

Artikel Penelitian

Pembuatan Nanopartikel Pati Jagung dengan Teknik Fotooksidasi Menggunakan H₂O₂ dan Lampu UV-C pada Sistem Tersirkulasi

Formation of Corn Starch Nanoparticles Involving H₂O₂ and UV-C lamp through Photo-oxidation in the Circulation System

Niken Widya Palupi^{1,2}, Yudi Pranoto^{1*}, Sutardi¹

¹Program Studi Doktor Ilmu Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

²Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Jember, Jember

*Korespondensi dengan penulis (pranoto@ugm.ac.id)

Artikel ini dikirim pada tanggal 19 Februari 2020 dan dinyatakan diterima tanggal 7 Juni 2020. Artikel ini juga dipublikasi secara online melalui <https://ejournal2.undip.ac.id/index.php/jatp>. Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang diperbanyak untuk tujuan komersial.

Diproduksi oleh Indonesian Food Technologists® ©2020

Abstrak

Dalam penelitian ini, nanopartikel pati (*Starch Nano Particle* (SNP)) disiapkan dengan metode sederhana, yakni melalui proses fotooksidasi dengan sistem sirkulasi dengan melibatkan H₂O₂ dan lampu UV-C. Tujuan dari penelitian ini adalah mengoptimasi konsentrasi perlakuan H₂O₂ dan lama proses fotooksidasi untuk menghasilkan nanopartikel pati jagung. Pati jagung diperoleh secara komersial dan dianalisis sifat-sifatnya. Hasil analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menunjukkan bahwa partikel hasil fotooksidasi berbentuk bulat dan memiliki diameter dengan kisaran 100-1000 nm. Hasil uji SEM diperkuat dengan hasil uji *Dynamic Light Scattering* (DLS) Zetasizer yang menunjukkan kurva distribusi normal ukuran partikel di kisaran 100-1000 nm. Proses fotooksidasi menyebabkan nano partikel pati yang dihasilkan mengandung gugus karbonil dan karboksil. Kandungan karboksil dan ukurannya yang nano meningkatkan kejernihan pasta dan kelarutan suspensi partikel, namun juga menurunkan viskositas suspensi partikel. Lebih lanjut nanopartikel pati yang dihasilkan mempunyai kemampuan untuk mengurangi tegangan antarmuka minyak dan air, sehingga berpotensi berperan sebagai emulsifier. Kesimpulannya, perlakuan H₂O₂ sebesar dan lama pemaparan UV-C pada proses fotooksidasi dapat menghasilkan nanopartikel pati dengan sifat-sifat yang diinginkan yaitu: ukuran nano terdistribusi normal, kejernihan pasta mendekati kejernihan air, dan gugus karboksil yang dihasilkan cukup untuk menurunkan tegangan muka minyak dan air.

Kata kunci: nanopartikel, karboksil, kejernihan pasta, viskositas, tegangan permukaan

Abstract

In this study, starch nanoparticles (SNPs) was prepared by a simple method, photooxidation in circulation system by involving H₂O₂ and UV-C lamp using variations in concentration and treatment duration. SNPs was obtained from the international market and analyzed its properties. SEM analysis revealed that the photo-oxidized particles showed round-like shape and diameter in the range of 100-1000 nm. This data were in line with DLS Zetasizer analysis which showed normal distribution of particle size curve in ranges 100-1000 nm. The photooxidation process resulted in the starch nano particle contained carbonyl and carboxyl groups. The carboxyls content and nano-size of the photo-oxidized particles contributed to high clear paste and high solubility, but low viscosity of the particle suspension. Moreover, the photo-oxidized starch nanoparticles be able to reduce interfacial tension between oil and water, so its possible played role as an emulsifier. As conclusion, treatment of H₂O₂ and UV-C exposure might resulted starch nanoparticle with properties: nano-size of the particle was in a normal distribution, paste clarity close to clarity of the water, and carboxyl groups attached in the particle was able to reduce interfacial tension water and oil.

Keywords: nanoparticle, carboxyl, paste clarity, viscosity, interfacial tension

Pendahuluan

Saat ini penerapan nanopartikel pati dalam industri makanan cukup menarik perhatian karena memiliki sifat fisikokimia dan fungsional yang dapat diaplikasikan sebagai komposit *biodegradable* (Chen *et al.*, 2006), sebagai matriks untuk enkapsulasi atau sebagai “pengantar” komponen bioaktif pangan (Jafari *et al.*, 2008), dan akhir-akhir ini dapat diterapkan sebagai emulsi *pickering* (Ye *et al.*, 2017). Pati merupakan sumber yang baik sebagai bahan baku nanopartikel karena ketersediaannya berlimpah, terbarukan, dan cukup murah. Pati jagung lebih banyak digunakan sebagai bahan untuk pembuatan

nanopartikel daripada pati lainnya karena memiliki kandungan amilopektin cukup tinggi sebesar 77% (Liu *et al.*, 2006; Corre *et al.*, 2010).

Sebelumnya, beberapa teknik telah dikembangkan untuk mempersiapkan nanopartikel pati, seperti hidrolisis asam (Dufresne *et al.*, 1996), hidrolisis enzimatis (Corre-bordes *et al.*, 2012), homogenisasi tekanan tinggi (Liu *et al.*, 2009), iradiasi gamma (García *et al.*, 2012; Lamanna *et al.*, 2013) dan ultra-sonikasi (Bel Haaj *et al.*, 2013). Dalam penelitian ini, digunakan metode fotooksidasi dalam sistem sirkulasi yang melibatkan kombinasi hidrogen peroksida (H₂O₂) dan sinar UV-C. Selama oksidasi pati, ada beberapa reaksi

yang terjadi: (i) pembentukan gugus karbonil dan karboksil sebagai produk oksidasi, dimana karbonil dikonversi dengan cepat menjadi karboksil, (ii) depolimerisasi pati oleh gangguan cabang amilopektin dan menyebabkan kelarutan pati meningkat, (iii) dekarboksilasi yang ditunjukkan oleh kelompok karboksil karena sifatnya yang larut dalam air (El-Sheikh *et al.*, 2010).

Sebelumnya, Harmon *et al.* (1972) menggunakan H₂O₂ dengan kombinasi lampu UV yang digunakan untuk menghasilkan reaksi oksidasi pati secara lebih kuat dan dapat berperan juga sebagai oksidator (Dias *et al.*, 2011). Tidak seperti penggunaan natrium hipoklorit, hidrogen peroksida tidak menghasilkan produk samping yang berbahaya karena dapat terurai menjadi oksigen dan air (Isbell and Frush, 1987). Bertolini *et al.* (2000; 2001) dan Dias *et al.* (2011) menyatakan bahwa penerapan sinar UV pada oksidasi pati menghasilkan viskositas yang lebih rendah dan kadar karboksil pati teroksidasi yang lebih tinggi. Dalam penelitian ini, digunakan lampu UV-C karena memiliki panjang gelombang terpendek di antara lampu UV lainnya sehingga menciptakan energi lebih tinggi untuk mempercepat reaksi oksidasi pati. Sistem sirkulasi yang dijalankan juga mendorong H₂O₂ dan UV-C menyebar dengan baik di dalam suspensi pati.

Selain beberapa reaksi kimia, kerusakan fisik juga terjadi selama oksidasi pati. Kuakpetoon and Wang (2008) berpendapat bahwa zat pengoksidasi dapat mengikat granula pati dan menghasilkan beberapa lubang pada permukaan granula. Hal ini dikarenakan fotooksidasi pada suspensi pati dengan konsentrasi rendah dapat meningkatkan proses pengikatan granula pati secara lebih intensif sehingga partikel kecil dapat dengan mudah untuk terbentuk. Jika ukuran partikel dalam kisaran nano, maka disebut sebagai nanopartikel pati. Penelitian ini tidak menyebutkan sebagai nanokristal pati karena partikel kecil dari permukaan granul dapat mengandung lebih sedikit kristal yang bagian kristal dari granula pati ini terletak di bagian tengah bukan di permukaan granula pati. Konsentrasi H₂O₂ dan waktu fotooksidasi pada pembentukan nanopartikel pati belum dievaluasi secara mendalam sehingga perlu adanya studi untuk menyajikan informasi fotooksidasi. Oleh karena itu, tujuan dari penelitian ini adalah menganalisis konsentrasi H₂O₂ dan waktu fotooksidasi guna proses pembentukan nanopartikel pati melalui sistem sirkulasi. Nanopartikel pati selanjutnya diuji parameter penting yang meliputi kadar karboksil dan karbonil, distribusi ukuran, morfologi partikel, kekeruhan pasta, pembengkakan dan kelarutan, sifat pasta, dan tegangan antar muka yang hasil dari penelitian ini dapat dimanfaatkan sebagai petunjuk untuk aplikasi pada tingkat industri.

