

Pengembangan Teknologi Proses Produksi Bionanokomposit Filler Biomassa Rotan

(Process Technology and Properties of the Nanocomposite Filler Biomass of Rattan)

Siti Nikmatin^{1*}, Lisdar Idwan Sudirman², Mersi Kurniati¹

ABSTRAK

Biomassa rotan merupakan limbah kaya serat yang dihasilkan dari pengolahan rotan. Ketersediaan yang melimpah dan tidak mengancam keseimbangan bahan pangan dan pakan, menjadikannya sebagai sumber bahan baku filler komposit, yaitu nanopartikel selulosa yang potensial. Untuk mendapatkan kandungan selulosa yang tinggi disertai kualitas yang baik maka dilakukan eksperimen, yang ditekankan pada proses inokulasi gabungan *White rote fungi* dan *Aspergillus niger*. Penelitian dilakukan pada waktu inokulasi 15, 21, dan 30 hari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kulit rotan yang diekstraksi dengan jamur dan kapang memiliki kandungan selulosa optimum pada waktu inokulasi 21 hari, yaitu selulosa 76,47%, lignin 2,39%, dan kadar air 20%. Selulosa ini memiliki struktur kristal monoklinik dengan $a=7,87$; $b=10,31$; $c=10,13$ $\alpha = \gamma = 90$, $\beta=120$. Nanopartikel diproduksi dengan metode gabungan *disk mill* dan *hammer mill* dengan variasi waktu *milling* 15, 30, dan 45 menit. Tumbukan, gaya gesekan, dan panas yang dihasilkan selama 30 menit dapat menghasilkan energi yang ditransfer ke partikel dan menimbulkan kavitasi sehingga ukuran partikel 16,22–51,30 nm. Pembuatan *test piece* dan prototipe bionanokomposit menggunakan TSE dan injeksi molding menghasilkan material berstruktur kristal 2 fasa, yaitu monoklinik dan ortorombik dengan sifat mekanik *impact strength* 67.769 J/m dan *hardness* 79,97 HRR. Sifat termal dan densitas bionanokomposit menunjukkan nilai yang sebanding dengan komposit sintetis.

Kata kunci: biomassa rotan, bionanokomposit, nanopartikel, selulosa

ABSTRACT

Rattan biomass is a fiber waste from processing industry of rattan. Its abundant availability, as well as does not threaten the balance of food and feed, make it a potential source as raw material for composite filler of cellulose nanoparticles. To obtain a high cellulose content, it was inoculated with *White rote fungi* and *Aspergillus niger*. The experiments were conducted at inoculation time of 15, 21, and 30 days. The results showed that biomass of rattan extracted with *White rote fungi* and *Aspergillus niger* reached maximum cellulose content at the inoculation time of 21 days ie 76.47% cellulose, lignin 2.39%, and 20% moisture content. Cellulose has a monoclinic crystal structure, $a=7.87$; $b=10.31$; $c=10.13$ $\alpha = \gamma = 90$, $\beta=120$. Nanoparticles were produced by *disk mill-hammer mill* method with variation *milling* time of 15, 30, and 45 minutes. Collision, friction, and heat for 30 minutes of milling could produce energy that was transferred to the particles and caused cavitation which resulted particles of 16.22–51.30 nm particle size. Production of test piece and prototype of nanocomposite using TSE and injection molding produced material which has 2 phases of crystal structure, namely monoclinic, and orthorhombic phases. The mechanical properties of impact strength was 67.769 J/m and hardness of 79.97 HRR. Thermal properties and density of bionanokomposit showed comparable values with synthetic composites.

Keywords: bark of rattan, cellulose, nanocomposites, nanoparticle

PENDAHULUAN

Ketersediaan limbah biomassa rotan yang berlimpah, merupakan sumber daya alam yang dapat direkayasa menjadi produk teknologi nasional dengan mengembangkan metode yang bisa menawarkan solusi teknik dan mengedepankan kemampuan sistem, yaitu nanoteknologi. Nanopartikel biomassa rotan merupakan pilihan material yang sangat potensial untuk dikembangkan dan diteliti lebih lanjut

sebagai filler komposit yang ringan, kuat, dan ulet sebagai pengganti serat sintetis. Keuntungan penggunaan nanopartikel adalah dihasilkan material yang ringan dengan area permukaan yang besar sehingga menjadikan material berbasis nano memiliki sifat mekanik, listrik, dan termal yang tinggi (Wang *et al.* 2010).

