

POTENSI PENERAPAN POLIMER NANOKOMPOSIT DALAM KEMASAN PANGAN

(POTENTIAL APPLICATIONS OF POLYMERIC NANO-COMPOSITES IN FOOD PACKAGING)

Agus Sudibyo dan Tiurlan F.Hutajulu

Balai Besar Industri Agro (BBIA) Kementerian Perindustrian
Jl. Ir. H. Juanda No. 11, Bogor 16122

E-mail: asudibyo_as@yahoo.co.id

Received : 13 Februari 2013 ; revised : 28 Februari 2013; accepted : 29 April 2013

ABSTRAK

Hingga saat ini bahan yang digunakan untuk kemasan pangan merupakan bahan yang tidak mudah diurai dan menimbulkan permasalahan terhadap lingkungan. Sifat permeabilitas dan mekanis serta hambatannya yang rendah terhadap uap dan gas yang dimiliki oleh matriks polimer, telah mendorong ketertarikan dalam strategi baru untuk mengembangkan perbaikan sifat-sifat tersebut. Penelitian dan pengembangan bahan polimer dengan cara memadukan bahan pengisi yang tepat, melalui interaksi matriks bahan pengisi dan strategi formula baru untuk pembuatan polimer nanokomposit mempunyai potensi untuk diterapkan dalam kemasan pangan. Partikel nano secara proporsional mempunyai luas permukaan lebih besar dibandingkan dengan bentuk skala mikronya, sehingga lebih sesuai digunakan sebagai matriks bahan pengisi untuk menjaga kinerja bahan nanokomposit yang dihasilkan. Pada tulisan ini, beberapa potensi penerapan bahan polimer nanokomposit dalam kemasan pangan telah dibahas, termasuk : bahan nanokomposit untuk kemasan dan teknologi pembuatannya, nanokomposit tanah liat-polimer sebagai bahan kemasan yang mempunyai sifat penghambat terhadap uap dan gas yang tinggi, partikel nano perak, dan partikel lain yang berpotensi sebagai antimikroba dalam kemasan pangan, sebagai integrator dan sensor nano serta sebagai material nanokomposit yang berbasis pengujian untuk mengidentifikasi dan mendeteksi bahan-bahan yang dianalisis pada produk pangan (misalnya : gas, uap, dan bakteri patogen penyebab keracunan).

Kata kunci : Nanokomposit, Polimer, Kemasan pangan

ABSTRACT

Currently materials used for food packaging are generally non-degradable and therefore generating environmental problems. Inherent permeability of polymeric materials to gases and vapors, and poor barrier and mechanical properties of biopolymers have boosted interest in developing new strategies to improve those properties. Research and development in polymeric materials coupled with appropriate fillers, matrix filler interaction and new formulation strategies to develop forming polymeric nanocomposites have potential applications in food packaging. Nano-particles have proportionally larger surface area than their microscale, which favors the filler matrix interaction and the performance of the resulting materials. In this article, several potential applications of polymeric nanomaterials in food packaging are reviewed, including : nanocomposites for packaging and its preparation technology, polymer/clay nanocomposites as high barrier packaging materials, silver and other nanoparticles as potent antimicrobial agents in food packaging, and nanosensor and nanomaterials based on assays for the detection and identification of food relevant analytes (gases, vapors and food-borne pathogens) .

Keywords : Nanocomposites, Polymers, Food packaging

PENDAHULUAN

Pada beberapa tahun terakhir ini, permintaan konsumen terhadap produk pangan yang diolah dengan prinsip minimal (*minimally processed*), mudah disajikan dan/atau siap santap (*ready-to-eat*) dalam keadaan segar, serta adanya pengaruh globalisasi perdagangan pangan dan distribusi dari pengolahan yang terpusat merupakan salah satu tantangan utama

yang dihadapi oleh industri pangan untuk meningkatkan jaminan mutu dan keamanan pangan. Sebagai konsekuensinya, akhir-akhir ini banyak kegiatan penelitian dan pengembangan yang dilakukan secara ekstensif oleh industri pangan untuk mengembangkan teknik/teknologi pengolahan pangan secara *non-thermal* (tanpa proses pemanasan) seperti penggunaan

teknologi PEF (*Pulse Electric Field*), HHP (*Hydraulic High Pressure*), IR (*Infra Red*), UV (*Ultra Violet*) and US (*Ultra Sonic*) sebagai pengganti untuk pengolahan pangan secara thermal (menggunakan panas) agar diperoleh produk pangan yang masih segar dengan umur simpan produk yang lebih panjang (lama).

Namun, beberapa jenis teknologi pengolahan pangan *non-thermal* tersebut, meskipun kemungkinannya kecil dapat menyebabkan adanya kontaminasi pada pangan; teknologi tersebut juga relatif memerlukan energi yang intensif tinggi dan perlu menggunakan peralatan yang sangat mahal, sehingga implementasinya secara komersial masih terbatas. Oleh karena itu, perlu dicari pemecahannya dengan cara lain agar produk pangan yang dibutuhkan konsumen berdasarkan kriteria di atas dapat dipenuhi, tetapi juga dengan biaya yang kompetitif. Salah satu teknologi yang dapat membantu untuk tujuan tersebut adalah pengembangan penggunaan teknologi kemasan pangan untuk meminimisasi terjadinya susut produk pangan, sekaligus menjamin produk pangan tetap terjaga keamanan pangan dan mutunya.

Saat ini, dengan berkembangnya teknologi nano dengan membuat material/bahan menjadi berukuran atau berskala nano, maka penggunaan teknologi nano untuk pengembangan kemasan pangan yang dapat menjamin keamanan pangan dan mutu produk, menjadi menarik perhatian dan berpengaruh besar terhadap industri kemasan pangan. Sebagai contoh, adanya inovasi pada skala nano dan aplikasi teknologi nano pada senyawa polimer membuka peluang baru untuk perbaikan tidak hanya pada sifat-sifat polimer yang bersangkutan, tetapi juga terhadap biaya pembuatannya yang lebih efisien (Sorrentino *et al.* 2007). Bahkan inovasi teknologi nano telah dikembangkan dalam bentuk aplikasi untuk mendeteksi bakteri pathogen, pengemas/kemasan aktif, kemasan antimikroba dan penghambat formasi terbentuknya racun telah banyak dikembangkan implementasinya pada senyawa atau bahan komposit nano polimer (Emamifar *et al.* 2010; 2011; Brody *et al.* 2008).

Mengingat kemasan pangan penting untuk melindungi produk pangan dari pengaruh lingkungan yang dapat menyebabkan adanya kerusakan pada produk pangan seperti : panas, cahaya, uap air, oksigen, kotoran, partikel debu, emisi gas dan lain-lain; maka dalam tulisan ini akan dibahas tentang polimer nano-komposit dalam kemasan pangan dan teknologi pembuatannya serta potensi penerapan komposit nano polimer dalam kemasan pangan.

PEMBAHASAN

Polimer Nano-Komposit Dalam Kemasan Pangan Dan Teknologi Pembuatannya

Komposit nano oleh Azeredo *et al.* (2008) didefinisikan sebagai suatu material multi-fase yang berasal dari kombinasi dua komponen atau lebih, yaitu : pertama, suatu komponen matriks sebagai suatu fase kontinu dan kedua, fase dimensional nano sebagai fase tidak kontinu yang berukuran satu dimensi ukuran nano dengan diameternya kurang dari 100 nm. Beberapa jenis komposit telah dikembangkan dengan cara memperkuat senyawa komposit tersebut ke polimer untuk meningkatkan sifat ketahanannya terhadap panas, mekanis dan hambatan lainnya. Namun kebanyakan materi-materi komposit yang sudah diperkuat ini masih ada kelemahan pada kedua sisi antar muka komponen-komponen tersebut (Azeredo 2009). Sebagai hasilnya, bagi industri polimer termasuk industri kemasan pangan masih tetap perlu mengembangkan material lain yang lebih baik untuk kemasan pangan. Salah satu material terakhir yang dapat menjawab masalah di atas adalah pembuatan komposit polimer lalu dikembangkan menjadi komposit nano polimer (Duncan 2011).

Polimer nano-komposit adalah campuran antara senyawa polimer dengan bahan pengisi (*filler*) senyawa organik atau anorganik dalam bentuk geometri tertentu (Misalnya dalam bentuk serat/*fiber*, *flakes*, *spheres* dan *particulate*). Bila bahan pengisi (*filler*)nya ini mengandung partikel nano, maka akan menghasilkan suatu bahan matriks komposit nano polimerik (Alexandre dan Dubois 2000).