Materi dan Metode

Materi

Pati jagung komersial dibeli dari Zhucheng Xingmao Corn Developing Co., Ltd, dengan kandungan amilosa 39,10% dan amilopektin 60,90%. Kandungan

amilosa dihasilkan dari metode kolorimetri (Mcgrance *at al.*, 1998). Hidrogen peroksida dibeli dari Sigma-Aldrich dengan kadar 30%.

Metode

Penelitian dilaksanakan mulai dari bulan Januari hingga bulan Desember 2018. Proses pembuatan nanopartikel pati menggunakan teknik fotooksidasi dengan variasi perlakuan konsentrasi H₂O₂ (0,5, 1 dan 2%, v/v) dan lama fotooksidasi (1, 2 dan 3 jam). Analisis fisikokimia dan fungsional meliputi kadar karboksil dan karbonil, distribusi ukuran dengan *Dynamic Light Scattering/DLS* (Zetasizer Nano ZS series Malvern Instruments, UK), morfologi partikel dengan *Scanning Electron Microscopy/SEM* (SEM S-4800 Hitachi, Japan), kekeruhan pasta dengan spektrofotometer (Shimadzu, Jepang), daya pembengkakan dan kelarutan, sifat pasta dengan *Rapid Visco Analyzer* RVA-3D (RVA Newport Scientific, Australia), dan tegangan antar muka dengan goniometer (model 100, Ram e-hart, USA).

Proses Pembuatan Nanopartikel dengan Fotooksidasi

Nanopartikel pati jagung dibuat dengan suspensi pati 1% (b/v) dengan penambahan 0,5, 1, dan 2% (v/v) hidrogen peroksida, dengan mengadopsi penggunaan teknik fotooksidasi yang lazim digunakan. Suspensi dituangkan ke dalam tabung alat fotooksidasi yang dilengkapi dengan pengaduk. Kemudian, suspensi ditarik oleh pompa untuk melewati lampu UV-C. Pemaparan lampu UV-C pada suspensi dilakukan selama 1, 2, dan 3 jam. Fotooksidasi dilakukan pada suhu ruang melalui sistem sirkulasi dan tabung sampel dilengkapi dengan jaket yang diisi air dingin untuk menghindari kenaikan suhu akibat energi lampu UV-C. Suspensi dikeringkan pada 50°C selama 24 jam. Terakhir, partikel pati kering dihaluskan menjadi nanopartikel pati.

Kadar Karboksil dan Kadar Karbonil

Pengujian kadar karbonil dilakukan dengan metode titrimetri sebagaimana dijelaskan oleh Sandhu *et al.* (2008) dan Kuakpetoon and Wang (2006). Pengujian kadar karboksil dilakukan sesuai metode Demiate *et al.* (2000).

Distribusi Ukuran Partikel

Penentuan distribusi ukuran nanopartikel pati menggunakan metode Ye *et al.* (2017) dengan sedikit modifikasi dan diukur dengan hamburan laser dinamis menggunakan Malvern Zetasizer Nano. Indeks bias dari fase dispersi partikel yang digunakan ditetapkan sebagai 1.3. Pengukuran dilakukan pada 25°C dan pada sudut 90°.

Morfologi Partikel menggunakan SEM

Morfologi semua sampel diobservasi menggunakan peralatan SEM yang diakselerasi pada tegangan 10kV. Serbuk sampel dilarutkan ke dalam wadah tembaga yang dilapisi dengan karbon. Wadah tembaga tersebut lalu dimasukkan kedalam alat

pengering kering beku (*freeze-drying*). Sampel yang telah dikeringkan lalu diobservasi menggunakan SEM (Sun *et al.*, 2014).

Kekeruhan Pasta

Nilai kekeruhan ditentukan menggunakan metode Lawal (2004) dengan sedikit modifikasi. Partikel pati (1%, b/v) disuspensikan dalam air kemudian dipanaskan dalam penangas air mendidih selama 30 menit (dengan pengocokan konstan selama 5 menit). Setelah suspensi menjadi dingin hingga suhu kamar, absorbansi dihitung pada panjang gelombang 400-800 nm menggunakan spektrofotometer. Suspensi pati alami digunakan sebagai kontrol. Nilai yang diperoleh dihasilkan dari rata-rata 3 kali pengulangan yang dilakukan.

Viskositas

Rapid Visco Analyzer digunakan untuk menentukan nilai viskositas dari suspensi pati. Pada suhu kamar, suspensi dimasukkan ke dalam wadah dan diaduk selama 23 menit. Viskositas dihitung selama siklus pemanasan-pendinginan menggunakan perangkat lunak *Thermocline software for Windows* (Newport Scientific Pvt. Limited, Australia) (Dura *et al.*, 2014).

Daya Pembengkakan dan Kelarutan

Kelarutan pati dapat ditentukan sesuai metode dari Chang *et al.* (2006). Pati (0,09 g, db) dipanaskan dalam 10 ml aquades hingga suhu 85°C selama 30 menit. Suspensi kemudian disentrifugasi pada kecepatan 12.100 g selama 30 menit. Supernatan yang dihasilkan kemudian diuapkan pada suhu 110°C dan ditimbang. Kelarutan adalah hasil perbandingan berat supernatan kering dengan berat awal pati kering. Daya pembengkakan diperoleh dengan mengukur jumlah residu dari hasil sentrifugasi suspensi pati. Daya pembengkakan dan kelarutan dalam air dihitung dengan membagi residu dengan berat sampel, sedangkan kelarutan air dalam satuan persen dihitung dengan membagi supernatan kering dengan berat sampel dikalikan 100.

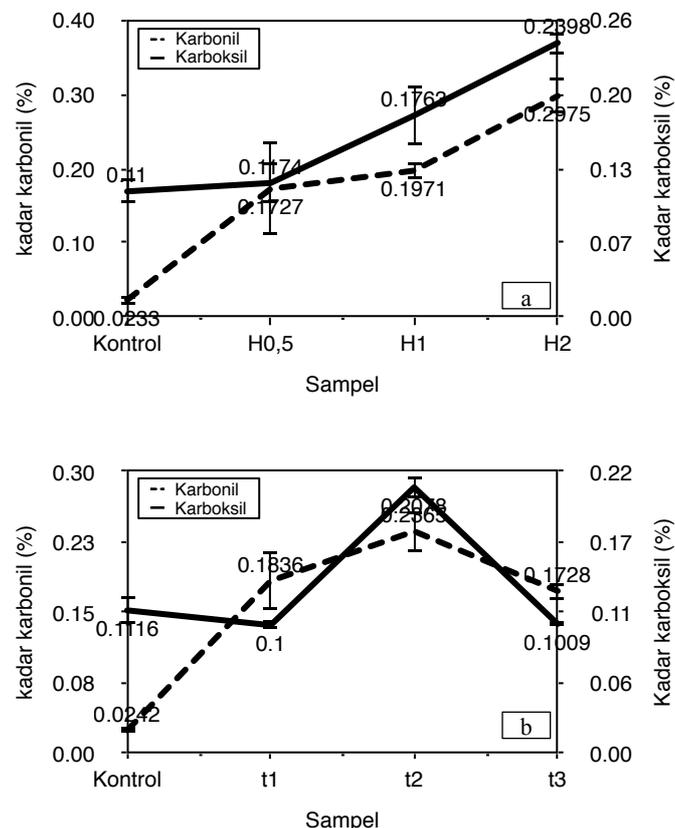
Tegangan Permukaan (*Interfacial Tension/IFT*)

Tegangan permukaan nanopartikel pati pada antarmuka minyak-air dipelajari melalui teknik *drop pendant* menggunakan goniometer. Tetes minyak pertama kali diekstrusi dari jarum syringe yang dibenamkan dalam larutan 20 ml yang mengandung partikel nano. Sebuah tetesan liontin terbalik kemudian dibentuk pada ujung jarum dan tegangan antar muka dari tetesan minyak diukur selama 2 jam pada suhu 25±1°C. Dengan bantuan otomatisasi komputer, gambar dari tetesan liontin terbalik dengan cepat diperoleh dan tepi drop terdeteksi. Profil bentuk drop itu dimasukkan ke dalam persamaan Young-Laplace untuk perhitungan tegangan antar muka. Percobaan kontrol menggunakan tetesan minyak direndam dalam air murni dan dalam larutan nanopartikel juga dilakukan

untuk menilai perubahan waktu dalam tegangan antarmuka (Ho *et al.*, 2015).