Material komposit di definisikan sebagai kombinasi antara dua material atau lebih yang secara makroskopis berbeda bentuk dan komposisi kimianya, serta tersusun dari matrik sebagai pengikat dan filler sebagai penguat, sehingga akan terbentuk material baru yang lebih baik dari material penyusunnya (Sisworo 2009). Filler dapat berupa struktur partikel atau serat yang berfungsi sebagai penguat dimana distribusi tegangan yang diterima oleh komposit akan diteruskan ke filler. Filler dapat berasal dari serat alam

¹ Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680.

² Departemen Biologi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680.

* Penulis Korespondensi: E-mail: sitinikmatin@yahoo.co.id

(kenaf, kulit rotan, dan rami) maupun serat sintetis (*fiber glass*, serat carbon, dan serat nylon) (Ifuku *et al.* 2010).

Penelitian sebelumnya telah menghasilkan nanopartikel dengan metode ultrasonikasi pelarut aquades pada ukuran 20 nm sebagai material penguat polipropilen dengan variasi filler 2–25% (Nikmatin 2009; Nikmatin 2010; Nikmatin 2011; Nikmatin 2012). Metode sintesa bionanokomposit yang digunakan adalah TSE-injeksi molding dan dihasilkan sifat mekanik optimal pada konsentrasi filler 5%. Namun, kadar air dalam komposit diatas 15% akan mengakibatkan *impact strength* dan sifat termal kurang optimal. Untuk itu, dalam riset ini digunakan metode kering (*disk mill-hummer mill*) dengan harapan akan menghasilkan sifat fisis, mekanik, dan termal yang lebih baik dan sebanding dengan komposit *fiber glass*.

METODE PENELITIAN

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah biomassa rotan dari Pontianak, Kalimantan Barat yang digunakan sebagai filler. Sementara itu, matrik yang digunakan adalah polipropilen (PP) dengan *coupling agent* PPMA (polipropilen malead acid). Kulit rotan dibersihkan dari sisa-sisa kotoran seperti tanah, debu, dan duri, kemudian dipotong-potong. Setelah kulit rotan bersih, lalu ditimbang sebagai massa awal, dan dipotong-potong untuk produksi nanopartikel dengan inokulasi *White rote fungi* isolat F dan kapang *Aspergillus niger* isolat F. Tujuan dari bioproses ini adalah untuk mendapatkan serat dengan kandungan selulosa yang tinggi. Variasi waktu inokulasi yang digunakan adalah 15, 21, dan 30 hari.

Setelah proses inokulasi selesai, sampel dikeluarkan dari kontainer plastik dan ditimbang lalu dijemur. Kemudian dilakukan pengujian kadar selulosa, lignin, dan kadar air dengan menggunakan metode ADF-NDF, SEM, dan XRD (pengolahan data JCPDS). Selanjutnya, serat yang dihasilkan, diperkecil ukurannya dengan *disk milling* dan *shaker* hingga berukuran 75 μm lalu dilanjutkan dengan proses nanopartikel menggunakan *hummer mill* hingga diameter partikel mencapai <100 nm. *Hummer mill* merupakan teknik memperkecil ukuran nano-partikel dengan tumbukan, menggeser, dan *milling*. Variasi waktu putaran *hummer mill* adalah 15, 30, dan 45 menit.

Nanopartikel yang dihasilkan melalui metode mekanik ini dilakukan pengujian PSA untuk mengetahui ukuran nano; XRD untuk mengetahui data kualitatif dan kuantitatif kristalografi sampel, SEM-EDS untuk mengetahui morfologi dan komposisi unsur sampel, dan DSC untuk mengetahui karakteristik termal. Karakteristik nanopartikel yang dihasilkan melalui beberapa pengujian diatas kemudian dianalisa dengan membandingkan karakteristik serat sintetis E Glass yang digunakan di industri komponen sepeda motor.