Menurut Luduena *et al.* (2007), dinyatakan bahwa polimer nano-komposit mempunyai keunggulan interaksinya yang lebih antara senyawa (bahan) polimer dengan bahan pengisinya daripada komposit konvensional. Hal ini disebabkan karena larutan dispersi yang didalamnya terdapat partikel nano yang seragam menyebabkan luas area antar muka matriks bahan pengisi menjadi luas dan besar, sehingga akan mengubah sifat mobilitas/pergerakan molekuler, tingkah laku yang lebih fleksibel serta sifat-sifat thermal dan mekanis materialnya.

Bahan pengisi atau *filler* yang digunakan dalam pembuatan matriks polimer nano-komposit dapat mencakup tanah liat (*clay*) dan platelet silikat nano, partikel silika (SiO_2) (Wu *et al.* 2002; Vladimirov *et al.* 2007), *nanotube carbon* (Zhoe *et al.* 2004; Chen *et al.* 2005; Zing *et al.* 2006; Kim *et al.* 2008; Prashantha *et al.* 2009), grafen atau *graphene*, kristal nano pati

(Chen *et al.* 2008; Kristo dan Biliaderis 2007); serat nano berbasis sellulosa (Azeredo *et al.* 2009; Azeredo *et al.* 2010; Dufresne *et al.* 2000; Podsiadlo *et al.* 2005 dan Oksman *et al.* 2006); partikel nano khitin dan khitosan (Lu *et al.* 2004; Srinpayo *et al.* 2005; De Moura *et al.* 2009) dan senyawa anorganik lainnya (Zhang and Rong 2003).

Bahan pengisi yang mempunyai nisbah atau *ratio* perbandingan yang tinggi, yaitu antara bahan pengisi yang mempunyai dimensi tinggi dengan bahan pengisi yang dimensinya paling rendah adalah merupakan sifat penting dari komposit nano polimer; karena bahan pengisi yang mempunyai aspek perbandingan lebih tinggi akan mempunyai area permukaan spesifik yang lebih tinggi pula, sehingga bahan tersebut menyediakan pengaruh penguatan yang lebih baik (Azizi-Samir *et al.* 2005; Dalmas *et al.* 2007). Disamping itu, pengaruh terhadap penguatan kembali partikel nano atau *nano-reinforcement* sendiri, suatu wilayah antar muka yang mobilitasnya turun di sekitar masing-masing bahan pengisi nano akan menghasilkan persekutuan jaringan antar muka pada komposit yang berperan penting dalam memperbaiki sifat-sifat komposit nano (Qiao dan Brinson 2009). Untuk kandungan bahan pengisi yang bersifat stabil, penurunan terhadap ukuran partikel akan meningkatkan jumlah partikel bahan pengisi, dan membawa mereka saling mendekat satu

dengan lainnya; sehingga lapisan antar muka yang berasal dari partikel-partikel berdekatan akan saling meliputi dan mengubah sifat *bulk* (kambanya) menjadi lebih signifikan (Jordan *et al.* 2005).

Ada tiga metode yang umum digunakan untuk membuat komposit nano polimer, yaitu cara pelarutan/pemecahan, teknik polimerisasi interlamellar atau polimerisasi *in situ*, dan pengolahan dengan cara pencairan atau peleburan (*melting processing*). Cara pelarutan/pemecahan dapat digunakan untuk membentuk bahan/material komposit nano saling tersusup dan terkelupas (*exfoliated*). Pada cara ini, komposit tanah liat (*clay*) dikembangkan dalam suatu pelarut. Kemudian ditambahkan larutan polimer dan molekul-molekul polimer akan memperluas area di antara lapisan-lapisan bahan pengisi. Pelarut yang didapat (*solvent*) diuapkan dengan cara evaporasi (Emamifar 2011).

Untuk cara kedua, yaitu teknik polimerisasi interlamellar atau polimerisasi secara alamiah (*in situ*), menggembangkan bahan pengisi dengan absorpsi dari larutan monomernya. Setelah bahan monomer tersebut dipenetrasi ke dalam di antara lapisan-lapisan silikat, maka polimerisasi akan diinisiasi oleh panas, radiasi atau penyatuan (inkorporasi) dari inisiator pemulanya.

Tabel 1. Teknologi proses pembuatan komposit nano polimer dan sistemnya (*)

Proses	Sistem	Prosedur
Pelarutan melalui proses penyisipan/interkalasi prapolimer atau monomer	Tanah liat (<i>clay</i>) dengan asam polilaktik, HDPE (<i>High Density Poly Ethilene</i>), PVA (<i>Poly Vynil Acide</i>)	- Digunakan untuk melapis materi yang diperkuat dalam polimer yang mengalami penyisipan (interkalasi) - Terutama untuk pelapisan silikat yang mengalami penyisipan/interkalasi dengan polimer/prapolimer dalam pelarutan - Menggunakan pelarut, dimana senyawa polimer/prapolimer (mono-mer) dapat larut dan lapisan silikat dapat menggelembung
Polimerisasi penyisipan secara alamiah (<i>in situ</i>)	Tanah liat (<i>clay</i>) montmorillorite dengan N6/ <i>Poly Chloro Lactic</i> /Epoksi	- Penyarungan lapisan silikat dalam cairan atau larutan monomer sehingga membentuk polimer di antara lembar penyisipan/interkalasi - Polimerisasi dilakukan dengan panas atau irradiasi, dengan adanya difusi dari iniator yang sesuai atau dengan suatu katalis tetap melalui proses pertukaran kation di dalam antar lapisan, sebelum dilakukan tahap penggelembungan
Penyisipan/interkalasi secara peleburan	Montmorillonate dengan poli stirene, poli propilen, poli vinil propelin, tanah liat (<i>clay</i>) <i>Poly Vinyl Phenyl Hidroksi</i> (PVPH)	- Penguatan dan pemanasan campuran polimer dan bahan pelapis yang digunakan di atas titik pelunakan dari polimer secara statis atau di bawah pemotongan; - Terjadi difusi ikatan polimer dari pelelehan polimer kamba ke dalam serambi/bilik di antara kelompok lapisan selama proses penguatan
Sintesis dalam Baki (<i>Template</i>)	Tanah liat (<i>clay</i>) Hektorit dengan <i>Poly Vinyl Phenyl Rubber</i> (PVPR), <i>Hectorite Poly Montmorillonate Clay</i> (HPMC)	- Pembentukan secara alamiah (<i>in situ</i>) struktur lapisan materi inorganik dalam larutan/air yang berisi polimer; - Polimer yang larut dalam air bertindak sebagai tempat penampung (baki) untuk pembentukan formasi lapisan-lapisan ; - Banyak digunakan untuk sintesis <i>Low Density Hektorit</i> komposit nano, tetapi masih sedikit digunakan untuk melapis silikat.

(*) Sumber : Camargo *et al.* (2009)

Tabel 2. Keuntungan dan keterbatasan penggunaan teknologi yang digunakan di atas dalam pembuatan komposit nano polimer (*)

Proses	Keuntungan	Keterbatasan
Pelarutan melalui proses penyisipan/interkalasi atau prapolimer (monomer)	<ul style="list-style-type: none"> - Sintesis komposit nano yang disipkan berdasarkan polimer dengan polarisasi rendah atau tanpa polarisasi sama sekali; - Penyisipan larutan dispersi yang homogen dari bahan pengisi 	Di dalam industri diperlukan pelarut dalam jumlah yang besar atau banyak
Polimerisasi penyisipan secara alamiah (<i>in situ</i>)	Prosedurnya mudah berdasarkan dispersi dari bahan pengisi dalam prekursor polimer	<ul style="list-style-type: none"> - Sulit mengendalikan proses polimerisasi intra-serambi atau antar bilik ; - Penggunaan terbatas
Penyisipan dengan cara peleburan	<ul style="list-style-type: none"> - Tidak berbahaya terhadap lingkungan ; - Penggunaan polimer tidak sesuai untuk cara lain ; - Cocok/sesuai untuk proses industri polimer 	Terbatas penggunaannya terhadap senyawa poli-olefin ; yang merepresentasikan penggunaan terbesar dari polimer
Sintesis dalam Baki (<i>Template</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - Skala produksi besar - Prosedur mudah 	<ul style="list-style-type: none"> - Keterbatasan dalam penggunaannya, berdasarkan polimer yang mudah larut dalam air; - Dapat terkontaminasi oleh produk sampingan lain

(*) Sumber : Camargo *et al.* (2009)

Metode/cara peleburan atau cara ketiga merupakan cara yang biasa (umum) dipakai sebagai akibat karena kurangnya bahan pelarut (*solvent*). Dalam hal ini, pada cara peleburan, bahan pengisi komposit nano direaksikan atau disatukan dengan polimer yang sudah dilebur, lalu dibentuk ke dalam material akhir (Brody *et al.* 2008).