Analisis Statistik

Data yang diperoleh dianalisis dengan metode *One-Way ANOVA* dan DMRT menggunakan SPSS untuk Windows (versi 16., SPSS Inc., Chicago, IL, USA). Level signifikan yang ditetapkan sebesar $\alpha = 0,05$.



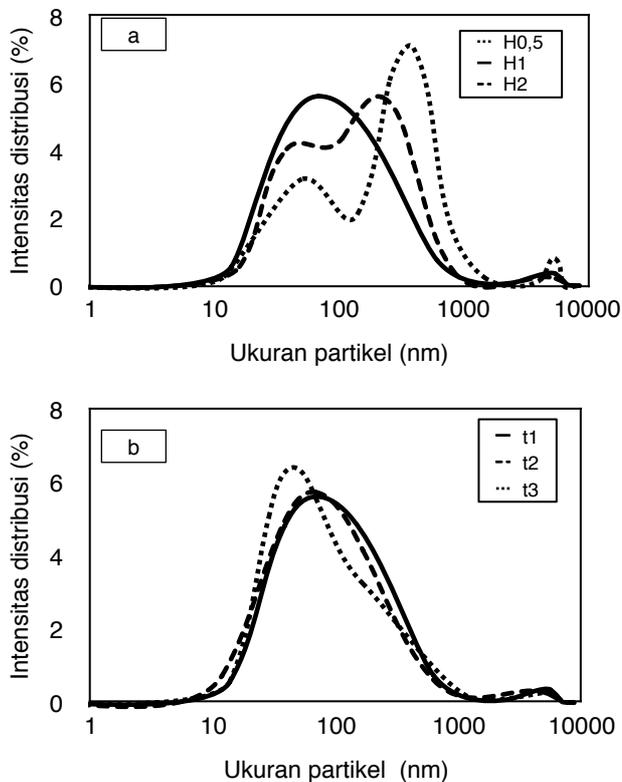
Figur 1. Nilai karbonil dan karboksil pati jagung selama fotooksidasi dengan variasi konsentrasi H₂O₂ (a), dan lama fotooksidasi (b). Nanopartikel pati jagung dengan konsentrasi pati 1% (b/v) difotooksidasi pada suhu ruang. H0,5, H1, dan H2 mengindikasikan masing-masing perlakuan H₂O₂ 0,5, 1, dan 2%; sedangkan t1, t2, dan t3 mengindikasikan lama fotooksidasi selama 1, 2, dan 3 jam.

Hasil dan Pembahasan

Kadar Karbonil dan Karboksil

Persentase karbonil dan karboksil dapat diindikasikan sebagai tingkat oksidasi. Semakin besar persentase karbonil dan karboksil, semakin tinggi intensitas oksidasi pati (Sánchez-Rivera *et al.*, 2005). Figur 1 menunjukkan kadar karbonil dan karboksil dari pati jagung komersial alami dan pati jagung komersial hasil fotooksidasi. Untuk memberi pemahaman yang jelas tentang efek H₂O₂ dan lama fotooksidasi, grafik dipisahkan menjadi Figur 1a dan 1b. Pati alami (kontrol) menunjukkan kandungan karbonil dan karboksil, masing-masing sebesar 0,02 dan 0,11%. Hasil ini sesuai dengan penelitian Zhou *et al.* (2016), pati alami mengandung gugus karbonil 0,031 CO/100 GU. Keberadaan produk oksidasi pada pati alami diduga karena adanya zat pemutih/*bleaching agent* yang

ditambahkan selama proses produksi untuk mendapatkan warna pati yang putih cerah. Yousefhashemi *et al.* (2019), menyatakan bahwa pati teroksidasi atau pati yang diputihkan dihasilkan dengan memasukkan gugus karboksil dan karbonil (C = O) ke dalam struktur polimer pati. Zat pemutih seperti NaOCl juga berperan sebagai zat pengoksidasi (Kuakpetoon and Wang, 2008).



Figur 2. Distribusi ukuran nanopartikel pati jagung dengan variasi konsentrasi H₂O₂ (a), dan lama fotooksidasi (b). Nanopartikel pati jagung disiapkan dengan konsentrasi pati 1% (b/v) dengan proses fotooksidasi pada suhu ruang. H0,5, H1, dan H2 mengindikasikan masing-masing perlakuan H₂O₂ 0,5, 1, dan 2%; sedangkan t1, t2, dan t3 mengindikasikan lama fotooksidasi selama 1, 2, dan 3 jam.

Sebagai pembanding, nanopartikel pati memiliki kandungan karbonil dan karboksil yang lebih tinggi daripada pati alami. Nanopartikel pati dihasilkan dari perlakuan penambahan H₂O₂ yang tidak hanya sebagai asam kuat akan tetapi merupakan agen pengoksidasi pada pati (Harmon *et al.*, 1972; Dias *et al.*, 2011). Dengan demikian, semakin tinggi konsentrasi H₂O₂ yang ditambah, semakin tinggi kadar karbonil dan karboksil yang dihasilkan (Figur 1a). Figur 1a menunjukkan bahwa kontrol (pati alami) memiliki kadar karbonil dan karboksil sebesar 0,02 dan 0,11%. Sementara pati hasil fotooksidasi dengan perlakuan 2% H₂O₂ mencapai nilai 0,3% karbonil dan 0,24% karboksil. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya oleh Kuakpetoon and Wang (2006) yang menyebutkan bahwa kadar karbonil dan karboksil semakin meningkat seiring peningkatan konsentrasi oksidator dalam pati. Sebaliknya, Figur 1b menunjukkan bahwa setelah 2 jam fotooksidasi (t2),

kadar karbonil dan karboksil menurun. Hal ini diduga, waktu fotooksidasi yang lama (3 jam) memicu terjadinya dekarboksilasi. Selama dekarboksilasi, gugus karboksil larut dalam air. Kadar karbonil berkurang karena dalam fotooksidasi yang panjang, karbonil dikonversi menjadi karboksil dan karboksil berlanjut pada proses dekarboksilasi. Oleh karena itu jumlah kedua senyawa menjadi berkurang. Menurut El-Sheikh *et al.* (2010), selama oksidasi pati, ada beberapa reaksi yang terjadi: (i) pembentukan gugus karbonil dan karboksil, dimana karbonil dikonversi dengan mudah menjadi karboksil (ii) depolimerisasi pati pada rantai cabang amilopektin, sehingga kelarutan pati meningkat, (iii) dekarboksilasi yang ditunjukkan dengan berkurangnya gugus karboksil karena larut dalam air. Kadar karbonil tertinggi (0,30%) dan karboksil (0,24%) dalam penelitian ini hampir sama dengan hasil yang didapat oleh Zhou *et al.* (2016), dimana kadar karbonil dan karboksil pati teroksidasi sebesar 0,206 CO/100GU dan 0,344 COOH/100GU.

Distribusi Ukuran Partikel

Selama fotooksidasi, UV-C bekerja sebagai katalis dalam reaksi oksidasi oleh H₂O₂. Oksidasi pati oleh H₂O₂ tidak hanya pada gugus hidroksil unit glukosa pada struktur pati (Dias *et al.*, 2011), tetapi juga menggigit granula pati secara acak (Kuakpetoon and Wang, 2008). Hasil oksidasi gugus hidroksil adalah karbonil dan karboksil (Figur 1) dan diduga hasil gigitan granula pati adalah partikel kecil berukuran nano (Figur 2). Figur 2a menunjukkan efek konsentrasi H₂O₂ terhadap distribusi ukuran partikel, sementara Figur 2b menunjukkan efek lama fotooksidasi pada distribusi ukuran partikel.

Figur 2a menunjukkan bahwa partikel yang disiapkan dengan 1% H₂O₂ memiliki satu puncak distribusi, sementara partikel yang disiapkan dengan 0,5 atau 2% H₂O₂ menunjukkan distribusi ukuran dengan 2 puncak yang diduga, bahwa penambahan 0,5% H₂O₂ dinilai terlalu rendah dan tidak cukup untuk menggigit granula pati utuh sehingga masih banyak dihasilkan partikel dengan ukuran besar. Sementara dua puncak distribusi pada penambahan 2% H₂O₂, diduga karena konsentrasi terlalu tinggi sehingga mendorong beberapa partikel kecil untuk beragregat. H₂O₂ dapat menghasilkan radikal bebas (Dias *et al.*, 2011), dan dengan konsentrasi H₂O₂ yang tinggi, radikal tersebut bereaksi dengan kelebihan H₂O₂, yang seharusnya bertugas mengoksidasi pati dan akhirnya menghambat proses degradasi (Kumoro *et al.*, 2016). Hal ini kemungkinan memicu terjadinya peningkatan ukuran partikel. Agregasi nanopartikel pati juga dievaluasi oleh Saari *et al.* (2016) yang memproduksi nanopartikel pati melalui metode hidrolisis asam.