Pembuatan bionanokomposit diawali dengan mempersiapkan bahan komponen penyusun komposit yang meliputi matrik PP berjenis 7032EMCC, filler nanopartikel kulit rotan, dan *coupling agent* PPMA serta komposit sintetis LR22E PP-FG 10% HES C 255 yang digunakan sebagai pembanding. Setelah seluruh komponen penyusun ditimbang (filler 5%, matrik 94%, dan PPMA 1%) sampel dimasukkan ke dalam mesin twin screw *ekstrusion moulding* dengan pemanasan 190 °C, kecepatan mixing 45 rpm, dan waktu 3 jam. Hasil yang diperoleh adalah komposit ukuran panjang, lalu dipotong-potong dengan bentuk menjadi granular dan dicetak dengan mesin injeksi molding. Metode injeksi molding digunakan dalam penelitian ini karena peralatan tersebut dapat menghasilkan produk dalam jumlah besar, waktu yang dibutuhkan singkat serta dimensi sampel homogen dan stabil.

Pemanasan barel mesin injeksi melalui pemanasan bertahap, yaitu 170, 185, dan 200 °C lalu dicetak dengan menggunakan 3 mould, yaitu *test piece ASTM*, *drive chain case*, *fan cover comp*, dan *cover tail* dengan pendinginan 40 °C. Pengujian sifat mekanik terhadap prototipe komposit meliputi *izod impact* dan *rockwell hardness*. Sementara itu, pengujian sifat termal komposit dilakukan dengan alat DSC, struktur kristal dengan XRD, struktur mikro dengan SEM-EDX. Pengujian kekuatan bionanokomposit terhadap perubahan cuaca dan umur pakai bahan dilakukan melalui *test endurance* selama 6 bulan. Keseluruhan pengujian yang dilakukan terhadap bionanokomposit dibandingkan dengan material yang saat ini digunakan di komponen sepeda motor PT Astra Honda Motor melalui standarisasi *Honda Engineering Standart* (HES) (Irwanto 2011; Irwanto 2012).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi Selulosa Kulit Rotan

Pengujian kadar selulosa dengan metode Van Soest yang didasarkan atas keterikatannya dengan anion atau kation detergen menggunakan sistem netral untuk mengukur total serat atau serat yang tidak larut dalam detergen netral (NDF) dan sistem detergen asam digunakan untuk mengisolasi selulosa yang tidak larut dan lignin serta komponen yang berikat dengan keduanya (ADF) menunjukkan kandungan selulosa optimum pada waktu inokulasi 21 hari, yaitu selulosa 76,47%, lignin 2,39%, dan kadar air 20%. Ekstraksi selulosa selama 15 hari menunjukkan hasil serat berwarna coklat (selulosa 40,75%, lignin 5,89%, dan kadar air 35%), sementara itu hasil ekstraksi selulosa selama 30 hari mengalami pembusukan (Gambar 1).

Berdasarkan analisis kristalografi dengan menggunakan difraksi sinar x dan standarisasi JCPDS-ICDD, pada sampel inokulasi 21 hari terlihat puncak kristalinitas $I = 500$ count pada $2\theta = 22^\circ$ dengan $h k l = 002$. Selulosa ini memiliki struktur monoklinik

dengan $a=7,87$; $b=10,31$; $c=10,13$ $\alpha= \gamma = 90$, $\beta=120$. Sementara itu, pada inokulasi 15 dan 30 hari terlihat adanya degradasi kristalinitas selulosa menjadi amorf. Tingginya intensitas difraksi menunjukkan kristalinitas selulosa kulit rotan yang berdampak positif pada aplikasi serat sebagai filler komposit dengan sifat mekanik yang optimum (Gambar 2).

Gambar 3 menunjukkan morfologi mikro serat kulit rotan dengan alat uji SEM-EDS pada perbesaran 750 kali. Serat panjang sebelum inokulasi memperlihatkan serat memiliki pori makro berbentuk oval dalam susunan keteraturan dalam rantai monomer molekul berpelekat lignin. Di dalam setiap butirnya terdapat noktah hitam yang disebut dengan trakeida, yaitu sekumpulan sel-sel dengan dinding sel lateral, berbentuk pipa kapiler memanjang berfungsi sebagai katup-katup pergerakan air dan nutrisi (Gambar 3a). Waktu inokulasi 21 hari memperlihatkan adanya *White rote fungi* dan *Aspergillus niger* menyelimuti serat berwarna putih dengan keteraturan yang