Informasi secara lengkap dan ringkas tentang metode/cara dan teknologi pembuatan sistem polimer berdasarkan komposit nano disajikan pada Tabel 1; sedangkan keuntungan dan keterbatasan dalam pembuatan senyawa komposit nano polimer menggunakan teknologi atau cara di atas disajikan pada Tabel 2.

Potensi Penerapan Polimer Nano-Komposit Dalam Kemasan Pangan

Potensi penerapan polimer nano-komposit dalam kemasan pangan sebenarnya cukup luas, namun secara garis besar pada prinsipnya mencakup 4 (empat) hal sebagai berikut : (1) Aplikasi komposit nano polimer tanah liat, (2) Aplikasi polimer matriks nano-komposit, (3) Aplikasi polimere nano-komposit sebagai bahan antimikroba dan (4) Aplikasi polimer nano-komposit sebagai alat sensor dan pendeteksi gas pada kerusakan pangan.

Aplikasi Polimer Nano-Komposit Tanah liat

Aplikasi polimer nano-komposit-tanah liat untuk kemasan pangan pertama kali diilhami hasil temuan dan teori yang dikembangkan oleh Nielsen (1967) tentang sistem permeabilitas pada bahan komposit nano tanah liat-polimer yang menunjukkan dapat mencapai kurang dari 1 persen; kemudian diperkuat oleh hasil temuan penelitian Adame dan Beall (2009) yang

menyatakan bahwa biostruktur polimer yang digabung/dipadu dengan tanah liat nano dapat mengurangi/meminimisasi atau pembatasan gas atau uap pada lapisan tipis biopolimer. Selanjutnya, banyak hasil penelitian lain melaporkan pula bahwa tanah liat nano efektif dalam mengurangi gas oksigen untuk masuk ke dalam kemasan (Koh *et al.* 2008; Lotti *et al.* 2008) dan permeabilitas uap air (Jawahar dan Balasubramanian 2006; Lotti *et al.* 2008). Polimer nano-komposit tanah liat dilaporkan pula dapat memperbaiki sifat kekuatan mekanis biopolimer (Cyras *et al.* 2008), membuat komposit nano tanah liat-polimer tersebut menjadi lebih memungkinkan dapat dikerjakan dengan mudah (Weiss *et al.* 2006). Manfaat lain dari polimer nano komposit tanah liat dalam kemasan pangan adalah terhadap kinerja berbagai jenis polimer yang lebih baik karena adanya partikel nano tanah liat, termasuk meningkatnya transisi gelas/*glass transition* (Peterson dan Oksman, 2006/ serta suhu degradasi thermal polimer (Bertini *et al.* 2006).

Karena bahan pengemas dari polimer nano-komposit tanah liat biasanya relatif tidak mahal untuk diproduksi dalam skala industri; maka telah terdapat sejumlah perusahaan industri kemasan yang memproduksi material/bahan tersebut secara komersial.

Beberapa perusahaan industri tersebut adalah Nanocor yang menghasilkan beragam jenis polimer nano-komposit tanah liat dalam bentuk pelet; dan terdapat beberapa produk yang telah bermerk seperti Aegis (Honeywell Polymers), Durethan (Lanxess Deutschlands), Imperm (Color Matrix Corp.), Tuff (Nylon Corporation of America) dan Nano-seal (Nano Park Inc.) (Duncan 2011). Bahkan perusahaan

industri *Nanocor Inc.* dan perusahaan industri *Southern Clay Products, Inc.* melakukan kerjasama dalam memproduksi bahan kemasan plastik dari bahan polimer nano-komposit dicampur tanah liat jenis montmorillonite sehingga menghasilkan kemasan plastik polimer yang lebih ringan, lebih kuat, lebih tahan panas serta mampu memperbaiki dan meningkatkan hambatan terhadap gas, uap air dan senyawa volatil yang mudah menguap (Moraru *et al.* 2003).

Pada umumnya secara komersial produk-produk polimer nano-komposit tanah liat saat ini diperdagangkan untuk tujuan penerapan khusus; termasuk di dalamnya pada beberapa industri makanan dan minuman. Kemasan polimer nano-komposit tanah liat misalnya menjadi populer/terkenal untuk digunakan pada industri manufaktur minuman bir, seperti pada perusahaan minuman bir *Miller Brewing Company* (Lagaron dan Lopez-Rubio 2010), yang dimanfaatkan sebagai bahan dalam pembuatan botol plastik dengan sifat mempunyai hambatan tinggi terhadap transmisi gas oksigen dan karbon dioksida.

Berbagai jenis/tipe polimer nano-komposit tanah liat telah dikembangkan untuk memenuhi persyaratan aplikasi khusus. Sebagai contoh saat ini beberapa polimer nano-komposit tanah liat (poli-laktida) telah dapat diperoleh secara komersial (Alexandre dan Dubois 2000) dan diaplikasikan sebagai ablatif (*ablatives*) serta sebagai komposit yang mudah didegradasi (Ray *et al.* 2003; Ray dan Okamoto 2003; Mohanty *et al.* 2003). Hal ini mencakup *Nylon-6* (misal : Durethan LDPU/*Low Density Poly-Urythane*) yang diproduksi oleh *Bayern Food Package* dan polipropilen untuk kemasan pangan. Polimer nano-komposit tanah liat yang sudah diproduksi secara komersial dan target masing-masing pasar disajikan pada Tabel 3.

Perusahaan industri *Nanocor Inc.* dan *Mitsubitshi Chemical* di New York berhasil mengembangkan suatu produk kemasan dengan merk *Imperm*, yaitu suatu produk komposit nano-polimer nilon MXD 6 yang dapat memperbaiki dan meningkatkan kemampuan yang lebih baik terhadap sifat hambatan penahan gas, uap air dan senyawa volatil yang digunakan pada kemasan lapisan tipis dan botol plastik dari PET/Poliethilen tetraklorida (Brody 2006; 2007). Kemasan dari bahan/material polimer nano-komposit tanah liat ternyata juga mampu digunakan sebagai bahan pelapis untuk menghambat gas oksigen dalam proses ekstrusi pembuatan botol plastik di industri manufaktur untuk produk jus dari buah-buahan, produk susu dan hasil olahannya, bir dan minuman berkarbonat. Bahkan dapat digunakan pula sebagai suatu lapisan komposit nano tanah liat-polimer dalam lapisan berganda tipis kemasan

botol plastik untuk memperkuat dan memperpanjang umur simpan/daya simpan (*shelf life*) berbagai produk olahan pangan seperti: produk olahan daging, keju, konfeksioneri, sereal dan produk siap saji yang dikemas plastik khusus untuk proses pemanasan (Brody 2007; Moraru *et al.* 2003).

Aplikasi Matriks Polimer Nano-Komposit

Aplikasi matriks polimer nano-komposit untuk kemasan pangan dimulai sejak serat selulosa diketahui sebagai senyawa polimer alami yang tinggi kekuatannya. Disamping itu, selulosa mempunyai keunggulan, yaitu : murah atau kompetitif, mudah diperoleh, ramah lingkungan dan menggunakan energi yang rendah dalam proses pabrikasinya (Podsiadlo *et al.* 2005). Proses dan teknologi pembuatan komposit nano matriks polimer sendiri pada prinsipnya berdasarkan 2 jenis penguatan kembali nano (*nano-reinforcements*), yakni serat selulosa-mikrofibril dan serat rambut atau *whiskers* (Azizi-Samir *et al.* 2005). Hal ini disebabkan karena penguatan kembali nano serat selulosa dilaporkan telah dapat menghasilkan pengaruh yang sangat besar terhadap perbaikan sifat modulus matriks polimer (Bhatnagar dan Sain 2005; Wu *et al.* 2007). Bahkan serat selulosa sangat efektif untuk memperbaiki sifat modulus dan kekuatan polimer, khususnya pada suhu di atas suhu transisi gelas dari matriks polimer yang bersangkutan (Dufresne *et al.* 2000).

Dalam hal ini, ikatan senyawa selulosa yang berasal dari tanaman atau hewan disintesa membentuk mikrofibril atau serat nano, yang dibundel dalam suatu molekul yang diperpanjang dan distabilisasi melalui ikatan hidrogen (Azizi-Samir *et al.* 2005; Wang dan Sain 2007). Mikrofibril mempunyai diameter berukuran nano (2 nm sampai 20 nm; tergantung asal bahan selulosa) dan panjang dalam rentang mikrometer (Oksman *et al.* 2006).