Figur 2b menunjukkan satu puncak kurva distribusi ukuran pada t1, t2 dan t3 ketika 1% H₂O₂ ditambahkan pada pati dengan lama fotooksidasi yang berbeda. Tabel 2 menunjukkan semakin lama fotooksidasi, semakin tinggi persentase partikel dengan ukuran dibawah 100 nm. Hal ini dapat diasumsikan, semakin lama waktu reaksi, semakin banyak waktu

untuk H₂O₂ dalam menggigit granula pati, dan menghasilkan lebih banyak partikel berukuran kecil. Hasil ini mirip dengan penelitian sebelumnya oleh Amini

and Razavi (2016), yang menyatakan bahwa semakin lama waktu hidrolisis, maka terjadi penurunan ukuran partikel.

Tabel 1. Parameter proses pembuatan nanopartikel pati jagung dengan variasi konsentrasi H₂O₂ dan lama fotooksidasi

Sampel	Berat awal sampel (g)	Penambahan H ₂ O ₂ (%)	Foto (jam)	Suhu awal suspensi pati (°C)	Suhu akhir suspensi pati (°C)	Berat kering sampel (g bk)
H0.5	35,28	0,5	1	27,10±0,53	30,53±1,27	32,33±1,21
H1	35,04	1	1	27,30±0,82	30,37±1,16	32,48±1,88
H2	35,20	2	1	27,47±0,85	31,30±0,69	30,93±1,90
t1	34,96	1	1	28,13±0,12	31,73±0,12	31,03±1,34
t2	34,96	1	2	26,73±0,06	32,77±0,93	27,64±3,91
t3	34,96	1	1	28,13±0,12	31,73±0,12	31,03±1,34

Tabel 2. Distribusi ukuran, Z-average dan PDI (*Particle Distribution Index*) nanopartikel pati

Sampel	Distribusi ukuran partikel (%)			Z-average	PDI
	< 100 nm	100 - 1000 nm	>1000 nm		
H0,5	30,47	66,44	3,08	138,90 ^b ±14,53	0,69 ^a ±0,20
H1	55,05	43,03	1,92	82,53 ^a ±1,42	0,51 ^a ±0,00
H2	42,34	57,02	0,64	80,97 ^a ±1,70	0,48 ^a ±0,03
t1	55,05	43,03	1,92	82,53 ^c ±1,42	0,51 ^b ±0,003
t2	59,56	38,46	1,98	66,40 ^b ±1,05	0,49 ^b ±0,028
t3	63,25	35,38	1,38	56,43 ^a ±0,34	0,45 ^a ±0,001

Keterangan Tabel 1 dan 2: H0,5, H1, H2 adalah masing-masing perlakuan H₂O₂ 0,5, 1, dan 2%; t1, t2, dan t3 masing-masing menunjukkan lama fotooksidasi 1, 2, dan 3 jam. Nilai menunjukkan rata-rata±standar deviasi dari uji rangkap tiga. Nilai dalam kolom yang sama dengan superskrip menunjukkan hasil statistik yang berbeda nyata (p<0,05).

Tabel 3. Viskositas pasta nanopartikel pati jagung komersial dengan perlakuan variasi konsentrasi H₂O₂ dan lama fotooksidasi

Jenis sampel	Viskositas puncak (cp)	Breakdown (cp)	Viskositas akhir (cp)	Viskositas balik (cp)	Suhu pasta (°C)
Kontrol	3852,00	810,00	3958,00	916,00	74,05
H ₂ O ₂ 0,5%, UV-C 1 jam	151,00	103,00	86,00	38,00	0,00
H ₂ O ₂ 1%, UV-C 1 jam	94,00	48,00	68,00	22,00	0,00
H ₂ O ₂ 2%, UV-C 1 jam	56,00	17,00	49,00	10,00	0,00
H ₂ O ₂ 1%, UV-C 1 jam	137,00	70,00	118,00	51,00	0,00
H ₂ O ₂ 1%, UV-C 2 jam	78,00	43,00	62,00	27,00	0,00
H ₂ O ₂ 1%, UV-C 3 jam	140,00	91,00	81,00	32,00	0,00

Morfologi Partikel

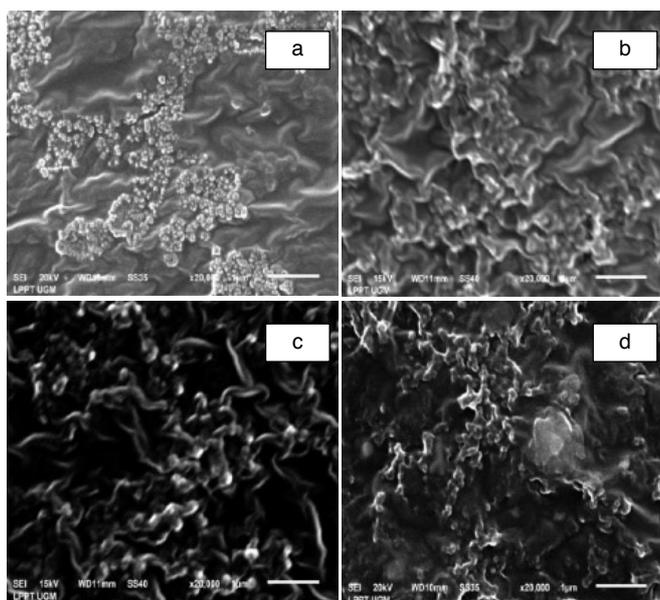
Analisis SEM digunakan untuk mengevaluasi morfologi partikel dan untuk membuktikan hasil distribusi ukuran. Sampel yang diuji menggunakan SEM antara lain pati jagung dengan perlakuan H₂O₂ 1 dan 2% dengan lama fotooksidasi 1 jam serta sampel dengan perlakuan lama fotooksidasi 2 dan 3 jam pada perlakuan 1% H₂O₂. Figur 3 menunjukkan bahwa nanopartikel pati terfotooksidasi memiliki diameter ukuran berkisar 100-1000 nm dan berbentuk bulat. Hasil ini mirip dengan penelitian sebelumnya yang menunjukkan partikel nano dengan ukuran sekitar 109-1050 nm (Amini and Razavi, 2016). Morfologi partikel fotooksidasi berbeda dari penelitian sebelumnya oleh Corre *et al.*, (2010), yang menemukan bahwa nanopartikel pati jagung menunjukkan bentuk persegi. Perbedaan bentuk ini dapat dipengaruhi oleh metode persiapan nanopartikel pati yang berbeda (Kim *et al.*, 2013). Selain itu, diduga bahwa kandungan amilosa berkontribusi terhadap bentuk nanopartikel pati jagung. Dalam penelitian sebelumnya, pati jagung sebagai bahan baku nanopartikel mengandung amilosa sekitar 25-28% (Corre *et al.*, 2010). Sementara pada penelitian ini, bahannya adalah pati jagung komersial dengan kadar amilosa sebesar 37,56%.

Nilai Kekeruhan

Partikel besar atau makromolekul menyerap lebih banyak cahaya daripada partikel kecil atau molekul terdepolimerisasi, sehingga nilai absorbansi lebih tinggi. Figur 4 menunjukkan absorbansi pati alami, air, dan pati fotooksidasi. Garis teratas pada grafik merupakan pati alami karena partikel berukuran besar. Partikel hasil fotooksidasi tidak menunjukkan perbedaan nilai absorbansi. Semua garis pada grafik dari partikel fotooksidasi mendekati garis absorbansi air (Figur 4).

Kekeruhan suspensi pati dipengaruhi oleh beberapa faktor. Pertama, gugus karboksil dalam partikel yang teroksidasi (Figur 1). Menurut Xiao *et al.*, (2012) dan Karmvir *et al.* (2018), kelompok karboksil berkontribusi terhadap kenampakan suspensi partikel yang lebih jelas. Kedua, ukuran kecil dari partikel fotooksidasi (Figur 2 dan Tabel 2). Pati jagung alami memiliki ukuran granula sekitar 30 µm (Dufresne, 2014). Ketiga, depolimerisasi molekul pati menghasilkan partikel fotooksidasi sebagai molekul terdegradasi. Menurut El-Sheikh *et al.* (2010) selama oksidasi pati, depolimerisasi pati terjadi akibat gangguan cabang amilopektin. Figur 4 menunjukkan

sedikit perbedaan antara partikel yang disiapkan dengan konsentrasi H₂O₂ dan waktu fotooksidasi yang berbeda. Partikel yang disiapkan dengan waktu fotooksidasi yang berbeda (Figur 4b) menunjukkan suspensi yang lebih jelas daripada suspensi partikel yang dibuat dengan konsentrasi H₂O₂ yang berbeda (Figur 4a). Hal ini diduga karena suspensi partikel dengan variasi waktu fotooksidasi mengandung lebih banyak partikel berukuran di bawah 100 nm dibandingkan dengan suspensi pati dengan variasi konsentrasi H₂O₂ (Tabel 2).