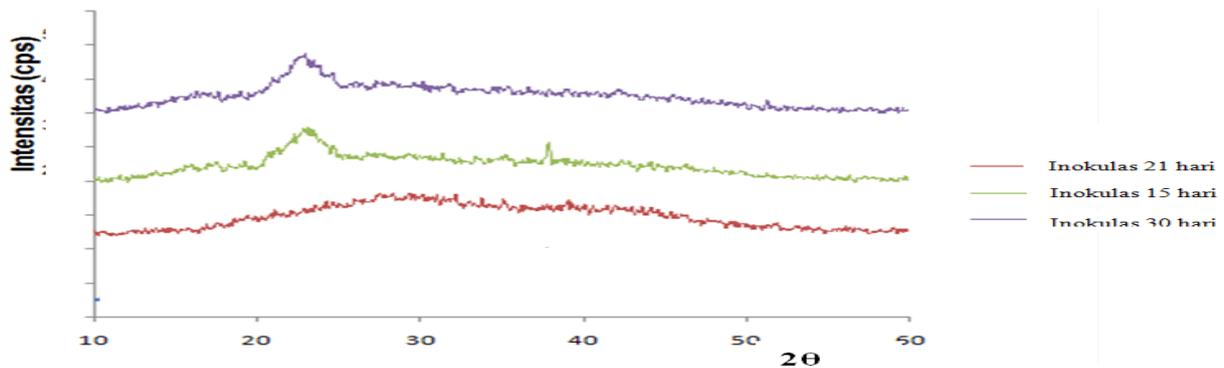
memanjang antar molekul-molekul penyusun jaringan kulit rotan. Masing-masing pori makro dan mikro dalam butir terlihat saling tumpang tindih (Gambar 3 b & c).

Sintesa Nanopartikel dan Karakterisasi

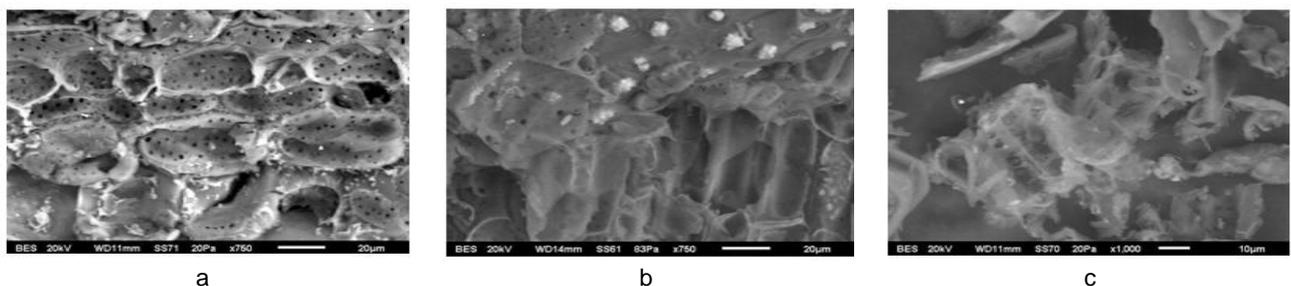
Untuk mengetahui ukuran partikel biomassa rotan metode *hammer mill* digunakan analisa *Partikel Size Analyser* (PSA). Alat PSA yang digunakan memiliki skala pembacaan 0,6 nm–7 μ m. Partikel didispersikan ke dalam media cair dan ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle* berupa distribusi *number*. Gambar 4 adalah hasil pengukuran PSA sampel yang menunjukkan pengaruh lamanya waktu *milling* terhadap ukuran partikel, dimana serat kulit rotan inokulasi menunjukkan ukuran partikel yang lebih kecil dan lebih homogen jika dibandingkan sebelumnya. Sementara itu, semakin meningkatnya waktu *milling* ukuran partikel (d) semakin kecil hingga waktu *milling* optimum 30 menit. Meningkatnya waktu



Gambar 1 Inokulasi kulit rotan dengan jamur pada 15 (a), 21 (b), dan 21 hari (c).



Gambar 2 Profil XRD serat kulit rotan variasi waktu inokulasi jamur dan kapang.



Gambar 3 Morfologi mikro serat panjang kulit rotan (a), selulosa kulit rotan inokulasi 21 hari (b), dan selulosa 75 μ m inokulasi jamur (c).

milling 45 menit menjadikan ukuran partikel membesar. Hal ini disebabkan adanya aglomerasi sampel karena sampel memiliki kadar air yang tinggi, sementara itu semakin lama waktu *milling*, maka panas dalam holder juga semakin meningkat sehingga beberapa kali proses harus dihentikan sesuai dengan SOP alat (Gambar 4).