Setiap mikrofibril dibentuk oleh agregasi elemen-elemen fibril sehingga membentuk struktur dalam bentuk kristalin dan amorf. Bagian kristal ini dapat diisolasi dengan beberapa perlakuan menghasilkan serat rambut halus (*whiskers*) yang dikenal dengan nama **nanorods** atau balok mikrokristal selulosa (Azizi-Samir *et al.* 2004, Dujardin *et al.* 2003) dengan rentang panjang dari 500 nm hingga 1 μ m sampai 2 μ m dan diameter 8 nm sampai 20 nm atau kurang (Lima dan Barsoli 2004) sehingga menghasilkan aspek perbandingan (*ratio*) yang tinggi. Namun serat rambut halus selulosa hingga saat ini belum dapat dibuat secara komersial, kecuali serat selulosa mikrokristalin (SMK) yang sudah dapat dibuat secara komersial.

Tabel 3. Polimer nano-komposit tanah liat komersial dan target pasar yang dituju (*)

Pemasok dan Nama dagang (merk)	Matriks resin	Bahan pengisi nano	Target pasar yang dituju
Bayer AG (Durethan LDPU/Low Density Poly Urethane)	Nylon 6	Tanah liat organik (<i>Organoclay</i>)	Untuk Hambatan pada lapisan tipis
Clariant	PP (Poli propilen)	Tanah liat organik (<i>Organoclay</i>)	Untuk Kemasan
Honey Well	Nylon-6 Barrier nylon	Tanah liat organik (<i>Organoclay</i>)	- Manfaat ganda (multipurpose) - Botol dan lapisan tipis
Nanocor (Imperm)	Nylon 6,12	Tanah liat organik (<i>Organoclay</i>)	Manfaat ganda

(*) Sumber : Camargo *et al.* (2009)

Dalam hal ini, selulosa mikrokristalin dibentuk dari partikel-partikel selulosa yang sudah terhidrolisis dan berisi mikrokristalin dalam jumlah yang banyak bersama-sama area tempat amorf-nya (Peterson dan Oksman 2006 a).

Proses untuk mendapatkan selulosa mikrokristalin ini dilakukan dengan cara menghilangkan pada bagian area/daerah amorf berdasarkan perusakan oleh asam sehingga meninggalkan area kristalin yang kurang mudah diakses dalam bentuk kristal-kristal murni dengan ukuran panjang 200 nm sampai 400 nm dan mempunyai ukuran nilai aspek perbandingan 10 serta derajat polimerisasi kurang lebih 140 – 400; tergantung pada sumber asal selulosa dan prosedur perlakuannya (Wu *et al.* 2007).

Potensi penerapan matriks polimer nano-komposit yang cukup menarik adalah dalam pengembangan kemasan plastik berbasis pati untuk produk pangan yang mudah didegradasi secara alamiah. Namun, sifat kerapuhan pati memerlukan penggunaan bahan *plasticisers* seperti senyawa polimer polioliol yang dapat memperbaiki sifat fleksibilitas pati (Azeredo 2009). Menurut Lima dan Borsali (2004), penambahan serat rambut halus polimer dalam sistem pati dapat memperkuat sifat-sifat termomekanis, mengurangi sensitivitas terhadap uap air dan menjaga sifat kemampuan biodegradasinya. Perbaikan sifat komposit nano matriks polimer untuk kemasan pangan dengan cara/teknologi penguatan kembali (*reinforcement*) serat nano selulosa telah dilakukan pula oleh Svagan *et al.* (2009). Dengan adanya serat-serat kristalin dalam komposit nano matriks polimer dapat meningkatkan sifat kemampuan turtositas (*turtosity*) dalam bahan sehingga berdampak pada lebih lambatnya proses diffusi dan akhirnya lebih menurunkan sifat permeabilitasnya (Sanchez-Garcia *et al.* 2008).

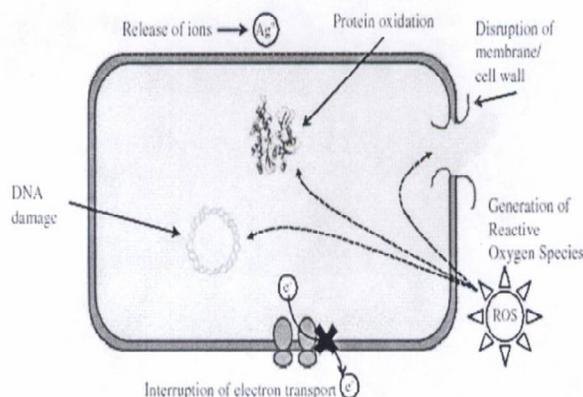
Aplikasi Polimer Nano-Komposit Sebagai Bahan Antimikroba

Potensi penerapan polimer nano-komposit sebagai bahan antimikroba dalam kemasan

pangan menarik untuk dikembangkan sejak bahan berukuran nano diketahui mempunyai nisbah/ *ratio* perbandingan permukaan terhadap isi yang lebih tinggi dibandingkan dengan bahan tersebut pada skala usuran mikro. Bahan/material komposit nano secara umum diketahui telah digunakan sebagai lapisan tipis antimikroba pada kemasan pangan berdasarkan penggunaan partikel perak (Ag) yang telah diketahui dengan baik sebagai bahan beracun yang kuat pada berbagai jenis mikroorganisme (Liau *et al.* 1997), dengan keunggulan mempunyai stabilitas pada suhu tinggi dan sifat volatilitasnya yang rendah (Kumar dan Munstedt 2005). Perak atau Argentum (Ag) juga telah lama digunakan sebagai bahan antimikroba pada penyimpanan produk makanan dan minuman (Duncan 2011).

Mekanisme polimer nano-komposit sebagai bahan antimikroba dalam lapisan tipis untuk kemasan pangan berdasarkan penggunaan partikel nano perak (Ag) digambarkan dalam beberapa keterangan mekanisme yang berbeda sebagai berikut : (1) Adanya adhesi pada permukaan sel, dan terjadinya perusakan/ degradasi dari lipopolisakarida sehingga membentuk formasi "pits" didalam membran, lalu meningkatkan sifat permeabilitas yang lebih besar (Sandi dan Salopek-Sandi 2004), (2) Adanya penetrasi ke dalam sel bakteri lalu merusak DNA bakteri (Li *et al.* 2008), (3) Melepaskan partikel ion Ag+ antimikroba sebagai akibat terputusnya/ terlepasnya dari partikel-partikel nano perak atau Ag (Morones *et al.* 2005).

Mekanisme berikutnya adalah konsisten dengan pendapat/temuan Kumar dan Munstedt (2005) yang dinyatakan bahwa partikel ion Ag+ yang sudah terlepas dari partikel nano perak dapat bereaksi dengan gugus/kelompok thiol dalam senyawa protein, sehingga menyebabkan bakteri menjadi terinaktivasi, mengalami kondensasi molekul DNA dan kehilangan kemampuan untuk bereplikasi (Emamifar *et al.* 2010). Beberapa mekanisme aktifitas antimikroba dari bahan komposit nano dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Beberapa mekanisme aktifitas antimikroba yang digunakan oleh bahan komposit nano (Sumber: Emamifar, 2010)

Meskipun ada perbedaan pendapat atau pemikiran tentang mekanisme aktifitas antimikroba dari bahan nano-komposit pada Gambar 1 tersebut; tetapi secara kuantitatif toksisitas partikel nano perak terhadap berbagai jenis bakteri dari hasil penelitian ke penelitian lain yang dilakukan, ternyata diketahui bahwa aktifitas antimikroba tersebut tergantung pada beberapa faktor.

Misalnya, daya racun atau toksisitas partikel nano perak (Ag) meningkat secara signifikan bila diameter partikel nano-nya menurun (Morones *et al.* 2005) karena partikel nano yang berukuran lebih kecil mempunyai area permukaan yang relatif lebih besar untuk melepaskan ion Ag⁺ dan mempunyai efisiensi pengikatan protein yang lebih tinggi dan melewati melalui pori-pori dalam membran bakteri yang lebih mudah (Duncan 2011). Bentuk partikel nano berpengaruh penting terhadap aktifitas antimikroba; misalnya partikel nano perak (Ag) dalam bentuk triangular mempunyai sifat bakterisidal yang lebih baik dari pada bentuk bola (*spherical*) atau bentuk batang/balok untuk melawan bakteri *Escherichia coli*. Selain itu, hal ini berhubungan pula dengan variasi persentase keberadaan masing-masing bentuk partikel nano yang dimiliki (Morones *et al.* 2005). Fenomena ini diduga terjadi karena adanya permukaan yang luas sehingga mempunyai efisiensi pengikatan terhadap gugus sulfur dari komponen selular, beban permukaan partikel nano perak, kelarutan, dan derajat aglomerasi (Sondi dan Salopek-Sondi 2004), penutupan bagian permukaan atau *surface coating* (Kvitek *et al.* 2008), serta mempengaruhi juga terhadap sifat-sifat antimikroba dan sinergisitas partikel nano perak dengan keberadaan senyawa kimia yang ada (misalnya senyawa ampicilin) untuk memperkuat pengaruh bakterisidal.