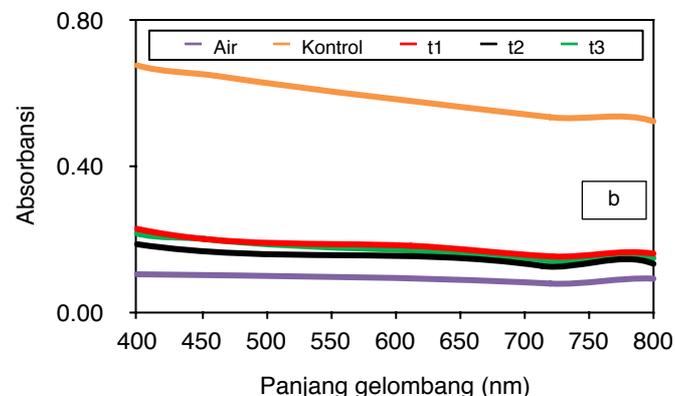
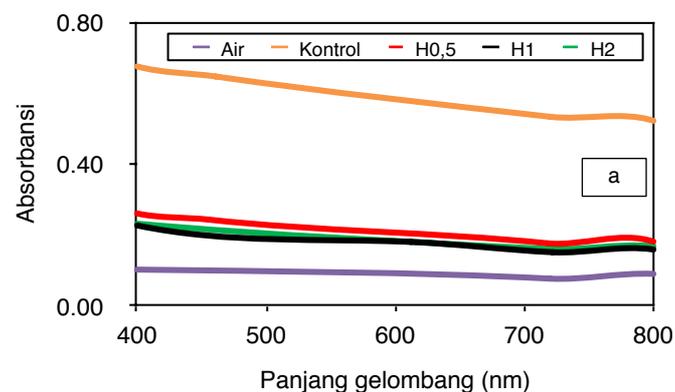
Figur 3. SEM dari nanopartikel pati jagung pada konsentrasi H₂O₂ 1% (a), 2% (b), selama 1 jam. Lama fotooksidasi 2 jam (c), 3 jam (d) dengan penambahan 1% H₂O₂. Nanopartikel pati jagung dengan konsentrasi pati 1% dan perlakuan suhu ruang.

Daya Pembengkakan dan Kelarutan

Daya pembengkakan adalah kemampuan pati untuk menahan air dibawah kondisi tertentu, sementara kelarutan merupakan presentase molekul pati yang larut setelah pembengkakan (Fonseca *et al.*, 2014). Daya pembengkakan dan kelarutan kontrol dan yang diperlakukan fotooksidasi dapat dilihat pada Figur 5. Pati alami menunjukkan kapasitas pembengkakan dan kelarutan masing-masing 12,36 g/g dan 11,44%. Hasil ini hampir mirip dengan penelitian Sandhu *et al.* (2008), daya pembengkakan untuk beberapa jenis pati jagung berkisar 9,7–13,9% dan kelarutan sekitar 13,8–19,4%. Sedikit perbedaan mungkin disebabkan karena sumber daya tanaman yang berbeda. Setelah fotooksidasi, baik dengan variasi konsentrasi H₂O₂ atau lama fotooksidasi yang berbeda, daya pembengkakan partikel fotooksidasi menurun, namun kelarutannya meningkat (Figur 4). Pada Figur 4, daya pembengkakan menurun dari 6,65 menjadi 3,57 g/g dan kelarutan meningkat dari 52,1 menjadi 85,73% seiring peningkatan konsentrasi H₂O₂ (0,5–2%). Oksidasi pati merusak cabang amilopektin, sehingga menyebabkan pati teroksidasi tidak dapat

memerangkap air dengan baik seperti pati alami (Wang and Wang, 2003).

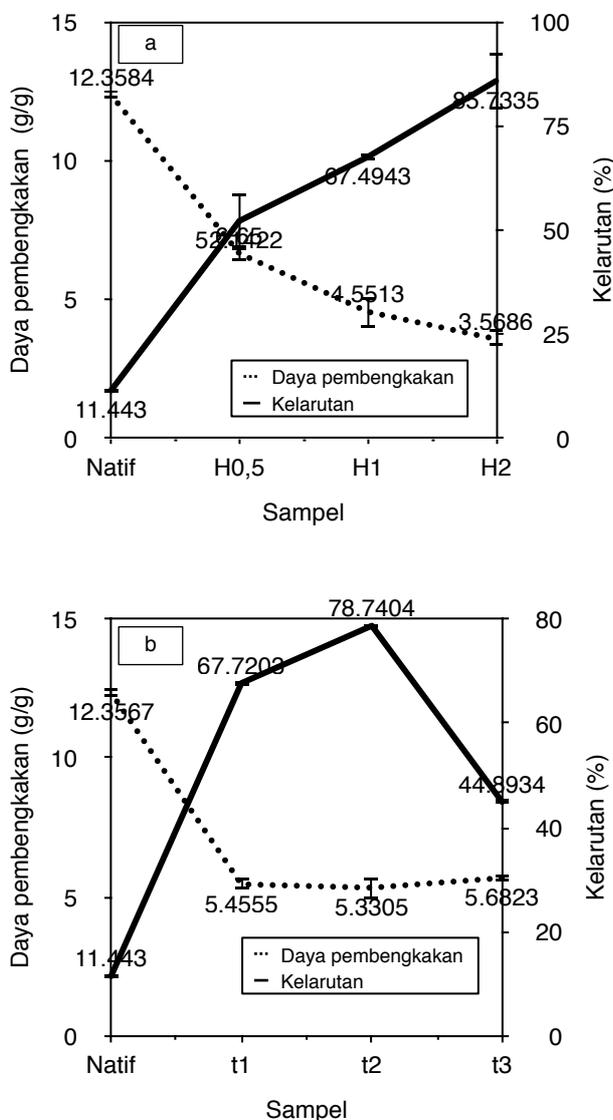
Figur 5a menunjukkan semakin tinggi konsentrasi H₂O₂ pada pati, maka daya pembengkakan semakin menurun dan kelarutan meningkat. Hasil ini mirip dengan penelitian sebelumnya oleh Zhou *et al.* (2016) yang menyatakan bahwa semakin tinggi konsentrasi agen pengoksidasi, maka daya pembengkakan akan lebih rendah dan kelarutan menjadi meningkat. Selama oksidasi, proses kompleks menyebabkan disintegrasi struktural dalam granula pati sehingga meningkatkan daya pembengkakannya (Lawal, 2004). Pada saat yang sama, depolimerisasi pati terjadi akibat kerusakan cabang amilopektin, sehingga kelarutan pati meningkat (El-Sheikh *et al.*, 2010).



Figur 4. Nilai kekeruhan pada pati jagung dengan perlakuan variasi konsentrasi H₂O₂ (a), dan lama fotooksidasi (b). Nanopartikel pati jagung 1% (b/v) difotooksidasi pada suhu ruang. H0,5, H1, dan H2 mengindikasikan masing-masing perlakuan H₂O₂ 0,5, 1, dan 2%; sedangkan t1, t2, dan t3 mengindikasikan lama fotooksidasi selama 1, 2, dan 3 jam.

Figur 5b menunjukkan bahwa waktu fotooksidasi yang lebih lama menghasilkan daya pembengkakan yang sama dan tren kelarutan yang berbeda. Sampel t2 menunjukkan nilai kelarutan lebih tinggi dibandingkan t1 dan t3. Sebelumnya, Figur 1 menunjukkan bahwa t2 memiliki kandungan karboksil tertinggi di antara t1 dan t3. Oleh karena itu, diasumsikan bahwa gugus karboksil berkontribusi terhadap kelarutan yang tinggi pada t2. Menurut Sangseethong *et al.* (2009), pati yang mengandung karboksil tinggi memberikan persentase kelarutan yang tinggi. Mengenai daya pembengkakan

yang serupa, diduga bahwa kerusakan maksimal pada cabang amilopektin terjadi ketika sampel di fotooksidasi selama 1 jam. Ketika waktu fotooksidasi meningkat, tidak terjadi kerusakan yang lebih besar. Hal ini diduga karena sinar UV-C dan sistem sirkulasi selama fotooksidasi telah mengakibatkan kerusakan cabang amilopentin yang maksimum dalam 1 jam.