Gaya yang diberikan selama proses *milling* dapat menghasilkan energi yang ditransfer ke partikel dan dapat menimbulkan proses kavitasi sehingga ukuran partikel menjadi lebih kecil berorde <100 nm. Setiap material memiliki batas elastisitas dalam menerima deformasi dari luar dan *hammer mill* dengan variasi waktu yang diberikan mampu untuk memberikan deformasi melebihi batas elastisitas serat sehingga partikel dapat pecah hingga berukuran nanometer. Sementara itu, panas yang terjadi selama proses *milling* juga semakin meningkat seiring dengan bertambahnya waktu *milling* dan atom-atom penyusun sampel memiliki suatu batas pengaturan atau penggabungan diri kembali setelah mengalami getaran, kekosongan kisi, dan ketidakteraturan yang ditimbulkan oleh suhu (rekristalisasi).

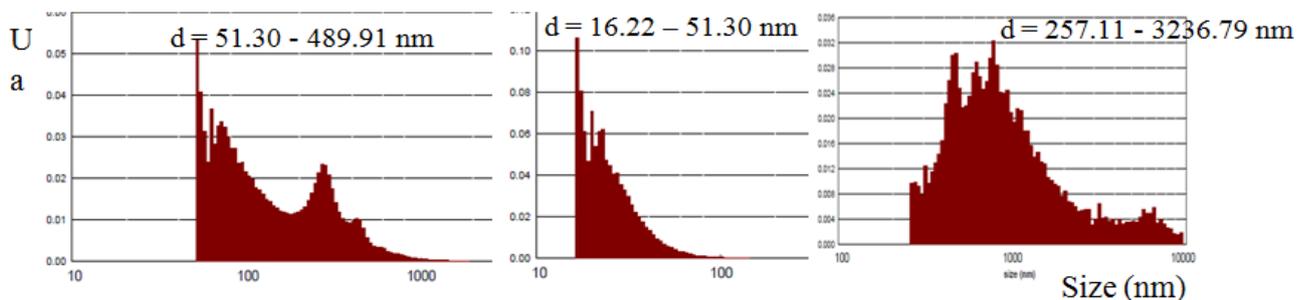
Pembuatan Prototipe Bionanokomposit

Berdasarkan indexing yang dilakukan dengan menggunakan program powder-X didapatkan hasil bahwa bionanokomposit ber-*filler* nanopartikel serat kulit rotan berstruktur kristal pada $2\theta < 40$ derajat dengan puncak intensitas difraksi 600 *count*, memiliki dua fasa yang tidak saling melarutkan, yaitu monoklinik pada bidang 102, 021, 002, 101, 202, dan

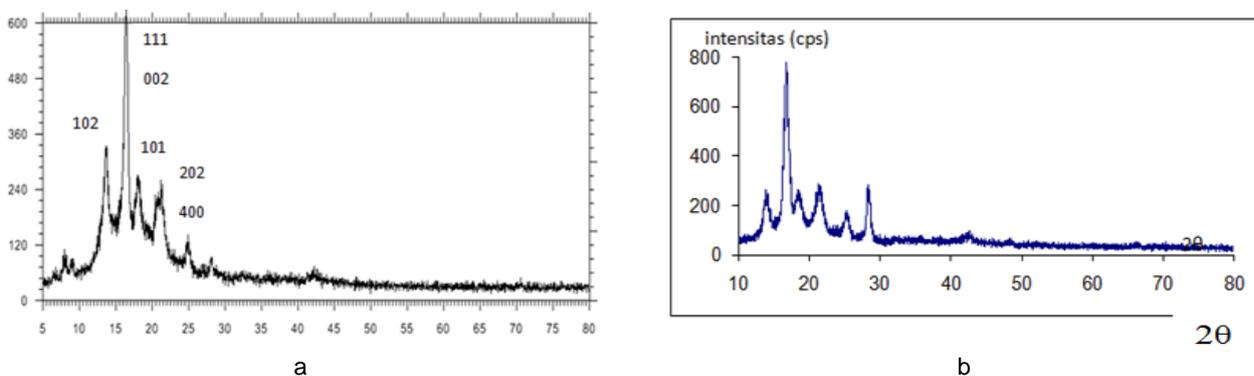
ortorombik dengan *index miller* pada bidang 200, 010, 110, 111, dan 400. Puncak difraksi tertinggi ini dimiliki oleh unsur C sebagai unsur utama dalam penyusunan komposit, dimana intensitas difraksi C pada komposit *fiber glass* menunjukkan intensitas yang lebih tajam (800 *count*), sementara unsur-unsur penyusun yang lain memiliki intensitas difraksi yang sebanding (Gambar 5 a & b).