Bahan polimer nano-komposit perak sebagai bahan antimikroba untuk kemasan pangan belum banyak diproduksi secara komersial, namun bahan tersebut telah dibuat dan dihasilkan oleh beberapa peneliti, dan efektifitas antimikrobanya telah dilaporkan. Sebagai contoh Damm *et al.* (2008) membuat bahan kemasan pangan dari komposit nano polimer untuk menguji keefektifan sebagai bahan antimikroba dengan cara membandingkan antara polimer nano-komposit poliamida 6/perak nano dengan bentuk mikro-kompositnya. Hasilnya menunjukkan bahwa polimer nano-komposit dengan kandungan perak yang rendah lebih baik dalam meningkatkan efektifitasnya untuk melawan bakteri *E. coli* dari pada bentuk mikro-komposit dengan kandungan partikel perak yang lebih tinggi.

Lebih lanjut Damm *et al.* (2007) melaporkan bahwa kemasan pangan dari bahan komposit nano polimer seperti poliamida 6 yang diisi dengan 2% (bobot/bobot) partikel nano perak, efektif melawan bakteri *E. coli*, meskipun setelah dibenamkan/direndam dalam air selama 100 hari. Bahkan menurut Hu dan Fu (2003) dinyatakan bahwa partikel nano perak (Ag) dapat mengabsorpsi dan menguraikan gas etilen sehingga berkontribusi memberikan pengaruh dalam memperpanjang masa simpan buah dan sayuran. Li *et al.* (2009) juga melaporkan penerapan komposit nano polimer lapisan tipis untuk kemasan pangan jenis poli-etilen (PE) dengan partikel nano perak yang dapat memperlambat proses pematangan (*senescence*) buah Jujube di China. Selain itu, penerapan komposit nano polimer untuk kemasan pangan sebagai bahan antimikroba dengan cara pelapisan (*coating*) yang mengandung partikel nano perak, ternyata juga efektif untuk menurunkan pertumbuhan atau

perkembangbiakan mikroba serta meningkatkan daya simpan asparagus.

Potensi penerapan komposit nano polimer perak (Ag) sebagai bahan antimikroba dalam studi yang sejenis menunjukkan bahwa asparagus segar yang dilapis dengan lapisan tipis partikel nano perak-komposit nano polivinil piroidon mempunyai masa simpan yang lebih lama hingga 25 hari bila disimpan pada suhu 2°C. Disamping itu, asparagus tersebut tidak mengalami terjadinya susut bobot, lebih berwarna hijau dan tekstur yang lebih empuk serta mempunyai kandungan pertumbuhan mikroorganisme (bakteri psikotropik, jamur dan khamir/yeast) yang rendah selama periode waktu penyimpanan.

Partikel nano lain selain partikel nano perak yang dapat berfungsi sebagai antimikroba dalam bahan komposit nano polimer adalah partikel nano Titanium dioksida (TiO₂). Titanium dioksida sendiri dikenal sebagai senyawa yang tidak beracun bagi manusia dan lembaga FDA (*Food and Drug Administration*) di Amerika Serikat telah menyetujui penggunaan dan pemanfaatannya dalam bahan pangan, obat-obatan, kosmetik dan diijinkan sebagai bahan yang diperbolehkan kontak langsung dengan bahan pangan serta diketahui mempunyai pengaruh sebagai bakterisidal dan fungisidal. Pengaruh bakterisidal dan fungisidal dari Titanium dioksida (TiO₂) adalah pada bakteri *E. coli*, *Salmonella choleraensis*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Listeria monocytogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* dan *Penicillium expansum* (Emamifar 2008).

Dalam kemasan pangan, partikel nano Titanium dioksida digunakan sebagai disinfeksi fotokatalistik untuk pelapisan permukaan plastik polimer telah diteliti oleh Fujishima *et al.* (2000). Proses fotokatalitik Titanium dioksida (TiO₂) ternyata dapat meningkatkan peroksidasi senyawa fosfolipid tidak jenuh ganda pada sel membran mikroba dan dapat digunakan untuk menonaktifkan beberapa jenis bakteri patogen yang bisa mengkontaminasi pada pangan (Kim *et al.* 2005; Robertson *et al.* 2005). Hasil penelitian dan pengembangan yang dilakukan oleh Chawengkijwanich dan Hayata (2008) dalam mengembangkan penggunaan bubuk Titanium dioksida untuk tujuan pelapisan pada bahan pengemas lapisan tipis (plastik) menunjukkan bahwa kemasan lapisan tipis atau plastik tersebut mampu mereduksi/mengurangi terjadinya kontaminasi *E. coli* pada permukaan pangan bentuk padat dan dapat digunakan untuk mengurangi risiko pertumbuhan mikroba pada produk segar hasil pertanian yang baru dipetik.

Aplikasi Polimer Nano-Komposit Sebagai Alat Sensor dan Pendeteksi Gas pada Kerusakan Pangan

Penggunaan polimer nano-komposit sebagai alat sensor dalam kemasan pangan diketahui setelah partikel-partikel nano dari berbagai hasil penelitian menunjukkan dapat bersifat reaktif dalam bahan kemasan yang dikenal dengan sensor nanonya dan sanggup merespon terhadap perubahan lingkungannya, misalnya : suhu dan kelembaban di dalam ruang penyimpanan, tingkat paparan gas oksigen, tingkat kerusakan/degradasi produk dan kontaminasi mikroba (Bouwmeester *et al.* 2009). Sebagai contoh pengintegrasian matriks komposit nano polimer dalam kemasan pangan sebagai alat sensor yang dapat mendeteksi senyawa-senyawa kimia, bakteri patogen dan toksin/racun dalam bahan pangan sehingga bermanfaat untuk membantu penetapan umur simpan produk pangan yang lebih akurat dan menyediakan informasi status kondisi kesegaran pangan yang lebih realistik (Liao *et al.* 2005).

Menurut Hongda Chen dari USDA (*United States Department of Agriculture*) di Washington, DC yang dikutip oleh Nachay (2007) dinyatakan bahwa sensor berdasarkan nano dalam kemasan pangan berfungsi untuk mendeteksi adanya bakteri patogen, bakteri perusak pangan, kontaminan kimia, produk/bahan pangan rusak serta untuk melacak asal komposisi (ingredien) atau produk melalui rantai pengolahan pangan telah dikembangkan dan telah dikomersialisasikan aplikasinya. Bahkan peneliti dari *Georgia Tech Packaging Research Centre* di Atlanta-USA menyatakan bahwa alat sensor berdasarkan nano dalam kemasan pangan mempunyai beberapa keunggulan, misalnya dalam hal kecepatan dan tingginya masukan selama proses deteksi, mudahnya penggunaan dan biaya yang kompetitif, berkurangnya energi/tenaga yang diperlukan dan mudah didaur ulang serta tidak memerlukan molekul-molekul *exogenous* ataupun label (Nachy 2007).

Karena fungsinya sebagai alat sensor dan pendeteksi gas pada kerusakan pangan, maka kemasan pangan dengan matriks komposit nano polimer tersebut sering disebut sebagai "Kemasan pangan cerdas komposit nano" atau "*nanocomposites smart food packaging*". Kemasan pangan cerdas komposit nano ini didefinisikan sebagai suatu sistem yang dapat merasakan beberapa sifat kepemilikan dari pangan yang dikemas dan menggunakan beberapa mekanisme untuk mendaftar dan mengirimkan informasi tentang status kondisi mutu dan keamanan produk pangan yang dikemas terkini (Azeredo *et al.* 2010).

Beberapa contoh kemasan pangan cerdas dari komposit nano polimer yang berfungsi sebagai alat sensor dan pendeteksi gas pada kerusakan pangan, misalnya *time-temperature integrators* (TTI) dan pendeteksi gas yang dihasilkan dari bahan pangan yang mudah rusak.

