cimanggu
Jl. Tentara Pelajar no 12A, Cimanggu, Bogor, Jawa Barat, Indonesia