Untuk menghasilkan prototipe bionanokomposit dengan sifat fisis-mekanik yang optimum digunakan pemanasan TSE 190 °C. Suhu yang digunakan berdasarkan uji termal dengan DSC. Gambar 6 menunjukkan bionanokomposit filler nanopartikel kulit rotan memiliki sifat termal yang lebih baik dibandingkan dengan komposit sintetis PPF 10%, yaitu dalam hal entalpi, kapasitas panas, dan konduktivitas termal.

Hasil sintesa bionanokomposit dengan menggunakan injeksi molding diperlihatkan oleh Gambar 7. Konsentrasi *filler* yang digunakan, yaitu 5%, berdasarkan pada penelitian sebelumnya dan kerangka acuan industri. Komposit sintetis menggunakan konsentrasi *fiber glass* 10% dengan densitas (ρ) 2,73 g cm⁻³ sedangkan ρ nanopartikel serat kulit rotan adalah 0,2492 g cm⁻³, sehingga untuk mendapatkan kekuatan yang sama atau lebih baik dibutuhkan jumlah massa serat alam yang lebih sedikit jika dibandingkan serat sintetis. Hal ini berdampak pada efisiensi penggunaan bahan baku filler namun memiliki kekuatan fisis-mekanik yang lebih baik dari sebelumnya. Densitas yang kecil juga menunjukkan kelebihan dari bionanokomposit, sehingga produk yang dihasilkan menjadi lebih ringan.



Gambar 4 Hasil pengujian PSA metode cumulant distribusi *number* variasi waktu *milling* 15 menit (a), 30 menit (b), dan 45 menit (c).



Gambar 5 Profil X-ray diffraction (XRD) bionanokomposit filler 5% (a) dan PPF 10% (b).

Pada pengujian kekerasan dan dampak bionano-komposit dihasilkan nilai diatas komposit *fiber glass* (65 J/m dan 79 HRR). Hal ini dapat dijelaskan bahwa semakin kecil ukuran nanopartikel maka permukaan atom komposit yang terekspos di permukaan akan memiliki fraksi volume yang semakin besar ditambah lagi dengan tekanan yang diberikan pada injeksi molding dapat mengurangi jumlah *void* (kekosongan atom) sehingga dapat terjadi ikatan adesi mekanik dan ikatan kimia dengan matrik yang optimum. Bionanokomposit ini memiliki sifat kuat dan tahan terhadap benturan kejut pada konsentrasi *filler* 5% nanopartikel. Untuk mencapai standar industri komposit, dibutuhkan serat *fiber glass* 10%, sementara itu konsentrasi nanopartikel hanya 5% dari berat total komposit dengan kandungan Carbon yang tinggi (96%). Hal ini menunjukkan bahwa komposit berserat alam lebih efisien dan kuat terhadap deformasi dari luar.

Penguraian komposisi unsur bionanokomposit dengan EDS menunjukkan bahwa bionanokomposit memiliki komponen makro C dan O dengan unsur mikro Ca dan Si. Cu adalah logam coating yang digunakan untuk pengujian SEM-EDS. Jika dibandingkan dengan komposit *fiber glass* (Tabel 1) perbedaan terdapat pada unsur makro dan mikro. Komponen mineral makro dan mikro serat alam diperoleh dari unsur hara tanah yang memiliki unsur-unsur yang sangat beragam dan kompleks, namun mudah terdegradasi oleh adanya proses mekanik dan pemanasan. Sementara itu, *fiber glass* adalah serat sintetis yang ukuran dan komposisinya dapat diatur sesuai dengan kebutuhan aplikasi serta memiliki sifat