Lebih lanjut Azeredo *et al.* (2010) menyatakan bahwa *Time-Temperature Indicators* atau *Integrators* (TTI) ini didisain untuk memonitor, mencatat dan menterjemahkan apakah suatu produk pangan tertentu diketahui aman untuk dikonsumsi, berdasarkan sejarah/riwayat suhu yang dimilikinya. Dalam hal ini, khususnya bila bahan pangan disimpan pada kondisi di luar kondisi optimal yang ditetapkan. Misalnya bila ada produk pangan yang harus disimpan pada kondisi beku tetapi tidak disimpan pada suhu yang sesuai; maka indikator *time-temperature*-nya akan muncul karena produk pangan tersebut disimpan pada ruangan yang tidak sesuai dengan kondisi suhu optimal yang dibutuhkan dan waktu paparannya. Hal ini ditandai dan dikomunikasikan ke konsumen dalam bentuk perkembangan perubahan warna yang dimilikinya. Contohnya kemasan pangan merk Timestrip mengembangkan sistem kemasan pangan untuk produk pangan yang harus disimpan di tempat yang dingin (*chilled foods*) berdasarkan kerja partikel nano emas (Au), yang akan menunjukkan warna merah pada indikatornya bila disimpan di atas suhu beku; sebaliknya pada kondisi beku akan berakibat terjadinya ketidakbalikan aglomerasi partikel nano emas sehingga akan kehilangan warna merahnya (Robinson dan Morrison 2010).

Contoh aplikasi matriks komposit nano polimer dalam "kemasan pangan cerdas komposit nano", yang berfungsi sebagai alat pendeteksi gas yang dihasilkan dari bahan pangan rusak adalah pengembangan alat sensor komposit nano polimer yang berisi karbon hitam dan senyawa polianilin yang dikembangkan oleh Arshak *et al.* (2007) guna mendeteksi dan mengidentifikasi bakteri patogen yang menghasilkan gas spesifik dan akan merespon polanya untuk masing-masing jenis mikroorganisme yang berbeda. Hasilnya, alat sensor yang dibuat dan dikembangkan oleh Arshak *et al.* (2007) tersebut menunjukkan mampu mengidentifikasi bakteri patogen *Bacillus cereus*, *Vibrio parahaemolyticus* dan *Salmonella sp* berdasarkan pola tanggapan spesifik yang dihasilkan.

Kraft Food sebuah perusahaan Korporasi Multi Nasional pangan di Amerika Serikat bekerja sama dengan para peneliti di Rutgers University, New Jersey telah mengembangkan alat sensor sensitif pendeteksi gas yang diberi nama "electronic tongue" untuk disatukan dan diintegrasikan dalam kemasan pangan. Alat ini

berisi suatu alat pengurai dari sensor nano yang sangat sensitif sekali terhadap gas yang dilepaskan oleh mikroorganisme perusak pangan, sehingga menghasilkan adanya perubahan warna yang mengidentifikasi bahwa produk pangan tersebut telah rusak atau membusuk (Joseph dan Morrison 2006).

Pengembangan kemasan pangan khususnya sebagai "kemasan cerdas komposit nano" pada kemasan vakum dan kemasan berisi gas Nitrogen telah dilakukan pula berdasarkan kerja sensor gas O₂ yang bersifat *irreversible* guna menjamin tidak adanya gas oksigen dalam sistem kemasan pangan yang bebas oksigen. Sebagai contoh Lee *et al.* (2005) telah mengembangkan suatu alat pengukur warna *Colorimetric* yang diperkuat dengan sinar UV (*Ultra Violet*) untuk mendeteksi adanya gas oksigen (O₂) menggunakan partikel nano Titanium dioksida guna memfotosintesis dan mereduksi indikator *Methylene Blue* (MB) dengan tri-ethanolamin dalam media enkapsulasi polimer menggunakan lampu sinar UV A. Dalam kondisi terkena irradiasi sinar UV, maka sensor akan menunjukkan warna putih dan tetap tak berwarna hingga terpapar oleh adanya gas oksigen; dibandingkan dengan warna biru aslinya yang masih tetap dalam kondisi memulihkan, jadi warna pada kemasan tipis menunjukkan akan tidak berwarna atau berwarna putih jika tidak terkena paparan oksigen, sebaliknya bila terkena paparan gas oksigen akan berwarna biru.

Contoh kemasan cerdas polimer nano-komposit lainnya untuk menyensor gas oksigen (O₂) guna menjamin tidak adanya oksigen dalam sistem kemasan pangan yang bebas oksigen, telah dibuat dan dikembangkan oleh Mills dan Hazafy (2009). Mereka menggunakan dan memanfaatkan kristal nano SnO₂ sebagai fotosintesis dalam sebuah indikator O₂ yang terdiri dari donor elektron yang dikorbankan (gliserol), pewarna redoks *Methylene Blue* dan mengenkapsulasi dengan polimer hidroksi-zyethyl sellulosa. Adanya paparan ke sinar UV B mengakibatkan adanya aktivasi (*photobleaching*) dari indikator dan terjadi foto reduksi dari pewarna *Methylene Blue* oleh partikel-partikel nano SnO₂.

KESIMPULAN

Penerapan teknologi nano melalui pengembangan dan aplikasi polimer nano-komposit dalam kemasan pangan telah menunjukkan potensi yang besar untuk memberikan arah perubahan penting pada sektor kemasan. Komposit nano mampu memberikan harapan pengembangan penggunaan polimer lapisan tipis/plastik yang bersifat mudah diurai (*biodegradable*), sejak ditemukan adanya teknologi proses penguatan

kembali nano yang bisa memperbaiki semua kinerja pada biopolimer, sehingga menjadikannya bersifat lebih kompetitif dibandingkan dengan polimer sintesis, dapat memperkuat sifat mekanis polimer, sifat thermal dan hambatan terhadap gas.

Beberapa jenis partikel nano yang dipadukan dan dintegrasikan dalam matriks polimer nano-komposit dapat dimanfaatkan sebagai penyedia bahan aktif dan/atau sebagai bahan yang memiliki sifat "cerdas" atau "smart" dalam susunan materi kemasan pangan, seperti : sebagai bahan kemasan antimikroba, perintang/penghambat masuknya gas oksigen ke dalam kemasan pangan, sebagai alat sensor terhadap keberadaan gas O₂ dan sebagai pendeteksi gas serta sebagai indikator adanya kerusakan pangan akibat terpaparnya gas oksigen. Namun, hingga kini masih menyisakan persoalan/permasalahan penting yang perlu diperhatikan dan dikaji dalam penerapan teknologi nano khususnya pada penerapan polimer nano-komposit untuk kemasan pangan, yaitu masalah keamanannya.

Di satu sisi, sifat-sifat dan keamanan materi/bahan dalam bentuk kamba (*bulk*) telah diketahui dengan baik dan jelas, di sisi lain, bahan/material berukuran nano kadang-kadang dapat memunculkan sifat-sifat yang berbeda dengan sifat bahan dalam bentuk skala makronya sehingga menimbulkan kekuatiran bahwa bahan dalam bentuk berukuran nano tersebut akan mudah/bebas bergerak dalam tubuh; sedangkan bahan dalam ukuran nano mempunyai permukaan yang lebih luas dapat meningkatkan sifat reaktifitas bahan tersebut meskipun mereka dalam bentuk kumpulan agregat yang besar pada kondisi umumnya. Disamping itu, masih terbatasnya data ilmiah yang diperlukan tentang informasi migrasi struktur nano dari bahan kemasan ke dalam bahan pangan. Oleh karena itu, penelitian yang lebih mendalam dan rinci untuk mengevaluasi potensi toksisitas produk teknologi nano seperti halnya keamanan lingkungan penggunaannya masih diperlukan.

DAFTAR PUSTAKA

Adame, D. and G.W. Beall. 2009. Direct Measurement Of The Constrained Polymer Region In Polyamide/Clay Nanocomposites And The Implications For Gas Diffusion. *Applied Clay Science* 42: 54 –552.

Alexandre, M. and P. Dubois. 2000. Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties And Uses Of A New Class Materials. *Materials Science and Engineering* 28(1): 1-63.

Arshak, K., C. Adley, E. Moore, C. Cunniffe, M. Champion, and J. Harris. 2007.

Characterization Of Polymer Nanocomposite Sensors For Quantification Of Bacterial Cultures. *Sensors and Actuators B* 126: 226–231.

Azizi-Samir, MAS; Alloin, F., Sanchez, JY and Dufresne, A. 2004. Cellulose Nanocrystals Reinforced Polyoxyethylene. *Polymer* 45: 4149–4157.

Azizi-Samir, M.A.S., F. Alloin, and A. Dufresne. 2005. Review Of Recent Research Into Cellulosic Whiskers, Their Properties And Their Application In Nanocomposite Field. *Biomacromolecules* 6: 612 – 626.

Bertini, F., M.Canetti, G.Audisio, G.Costa, and L.Falqui.2006. Characterization And Thermal Degradation Of Polypropylene-Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 91: 600 – 605.

Bhatnagar, A. and M.Sain. 2005. Processing Of Cellulose Nano-Fiber-Reinforced Composites. *J. of reinforced plastics and composites* 24 (12) : 1259 – 1268.