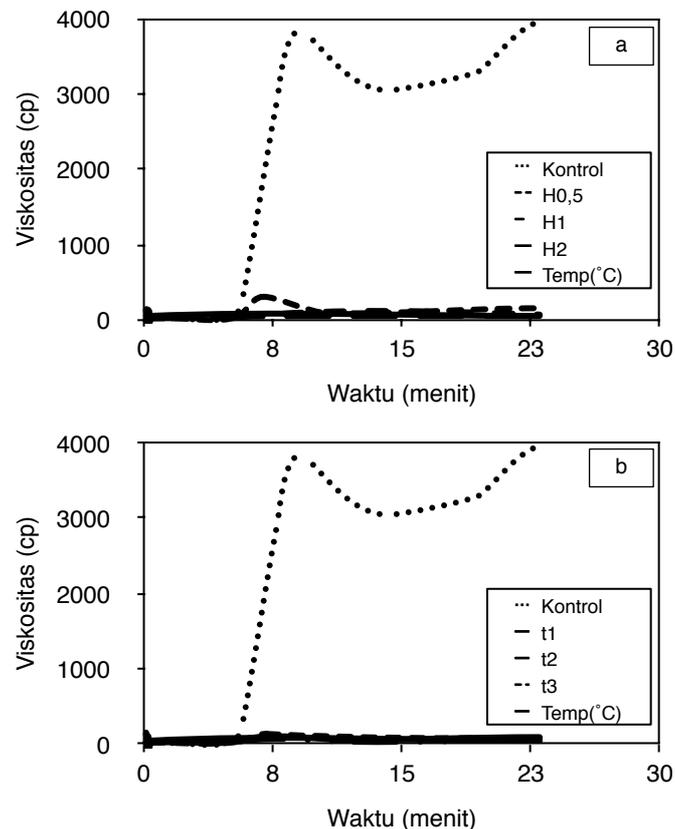
Figur 5. Daya pembengkakan dan kelarutan nanopartikel pati jagung dengan perlakuan variasi konsentrasi H_2O_2 (a), dan lama fotooksidasi (b). Nanopartikel pati jagung dengan konsentrasi 1% (b/v) difotooksidasi pada suhu ruang. H0,5, H1, dan H2 mengindikasikan masing-masing perlakuan H_2O_2 0,5, 1, dan 2%; sedangkan t1, t2, dan t3 mengindikasikan lama fotooksidasi selama 1, 2, dan 3 jam.

Viskositas Pasta Pati

Pengujian dengan RVA digunakan untuk memahami sifat-sifat pasta pati termasuk suhu pasta, puncak, viskositas akhir, *breakdown* dan *setback*. Suhu pasta kontrol sebesar $74,05^\circ C$ dan nilai ini hampir sama dengan hasil yang diperoleh sebelumnya (Sandhu *et al.*, 2008), yang mengukur suhu pasta pati jagung normal sebesar $74,2^\circ C$. Setelah diberi perlakuan fotooksidasi, suhu pasta pati tidak dapat terdeteksi (Tabel 3). Hal ini diduga bahwa selama fotooksidasi

terjadi perubahan pada pati menghasilkan partikel dengan karakteristik berbeda dengan pati alami. Oleh karena itu, grafik RVA dari pati terfotooksidasi berupa garis lurus, jauh berbeda dengan pati alami (Figur 6).

Viskositas puncak (PV) merupakan pembengkakan maksimum granula pati karena suhu meningkat sebelum disintegrasi. Viskositas akhir/*Final Viscosity* (FV) merupakan peningkatan viskositas pasta pati selama pendinginan karena agregasi amilosa. Viskositas puncak dan viskositas akhir pada kontrol sebesar 3852 dan 3958 cp (Figur 6 dan Tabel 3). Hasil penelitian ini sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa viskositas puncak dan viskositas akhir pati jagung normal adalah 2997,5 dan 2820,5 (Ali *et al.*, 2016). Setelah fotooksidasi, viskositas puncak partikel berkurang, dan menjadi lebih rendah seiring dengan peningkatan konsentrasi hidrogen peroksida. Menurut Tavares *et al.* (2010), konsentrasi hidrogen peroksida yang lebih tinggi menghasilkan viskositas tepung beras yang lebih rendah.

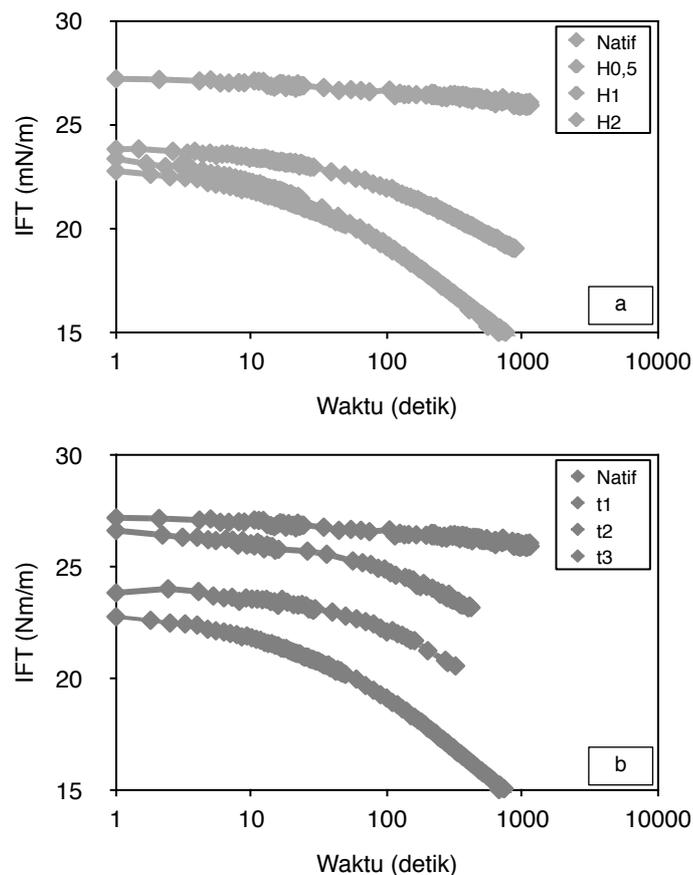


Figur 6. Viskositas pasta nanopartikel pati jagung dengan perlakuan variasi konsentrasi H_2O_2 (a), dan lama fotooksidasi (b). Nanopartikel pati jagung dengan konsentrasi 1% (b/v) difotooksidasi pada suhu ruang. H0,5, H1, dan H2 mengindikasikan masing-masing perlakuan H_2O_2 0,5, 1, dan 2%; sedangkan t1, t2, dan t3 mengindikasikan lama fotooksidasi selama 1, 2, dan 3 jam.

Sesuai Tabel 3, H_2O_2 2% menghasilkan viskositas puncak dan viskositas akhir terendah dibanding H_2O_2 0,5 dan 1%. Kemudian untuk pasta nanopartikel pati yang dibuat dengan lama fotooksidasi 2 jam menunjukkan viskositas puncak dan viskositas

akhir lebih rendah dibanding lama fotooksidasi 1 dan 3 jam. Dalam penelitian ini partikel hasil fotooksidasi memiliki viskositas puncak 56–151 cp dan viskositas akhir 49–118 (Tabel 3). Hasil tersebut lebih rendah dari penelitian sebelumnya yang menunjukkan bahwa pati hasil oksidasi dengan menggunakan hidrogen peroksida memiliki viskositas puncak sekitar 256–291,8 cp dan viskositas akhir 71–140 cp (Dias *et al.*, 2011). Hal ini diduga karena dalam penelitian ini dilakukan proses iradiasi UV-C. Pengeringan pati dengan sinar matahari yang mengandung UV-A dan UV-B menyebabkan viskositas lebih rendah dibandingkan dengan pati teroksidasi yang dikeringkan menggunakan oven (Dias *et al.*, 2011).

UV-C memiliki panjang gelombang yang lebih pendek, yaitu 220–280 nm, dibandingkan dengan UV-A dan UV-B yang memiliki panjang gelombang masing-masing 315–400 nm dan 280–315 nm (Cardwell *et al.*, 2018). Menurut persamaan Max Planck $E=h\nu$, dan $\nu=c/\lambda$, di mana $c=3,00 \times 10^8$ m/s dan $h=6,63 \times 10^{-34}$ J.s, semakin pendek panjang gelombang UV, semakin tinggi energi yang dihasilkan. Dalam penelitian ini, energi tinggi dari UV-C menyebabkan proses depolimerisasi lebih intensif sehingga menghasilkan viskositas puncak dan viskositas akhir yang rendah pada pati hasil fotooksidasi.