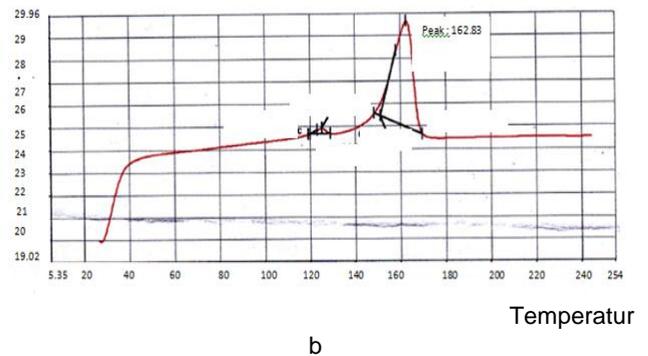
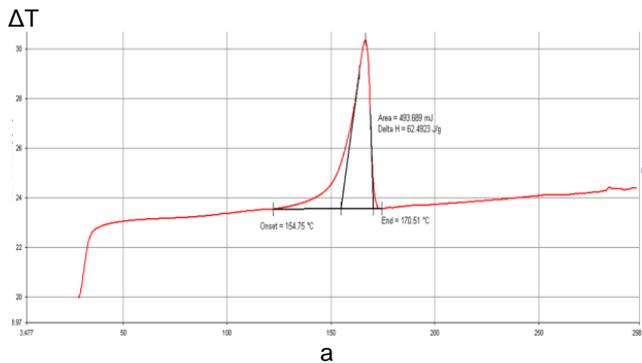
sintetik atau tidak mudah hancur karena proses panas dan mekanik.

Analisa citra SEM permukaan sampel (Gambar 8) menunjukkan keseluruhan partikel selulosa homogen menyebar di seluruh bidang matrik. Penyebaran nanopartikel yang homogen disebabkan oleh ukuran partikel yang kecil dan adanya pengadukan yang kuat selama proses TSE dan injeksi molding, sehingga menjadikan nanopartikel diikat oleh matrik dengan baik. Konsentrasi filler yang diberikan pada komposit juga tepat, sehingga berdampak pada kekuatan impact dan kekerasan diatas standar.

Gambar 9 terlihat bahwa penyusunan filler pada komposit *fiber glass* dalam bentuk serat pendek dengan orientasi acak. Bentuk dari *fiber glass* menyerupai silinder berrongga memanjang (50–150 μm), berdiameter $\pm 10 \mu\text{m}$ tersebar di seluruh permukaan relatif homogen dan terjadi ikatan antar fasa difusi mekanik yang tidak saling melarutkan dimana material yang satu berperan sebagai penguat dan yang lainnya sebagai pengikat.

Tabel 1 Komposisi unsur komposit (PPFG 10%)

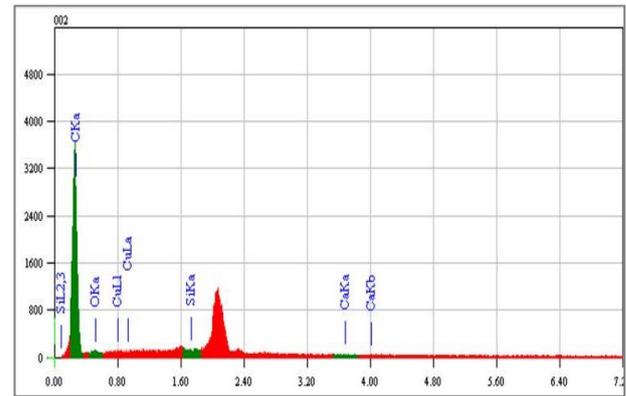
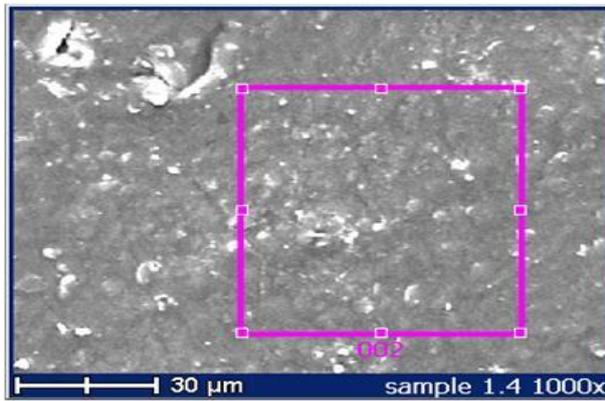
Unsur	Massa (%)		Atom (%)	
	FG	PP-FG	FG	PP-FG
C	42,41	79,13	55,11	85,25
O	33,39	15,18	32,57	12,28
Na	0,27	0,05	0,19	0,03
Mg	0,84	0,65	0,54	0,35
Al	3,53	0,68	2,04	0,33
Si	11,72	2,75	6,51	1,27
Ca	7,84	1,56	3,05	0,50