Bin, Y.; M. Mine, A.Koganemaru, X. Jiang and M.Matsuo. 2006. Morphology And Mechanical And Electrical Properties Of Oriented PVA-VGCF And PVA-MWPA Composites. *Polymers* 47: 1308–1317.

Bouwmeester, H., S.Dekkers, M.Y.Noordam, W.I. Hagens, A.S.Bulder and C.De Heer. 2009. Review Of Health Safety Aspects Of Nanotechnologies In Food Production. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53 (1) : 52 – 62.

Brody, AL. (2006). "Nano and food packaging technologies convergen". *Food Technology* 60 (3) : 92 – 94.

Brody, AL. 2007. Nanocomposites Technology In Food Packaging. *Food Technology* 61(10) : 80–85.

Brody, AL., B.Bugusu, J.H. Han, C.K.Sand, and T.H. Mc.Hugh, TH. 2008. Innovative food packaging solutions. *Journal of Food Science* 73(8): 107–116.

Camargo, P.H.C, K.G.Satyanarayana, and F.Wypych. 2009. Nanocomposites : Synthesis, Structure, Properties And New Application Opportunities. *Material Research* 12 (1) : 1 – 39.

Chawengkijwarich, C. and Y.Hayata. 2008. Development Of TiO₂ Powder-Coated Food Packaging Film And Its Ability To Inactivate Escherichia Coli In Vitro And In Actual Tests. *International Journal of Food Microbiology* 123(3) : 288 – 292.

Cher, Y., X.Cao, P.R.Chang, and M.A.Huneault. 2008. Comparative Study On The Films Of Polyvinyl Alcohol/Pea Starch

- Nanocrystals And Polyvinyl Alcohol/Native Pea Starch. *Carbohydrate Polymers* 73 : 8–17.
- Cyras, VP, L.B.Manfredi, M.T.Tan-That, and A.Vazquez. 2008. Physical And Mechanical Properties Of Thermoplastics Starch/Montmorillonite Nanocomposite Film. *Carbohydrate Polymers* 73: 55-63.
- Dalmas, F., J.Y.Cavaille, C.Gauthier, L.Chazeau, and R.Dendievel. 2007. Viscoelastic Behaviour And Electrical Properties Of Flexible Nanofiber Filled Polymer Nanocomposites : Influence Of Processing Conditions. *Composite Science and Technol* 67 : 829 -839.
- Damm, C., H.Munstedt and A.Rosch. 2007. Long-Term Antimicrobial Polyamide 6/Silver-Nanocomposites. *Journal of Materials Science* 42 (15) : 6067 – 6073.
- Damm, C., H.Munstedt and A.Rosch. 2008. The Antimicrobial Efficacy Of Polyamide 6/Silver Nano- And Microcomposites. *Material Chemistry and Physics* 108 : 61 – 66.
- De Azeredo, H.M.C. 2009. Nanocomposites For Food Packaging Applications. *Food Research International* 42(9): 1240-1253.
- De Azeredo, H.M.C., L.H.C. Mattoso and T.H. Mc.Hugh. 2008. Nanocomposites in Food Packaging. Dalam: T.H. Mc.Hugh. *Advances In Diverse Industrial Applications Of Nanocomposites*: 213-231.
- De Azeredo, H.M.C., L.H.C. Mattoso. D. Wood, T.G. Williams, R.J. Avena-Bustillos, and T.H. Mc.Hugh. 2009. Nanocomposite Edible Films From Mango Puree Reinforced With Cellulose Nanofibers. *Journal of Food Sci* 74 (5): N31 – N35.
- De Azeredo, H.M.C., L.H.C. Mattoso, R.J. Avena-Bustillos, G. Ceotto-Filho, M.L. Munford, D. Wood, and T.H. Mc.Hugh. 2010. Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films As Affected By Nanofiller Loading And Plasticizer Content. *J. of Food Sci* 75(1): N1–N7.
- De Moura, M.R., F.A Aouada, R.J. Avena-Bustillos, T.H.Mc.Hugh, J.M.Krochta, and L.H.C.Mattoso. 2009. Improved Barrier And Mechanical Properties Of Novel Hydroxyl Propyl Methylcellulose Edible Films With Chitosan/Tripolyphosphate Nanofibrils. *Journal of Food Engineering* 92:448-453.
- Dujardin, E., M.Blaseby and S. Mann. 2003. Synthesis Of Mesoporous Silica By Sol-Gel Mineralization Of Cellulose Nanorodnematic Suspensions. *Journal of Materials Chemistry* 13 (4) : 696 – 699.
- Dufresne, A., D.Dupeyre and M.R.Vignon. 2000. Cellulose Microfibrils From Potato Tuber Cells : Processing And Characterization Of Starch-Cellulose Microfibril Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 76 (14) : 2080 – 2092.
- Duncan, T.V., 2011. Applications Of Nanotechnology In Food Packaging And Food Safety : Barrier Materials, Antimicrobials And Sensors. *J. of Colloid and Interface Science* 363 : 1 – 24.
- Emamifar, A. 2008. Application Of Antimicrobial Polymer Nanocomposites In Food Packaging. *Advances in nanocomposites Technology* 299 – 318.
- Emamifar, A., M.Kadivar, M.Shahedi, and S.Solaimanianzad. 2010. Evaluation Of Nanocomposites Packaging Containing Ag And ZnO On The Shelf Life Of Fresh Orange Juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 11 (4) : 742 – 748.
- Emamifar, A., M.Kadivar, M. Shahedi, and S.Solaimanianzad. 2011. Effect Of Nanocomposite Packaging Containing Ag And ZnO On Inactivation Of *Lactobacillus Plantarum* In Orange Juice. *Food Control* 22(3): 408 – 413.
- Fujishima, A., T.N.Rao and, D.A.Tryk. 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Phytochemistry Reviews* 1 (1) : 1 – 21.
- Hu, AW and Z.H.Fu. 2003. Nanotechnology And Its Applications In Packaging And Packaging Machinery. *Packaging Engineering* 24 : 22 – 24.
- Jawahar, P. and M.Balasubramanian. 2006. Preparation And Properties Of Polyester Based Nanocomposite Gel Coat Systems. *Journal of Nanomaterials. 4 article 1 D* : 21656 – 21663.
- Jia, X., Y.Li, Q.Cheng, S.Zhang, and B.Zhang. 2007. Preparation And Properties Of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites Drived From Copolymerization Of Vinyl Silica Nanoparticles And Vinyl Acetate. *European Polymer Journal* 43 : 1123 – 1131.
- Jordan, J., K.I.Jacob, R.Tannebaum, M.A.Sharaf, and I.Jasiuk. 2005. Experimental trends in polymer nanocomposites : A review. *Materials Science and Engineering*. 393 (1-2) : 1 – 11.