Figur 7. Tegangan permukaan nanopartikel pati jagung dengan perlakuan variasi konsentrasi H₂O₂ (a), dan lama fotooksidasi (b). Nanopartikel pati jagung dengan konsentrasi 1% (b/v) difotooksidasi pada suhu ruang. Natif diartikan sebagai kontrol. H0,5, H1, dan H2 mengindikasikan masing-masing perlakuan H₂O₂ 0,5, 1, dan 2%; sedangkan t1, t2, dan t3 mengindikasikan lama fotooksidasi selama 1, 2, dan 3 jam.

Breakdown merupakan stabilitas termal dari pasta pati yang merupakan ketahanan pasta pati terhadap pemanasan dan pengadukan mekanis. Pada Tabel 3, H₂O₂ 2% menunjukkan nilai *breakdown* lebih rendah dibandingkan H₂O₂ 0,5 dan 1%, sementara lama fotooksidasi 2 jam menunjukkan nilai *breakdown* terendah dibandingkan lama fotooksidasi 1 dan 3 jam. Menurut Chan *et al.* (2010) *breakdown* rendah terkait dengan kemampuan pembengkakan yang rendah dan peningkatan ketahanan geser pasta pati selama pemanasan. Ini serupa dengan hasil penelitian ini yang menunjukkan bahwa partikel dengan *breakdown* yang lebih rendah memiliki kemampuan pembengkakan yang lebih rendah dibandingkan dengan pati alami (Figur 6). Selain itu, perlakuan lama fotooksidasi 2 jam menghasilkan persentase pembengkakan lebih rendah dibandingkan dengan lama fotooksidasi 1 dan 3 jam. Sebagai pembanding, pati alami atau kontrol memiliki nilai *breakdown* 810 cP kemudian setelah fotooksidasi mulai berkurang menjadi sekitar 17-103 cP. Hasil ini hampir mirip dengan penelitian Fonseca *et al.* (2014), pati kentang teroksidasi oleh 1,5g/100g klorin aktif (190,3 RVU) menunjukkan *breakdown* yang lebih rendah dibanding pati alaminya (359,7 RVU). Hal ini dikarenakan gugus karboksil sebagai produk oksidasi dapat menghindari reasosiasi dari molekul pati, sehingga molekul dapat menyebar dengan baik dalam bentuk pasta.

Dengan kata lain, partikel yang memiliki viskositas *breakdown* lebih rendah, menunjukkan stabilitas termal yang lebih baik dan ketahanan geser pasta pati selama pemanasan. Viskositas *breakdown* yang rendah dari partikel hasil fotooksidasi pada penelitian ini memiliki tren yang sama dengan hasil sebelumnya oleh Dias *et al.* (2011) yang menyatakan bahwa pati kentang teroksidasi memiliki kerusakan lebih rendah daripada aslinya. Namun, dalam penelitian ini, penurunan *breakdown* jauh lebih tinggi dari pekerjaan sebelumnya, karena partikel tidak hanya mengandung banyak kadar karboksil tetapi juga memiliki ukuran partikel kecil (Figur 2). Hal ini menunjukkan bahwa ukuran kecil dari partikel juga berkontribusi terhadap dispersi partikel yang lebih baik. Selain itu, absorbansi kekeruhan pasta yang rendah menunjukkan bahwa partikel-partikel tersebut menyebar dengan sangat baik dalam bentuk pasta dibandingkan dengan aslinya, bahkan partikel-partikel tersebut memiliki kejernihannya yang hampir sama dengan air (Figur 4).

Setback merupakan stabilitas pasta pati setelah pendinginan atau dalam fase retrogradasi. Menurut Sandhu *et al.* (2008) retrogradasi pati selama pendinginan terjadi karena interaksi antara kelompok hidroksil dalam molekul pati. Selama oksidasi, gugus hidroksil dalam molekul pati teroksidasi menjadi gugus karbonil dan karboksil (El-Sheikh *et al.*, 2010) dan gugus ini menghambat interaksi gugus hidroksil dalam molekul pati dan menyebabkan viskositas yang rendah pada pati teroksidasi (Tavares *et al.*, 2010). Seperti parameter lain pada *pasting properties*, pati fotooksidasi H2 menunjukkan nilai *setback* terendah

dibandingkan H0,5 dan H1, sementara t2 menunjukkan nilai *setback* terendah dibanding t1 dan t3.

Tegangan permukaan

Pengukuran tegangan permukaan atau *Inter Facial Tension* (IFT) bertujuan untuk mendapatkan informasi awal mengenai kemampuan pati hasil oksidasi sebagai pengemulsi atau penstabil emulsi. (Dickinson, 2012) menyatakan bahwa nanopartikel dapat berada di antara lapisan minyak-air karena ukurannya yang kecil. Figur 7 menunjukkan kemampuan tegangan antarmuka (Nm/m) dari pati alami (kontrol) dan pati hasil fotooksidasi. Hasil menunjukkan bahwa pati terfotooksidasi memiliki kemampuan untuk menurunkan tegangan antarmuka air dan minyak. Sebagai pembandingan, pati alami (kontrol) menunjukkan nilai IFT sekitar 27 Nm/m pada detik ke-1 dan nilai ini tidak banyak berubah setelah detik ke-400. Sementara itu, pati terfotooksidasi menunjukkan IFT awal sekitar 22–24 Nm/m pada detik ke-1, kemudian menurun secara signifikan menjadi sekitar 16–20 Nm/m setelah 400 detik.

Namun, pati terfotooksidasi dengan pengurangan nilai IFT tertinggi dihasilkan oleh pati pada 1% H₂O₂ dan lama foto 1 jam. Hal ini diduga terjadi karena tiga faktor: (i) rasio proporsional antara ukuran partikel di bawah 100 nm dan ukuran partikel dalam kisaran 100-1000 nm, (ii) persentase yang cukup dari kelompok karboksil, persentase rendah mempromosikan agregasi partikel, namun persentase tinggi karboksil menghasilkan pasta pati yang terlalu tipis dan ini mendorong partikel tidak bisa tinggal lebih lama di permukaan air dan minyak, (iii) kelarutan partikel yang tepat, kelarutan yang rendah menghasilkan dispersi partikel yang rendah, tetapi kelarutan yang tinggi menyebabkan partikel terlalu tersebar, sehingga tidak cukup partikel yang tinggal di permukaan antara air dan minyak.

Kesimpulan

Teknik fotooksidasi dengan kombinasi perlakuan H₂O₂ dan UV-C dapat meningkatkan kualitas karakteristik nanopartikel, ukuran nanopartikel dengan ukuran yang seragam, mempunyai bentuk bulat dengan diameter ukuran berkisar 100-1000 nm, viskositas pasta pati yang rendah, dan mampu menurunkan tegangan antar muka minyak dan air. Kombinasi perlakuan yang optimum adalah H₂O₂ 1% dan lama fotooksidasi 1 jam.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti berterima kasih atas dukungan finansial dari Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Indonesia melalui beasiswa studi doktoral [hibah nomor 1420/E4.4/2014], hibah penelitian disertasi doktor [hibah nomor 067/SP2H/LT/DRPM/IV/2007] dan program beasiswa seperti *sandwich* [nomor hibah 1597/D3.2/PG/2017]. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada Fakultas Kimia, Fakultas Sains, Universitas Melbourne yang telah memberikan

kesempatan untuk melakukan riset di Laboratorium Sonochemistry [ID pengunjung 123162].