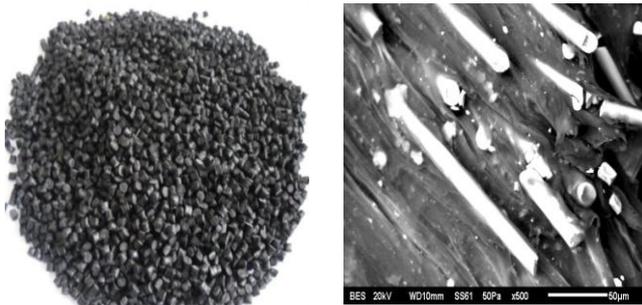
Gambar 6 Profil DSC bionanokomposit (a) dan komposit PPFG 10% (b).



Gambar 7 Fan Cover Comp (a), cover tail (b), Drive chain case (c), dan test piece 5% standar ASTM (d).



Gambar 8 SEM-EDS bionanokomposit.



Gambar 9 Granular komposit sintesis PP-FG standarisasi HES.

Hasil dari penelusuran unsur-unsur penyusun komposit sintesis LR22E PP-FG 10% HES C 255 dengan menggunakan EDS diperoleh atom C = 85%, O = 12% dan unsur pendukung Na, Mg, Al, Si, dan Ca sebagai penguat sifat termal dan mekanis (Tabel 1).

KESIMPULAN

Waktu inokulasi optimal pada ekstraksi selulosa kulit rotan dengan menggunakan bioproses *White rote* fungi dan *Aspergillus niger* adalah 21 hari dengan komposisi kimia selulosa 40,75%, lignin 5,89%, dan kadar air 20%.

Gabungan metode *disk milling* dan *hammer mill* dapat digunakan untuk produksi nanopartikel serat dengan dicapainya waktu *milling* optimum 30 menit yang menghasilkan partikel berukuran 15,49–48,99 nm ($D_{mean\ number} = 24,35$ nm).

Prototipe bionanokomposit yang dihasilkan memiliki densitas, struktur mikro, sifat termal, kekerasan, dan *impact strength* yang lebih baik jika dibandingkan dengan komposit sintesis filler *fiber glass*. Nanopartikel biomassa rotan dapat digunakan sebagai filler 5% komposit dengan matrik polipropilin dan *coupling agent* PPMA menggantikan filler sintesis.

DAFTAR PUSTAKA

- Ifuku S, Nogi M, Yoshioka M, Morimoto M. 2010. Fibrillation of dried chitin into 10–20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions. *Journal of Polymers*. 81: 134–139.
- Irwanto D. 2011. Efisiensi proses produksi komponen sepeda motor melalui pemilihan material yang tepat. Astra Honda Motor. 5–6.
- Irwanto D. 2012. Fenomena impor granular komposit sintesis sebagai material komponen sepeda motor. Astra Honda Motor. 2–3.
- Sisworo S. 2009. Pengaruh penggunaan serat kulit rotan sebagai penguat pada komposit polimer dengan matriks polyester yucalac 157 terhadap kekuatan tarik dan tekuk. *Jurnal Teknik*. 30: 3–10.
- Nikmatin S. 2009. Karakterisasi kulit dan batang rotan. *Jurnal Biofisika*. 2(1): 7–12.
- Nikmatin S. 2010. Pengaruh fermentasi kapang terhadap rendemen selulosa kulit rotan. *Jurnal Biofisika*. 4(2): 41–49.
- Nikmatin S. 2011. Karakterisasi selulosa kulit rotan sebagai material pengganti serat sintesis. *Jurnal Agrotek UNEJ*. 5(1): 40–47.
- Nikmatin S. 2012. Analisis struktur selulosa kulit rotan sebagai filler bionanokomposit dengan difraksi sinar x. *Jurnal Sains Material Indonesia*. 13(2): 97–102.
- Wang Y, Chang C, Zhang L. 2010. Effects of freezing/thawing cycles and cellulose nano-whiskers on structure and properties of biocompatible starch/PVA sponges. *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*. 295(2): 137–145.