- Joseph, T. and M.J.Morrison. 2006. *Nanotechnology in agriculture and food*. <http://www.nanoforum.org/nf06-modul-shownone-folder-99999-scid-html?action=Longview-publication>. [Diakses 12 Desember 2012].
- Kim, J.Y., S.H.Han and S.Hang. 2008. Effect Of Modified Carbon Nanotube On The Properties Of Aromatic Polyester Nanocomposites. *Polymer* 49 : 3335 – 3345.
- Kim, T.Y., Y.H. Lee, K.H.Park, S.J.Kim, and S.Y. Cho. 2005. A Study Of Photocatalysis Of TiO_2 Coated Onto Chitosan Beads And Activated Carbon. *Research on Chemical Intermediates* 31 (4) : 343 – 358.
- Koh, H.C., J.S.Park, M.A.Jeong, H.Y.Hwang, Y.T.Hong and S.Y.Ha. 2008. Preparation And Gas Permeation Properties Of Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposite Membranes. *Desalination* 233 : 201 – 209.
- Kristo, E. and C.G.Beliaderis,. 2007. Physical Properties Of Starch Nanocrystal-Reinforced Pollutant Films. *Carbohydrate Polymer* 72 : 146 – 158.
- Kumar, R. and H. Munstedt. 2005. Silver Ion Release From Antimicrobial Polyamide/Silver Composites. *Biomaterials*. 26 : 2081 – 2088.
- Kvitek, L., A.Paracek, J.Soukupova, M.Kolar, R.Vecerova, and R.Prucek, 2008. Effect Of Surfactants And Polymers On Stability And Antibacterial Activity Of Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (15) : 5825 – 5834.
- Lagaron, J.M. and A.Lopez-Rubio. 2009. Latest developments and future trends in food packaging and biopacking. In *Innovation in Food Engineering : New Techniques and Products*; ed. by Passos, ML and Ribeiro, CP. CRC Press, Boca Raton, FL-USA : 485 - 508.
- Lee, S.K., M.Sheridian, and A.Mills. 2005. Novel UV-Activated Colourimetric Oxygen Indicators. *Chemistry of Materials* 17 (10) : 2744 – 2751.
- Li, H., F.Li, L.Wang, J.Sheng, Z.Xin and L.Zhao 2009. Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jube (*Ziziphus jujube Mill, Var. enermis*) (Bunge, Rehd). *Food Chemistry* 114 (2) : 547 – 552.
- Li, Q., S.Mahendra, D.Y.Lyon, L.Brunet, M.V.Liga, D.Li, and P.J.Alvarez. 2008. Antimicrobial Nanomaterials For Water Disinfection And Microbial Control : Potential Applications And Implications. *Water Research* 42 (18) : 4591 – 4602.
- Liau, S.Y., D.C.Read, W.J.Pugh, J.R.Furr and A.D.Russell. 1997. Interaction Of Silver Nitrate With Readily Identifiable Groups : Relationship To The Antibacterial Action Of Silver Ions. *Letters in Applied Microbiology* 25 : 279 – 284.
- Liao, F., C.Chen, and V.Subramanian. 2005. Organic TFTs as gas sensors for electronic nose applications. *Sensors and Actuators B : Chemical* 107 (2) : 849 – 855.
- Lima, M.D. and R.Barsoli. 2004. Rodlike cellulose microcrystals : Structure, properties and applications. *Macromolecular Rapid Communications* 25(7) : 771 – 787.
- Lotti, C., C.S Issac, M.C.Branciforti, R.M.N.Alves, S.Liberman and R.E.S. Bretas. 2008. Rheological, Mechanical And Transport Properties Of Blown Films Of High Density Polyethylene Nanocomposite. *European Polymer Journal* 44 : 1346 – 1357.
- Lu, Y., L.Weng, and L.Zhang, L. 2004. Morphology And Properties Of Soy Protein Isolate Thermoplastics Reinforced With Chitin Whiskers. *Biomacromolecules* 5 : 1046 – 1052.
- Luduenaa, L.N., V.A.Alvarez and A.Vasquez. 2007. Processing And Microstructure Of PCL/Clay Nanocomposites. *Material Science and Engineering* 56 A : 121 – 129.
- Mills, A. and D.Hazafi. 2009. Nanocrystalline SnO_2 -based; UV B-activated, Colourimetric oxygen indicator. *Sensor and Actuators B : Chemical* 136(2) : 344 – 349.
- Mohanty, A.K., L.T.Drzal and M.Mirsa. 2003. Nano Reinforcement Of Bio-Based Polymers – The Hope And The Reality. *Polymeric Materials Science and Engineering* 88 : 60 – 62.
- Moraru, C.I., C.P.Panhapakesan, Q.Huang, P.Takhistov, S. Liu, and J.L.Kokini. 2003. Nanotechnology : A new frontier in Food Science. *Food Technology* 57 : 24 – 29.
- Morones, J.R., J.L.Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B.Kouri, and J.T.Ramirez. 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* 16 (10) : 2346 – 2353.
- Nachay, K. 2007. Analyzing Nanotechnology. *Food Technology* 61 (1) : 34 – 36.
- Nielsen, L.E. 1967. Models for the permeability of filled polymer systems. *J. of Macromolecular Science, Part A : Material Sci. and Processing* 80 (1) : 93 – 98.

- Oksman, K., A.P.Matthew, D.Bondenson and I. Kvein, I. 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composite Science and Technol* 66(15) : 2776 – 2784.
- Peterson, L. and K.Oksman. 2006. Biopolymer based nanocomposites : comparing layered silicate and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composite Science and Technology* 66 : 2187 – 2196.
- Podsiadlo, P.; S.Y.Choi, B.Shim, J.Lee, M.Cuddihy and N.A.Kotov. 2005. Molecularly Engineered Nanocomposites : Layer By Layer Assembly Of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* 6 : 2914 – 2918.
- Prasantha, K., J.Saulestin, M.F.Lacrampe, P.Krawczak, G.Dupin and M.Claes. 2009. Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites : Assessment of rheological and mechanical properties. *Composite Science and Technology* 69: x1 – x12.
- Qiao, R. and L.C.Brinson, LC. 2009. Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites. *Composite Science and Technology* 69 (3-4) : 491 - 499.
- Ray,SS., K.Yamada, M.Okamoto, and K.Ueda. 2003. New polylactide-layered silicate nanocomposite 2 : Concurrence improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* 44 (3) : 857 – 866.
- Ray, SS and M. Okamoto.2003. Biodegradable polylactide and its nanocomposites : opening a new dimensions for plastics and composites. *Macromolecular Rapid Communications* 24 (14) : 815 – 840.
- Robertson, JMC., P.K.J.Robertson, and L.A.Lawton. 2005. A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UV A photolysis for the destruction of three pathogenic microorganisms. *Journal of Phytochemistry and Phytobiology A : Chemistry* 175 (1) : 51 – 56.
- Robinson, DKR and M.J.Morrison. 2010. Nanotechnologies For Food Packaging : Reporting The Science And Technology Research Trends. *Observatory NANO*: 111 –118.
- Sanchez-Garcia, MD., E.Gimenez and J.M.Lagaron. 2008. Morphology And Barrier Properties Of Solvent Cast Composites Of The Thermoplastic Biopolymers And Purified Cellulose Fibers. *Carbohydrate Polymers* 71 : 235 – 244.
- Sondi, I. and B.Salopek-Sondi, B. 2004. Silver nanoparticles as antimicrobial agent : A case study on E. coli as model for Gram negative bacteria. *Journal of Colloid Interface Science* 275: 177 – 182.
- Sorrentino, A., G.Gorrasi, and V.Victoria. 2007. Potential Perspectives Of Bionano Composites For Food Packaging Applications. *Trends in Food Science and Technology* 18 (2): 84 – 95.
- Sriupayo, J., P. Suphapol, J.Blackwell and R.Rujiravant. 2005. Preparation And Characterization Of X-Chitinn Whiskers-Reinforced Chitosan Biocomposite Films With Or Without Heat Treatment. *Carbohydrate Polymers* 62 : 130 – 136.
- Svagan, AJ., M.S.Hendenqvist and L.Berglund. 2009. Reduced Water Vapour Sorption In Cellulose Nanocomposites With Starch Matrix. *Composites Science and Technology* 69 (3): 500 – 506.
- Tang, S., P.Zou, H.Xiong and H.Tang. 2008. Effect Of Nano-Si₂ On The Performance Of Starch/Polyvinyl Alcohol Blend Films. *Carbohydrate Polymers* 72 : 521 – 526.
- Vladimirov, V., C.Betchev, A.Vassiliou, G.Papageorgion and D.Bikiaris. 2006. Dynamic Mechanical And Morphological Studies Of Isostatic Polypropylene/Fumed Silica Nanocomposites With Enhanced Gas Barriers. *Composites Science and Technology* 66 : 2935 – 2944.
- Wang, B. and M.Sain. 2007. Isolation Of Nanofibers From Soybean Source And Their Reinforcing Capability On Synthetic Polymers. *Composites Science and Technology* 67 (11) : 2521 – 2527.
- Weiss, J., P.Takhistov and D.J.Mc.Clements. 2006. Functional Materials In Food Nanotechnology. *Journal of Food Science* 7 (9) : R.107 – R.117.
- Wu, CL., M.Q. Zhang, M.Z.Rong and K.Frederick. 2002. Tensile Performance Improvement Of Low Nanoparticles-Filled-Poly-Propylene Composites. *Composites Science and Technology* 62: 1327 – 1340.
- Wu, Q., M.Hendriksson, X.Liu and L.A.Berglund. 2007. A High Strength Nanocomposite Based On Microcrystalline Cellulose And Polyurethane. *Biomacromolecules* 8 : 3687 – 3692.
- Zeng, H., C. Gao, Y. Wang, P.C.Watts, H.Kong and X.Cui. 2006. In Situ Polymerization Approach To Multiwalled Carbo Nanotubes-Reinforced Nylon 1010 Composites : Mechanical Properties And Crystallization Behaviour. *Polymers* 47 : 113 – 122.

- Zhang, M.Q. and M.Z.Rong. 2003. Performance Improvement Of Polymers By The Addition Of Grafted Nano-Inorganic Particles. *Chinese J. of Polymer Sci.* 21 (6): 587 – 602.
- Zhou, X., E.Shin, K.W. Wang and C.E. Bakis. 2004. Cellulose Fibrils For Polymer Reinforcement. *Advanced Engineering Materials* 6 (9) : 754 – 761.