Daftar Pustaka

- Ali, A., Wani, T.A., Wani, I.A., Masoodi, F.A. 2016. Comparative study of the physico-chemical properties of rice and corn starches grown in Indian temperate climate. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* 15:75-82. DOI: 10.1016/j.jssas.2014.04.002.
- 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. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.01.022.
- Bel Haaj, S., Magnin, A., Pétrier, C., Boufi, S. 2013. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication. *Carbohydrate Polymers* 92:1625-1632. DOI:10.1016/j.carbpol.2012.11.022.
- Bertolini, A.C., Mestres, C., Colonna, P. 2000. Rheological properties of acidified and UV-irradiated starches. *Starch-Stärke* 52(10):340-344. DOI:10.1002/1521-379x(200010)52:10.
- Bertolini, A.C., Mestres, C., Colonna, P., Raffi, J. 2001. Free radical formation in UV- and gamma-irradiated cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 44:269-271. DOI:10.1016/S0144-8617(00)00268-X.
- Cardwell, G., Bornman, J., James, A., Black, L. 2018. A review of mushrooms as a potential source of dietary vitamin d. *Nutrients* 10:1498. DOI:10.3390/nu10101498.
- Chan, H.T., Bhat, R., Karim, A.A. 2010. Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. *Food Chemistry* 120:703-709. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.10.066.
- Chang, Y-G., Song, A-X., Gao, Y-G., Shi, Y-H., Lin, X-J., Cao, X-T., Lin, D-H., Hu, H-Y. 2006. Solution structure of the ubiquitin-associated domain of human BMSC-UbP and its complex with ubiquitin. *Protein Science* 15:1248–1259. DOI:10.1110/ps.051995006.
- Chen, L., Remondetto, G.E, Subirade, M. 2006. Food protein-based materials as nutraceutical delivery systems. *Trends in Food Science and Technology* 17:272-283. DOI:10.1016/j.tifs.2005.12.011.
- Corre-bordes, D.Le., Vahanian, E., Dufresne, A., Bras, J. 2012. Enzymatic pretreatment for preparing starch nanocrystals. *Biomacromolecules* 13(1): 132-137. DOI:10.1021/bm201333k.
- Corre-bordes, D.Le., Bras, J., Dufresne, A. 2010. Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules* 11:1139-1153. DOI:10.1021/bm901428y.
- Demiate, I.M., Dupuy, N., Huvenne, J.P., Cereda, M.P., Wosiacki, G. 2000. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* 42:149-158. DOI:10.1016/

- S0144-8617(99)00152-6.
- Dias, A.R.G., Zavarese, E.da.R., Helbig, E., Moura, F.A.de.M., Vargas, C.G., Ciacco, C.F. 2011. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. *Carbohydrate Polymers*: 185-191. DOI:10.1016/J.CARBPOL.2011.04.026.
- Dickinson, E. 2012. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions. *Trends in Food Science and Technology* 24:4-12. DOI:10.1016/j.tifs.2011.09.006.
- Dufresne, A. 2014. Crystalline starch based nanoparticles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 19:397-408. DOI:10.1016/j.cocis.2014.06.001.
- Dufresne, A., Cavallé, J.-Y., Helbert, W. 1996. New nanocomposite materials: Microcrystalline starch reinforced thermoplastic. *Macromolecules* 29(23): 7624-7626. DOI:10.1021/ma9602738.
- Dura, A., Błaszczak, W., Rosell, C.M. 2014. Functionality of porous starch obtained by amylase or amyloglucosidase treatments. *Carbohydrate Polymers* 101:837-845. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.10.013.
- El-Sheikh, M.A., Ramadan, M.A., El-Shafie, A. 2010. Photo-oxidation of rice starch. Part I: Using hydrogen peroxide. *Carbohydrate Polymers* 80:266-269. DOI:10.1016/j.carbpol.2009.11.023.
- Fonseca, L.M., Gonçalves, J.R., El Halal, S.L.M., Pinto, V.Z., Dias, A.R.G., Jacques, A.C., Zavareze, E.da.R. 2014. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. *LWT - Food Science and Technology* 60:714-720. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.10.052.
- García, N.L., Lamanna, M., D'Accorso, N., Dufresne, A., Aranguren, M., Goyanes, S. 2012. Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals. *Polymer Degradation and Stability* 97:2021-2026. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.032.
- Harmon, R.E., Gupta, S.K., Johnson, J. 1972. Oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of uv light-part II. *Starch-Stärke* 24(1): 8-11. DOI: 10.1002/star.19720240104.
- Isbell, H.S., Frush, H.L. 1987. Mechanisms for hydroperoxide degradation of disaccharides and related compounds. *Carbohydrate Research* 161(2): 181-193. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)90076-4
- Ho, K.W., Ooi, C.W., Mwangi, W.W., Leong, W.F., Tey, T., Chan, E. 2016. Comparison of self-aggregated chitosan particles prepared with and without ultrasonication pretreatment as Pickering emulsifier. *Food Hydrocolloids*. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.08.019.
- Jafari, S.M., Assadpoor, E., Bhandari, B., He, Y. 2008. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Research International* 41:172-183. DOI:10.1016/j.foodres.2007.11.002.
- 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* 98:295-301. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.05.085.
- Kuakpetoon, D., Wang, Y.J. 2006. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research* 341:1896-1915. DOI: 10.1016/j.carres.2006.04.013.
- Kuakpetoon, D., Wang, Y.J. 2008. Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research* 343:90-100. DOI:10.1016/j.carres.2007.10.002.
- Kumoro, A.C., Retnowati, D.S., Ratnawati, R., Budiayati, C.S. 2016. H₂O₂/UV photo-oxidation of gadung (*Dioscorea hispida* Dennst.) starch and its product physicochemical characterization. *Oriental Journal of Chemistry* 32:1993-1998. DOI:10.13005/ojc/320425.
- Lamanna, M., Morales, N.J., Garcia, N.L., Goyanes, S. 2013. Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: Potential application as starch matrix filler. *Carbohydrate Polymers* 97:90-97. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.04.081.
- Lawal, O.S. 2004. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *Food Chemistry* 87:205-218. DOI:10.1016/j.foodchem.2003.11.013.
- Liu, D., Wu, Q., Chen, H., Chang, P.R. 2009. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro to nanometer. *Journal of Colloid and Interface Science* 339:117-124. DOI:10.1016/j.jcis.2009.07.035.
- Liu, H., Yu, L., Xie, F., Chen, L. 2006. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. *Carbohydrate Polymers* 65:357-363. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.01.026.
- Mcgrance, S.J., Cornell, H.J., Rix, C.J. 1998. Rapid calorimetry of amylose in starch-iodine method for the determination of amylose in starch products. *Starch - Stärke* 50(4):158-163. DOI:10.1002/(sici)1521-379x(199804)50:4<158::aid-star158>3.0.co;2-7.
- Saari, H., Heravifar, K., Rayner, M., Wahlgren, M., Sjö, M. 2016. Preparation and characterization of starch particles for use in pickering emulsions. *Cereal Chemistry Journal* 93(2):116-124. DOI: 10.1094/cchem-05-15-0107-r.
- Sánchez-Rivera, M.M., García-Suárez, F.J.L., Velázquez, D.V.M., Gutierrez-Meraz, F., Bello-Pérez, L.A. 2005. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers* 62:50-56. DOI:10.1016/j.carbpol.2005.07.005.
- Sandhu, K.S., Kaur, M., Singh, N., Lim, S.T. 2008. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal,

- morphological and pasting properties. *LWT - Food Science and Technology* 41:1000-1010. DOI: 10.1016/j.lwt.2007.07.012.
- Sangseethong, K., Lertphanich, S., Sriroth, K. 2009. Physicochemical properties of oxidized cassava starch prepared under various alkalinity levels. *Starch/Staerke* 61:92-100. DOI:10.1002/star.200800048.
- Sun, Q., Fan, H., Xiong, L. 2014. Preparation and characterization of starch nanoparticles through ultrasonic-assisted oxidation methods. *Carbohydrate Polymers* 106:359-364. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.02.067.
- Tavares, A.C.K., Zanatta, E., Zavareze, E.da.R., Helbig, E., Dias, A.R.G. 2010. The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylose. *LWT - Food Science and Technology* 43:1213-1219. DOI:10.1016/j.lwt.2010.04.007.
- Wang, Y.J., Wang, L. 2003. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers* 52:207-217. DOI:10.1016/S0144-8617(02)00304-1.
- Xiao, H.X., Lin, Q.L., Liu, G.Q., Yu, F.X. 2012. A comparative study of the characteristics of cross-linked, oxidized and dual-modified rice starches. *Molecules* 17:10946-10957. DOI:10.3390/molecules170910946.
- Ye, F., Miao, M., Jiang, B., Campanella, O.H., Jin, Z., Zhang, T. 2017. Elucidation of stabilizing oil-in-water Pickering emulsion with different modified maize starch-based nanoparticles. *Food Chemistry* 229:152-158. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.02.062.
- Yousefhashemi, S.M., Khosravani, A., Yousefi, H. 2019. Isolation of lignocellulose nanofiber from recycled old corrugated container and its interaction with cationic starch-nanosilica combination to make paperboard. *Cellulose* 26:7207-7221. DOI: 10.1007/s10570-019-02562-2.
- Zhou, F., Liu, Q., Zhang, H., Chen, Q., Kong, B. 2016. Potato starch oxidation induced by sodium hypochlorite and its effect on functional properties and digestibility. *International Journal of Biological Macromolecules* 84:410-417. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2015.12.050.