การเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาของแป้งมันสำปะหลังไฮดรอกซีโพรพิเลเทต

นางสาวจารุณี ศรีสนิท

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3720-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REACTION EFFICIENCY ENHANCEMENT OF HYDROXYPROPYLATED TAPIOCA STARCH

Miss Jarunee Srisanit

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2003

ISBN 974-17-3720-3

จารุณี ศรีสนิท การเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาของแป้งมันสำปะหลังไฮดรอกซีโพรพิเลเทต (REACTION EFFICIENCY ENHANCEMENT OF HYDROXYPROPYLATED TAPIOCA STARCH) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, 83 หน้า. ISBN 974-17-3720-3.

แป้งมันสำปะหลังไฮดรอกซีโพรพิเลเทตสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันระหว่างแป้งกับโพรพิลีนออกไซด์ โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์อยู่ในปฏิกิริยา ทุกๆปฏิกิริยาใช้แป้งมันสำปะหลังเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ตัวแปรที่ศึกษาเมื่อทำปฏิกิริยาในน้ำได้แก่ ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมซัลเฟต โพรพิลีนออกไซด์ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา ศึกษาโดยเปลี่ยนแปลงตัวแปรหนึ่ง ให้ตัวแปรอื่นคงที่ เมื่อความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมซัลเฟต และโพรพิลีนออกไซด์ เพิ่มขึ้น ดีกรีการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลและประสิทธิภาพปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น พบว่าเวลาที่เหมาะสำหรับทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิเลชันคือ 24 ชั่วโมง จากนั้นได้ออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียลสามระดับ เมื่อใช้น้ำเป็นตัวกลาง โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 1.5 หรือ 2 โซเดียมซัลเฟตร้อยละ 10 15 หรือ 20 และโพรพิลีนออกไซด์ร้อยละ 8 14 หรือ 20 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง มีจำนวนการทดลอง 27 การทดลอง ทุกๆ ปฏิกิริยาทำที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นของผสมระหว่างน้ำและเอทานอลใช้สภาวะเดียวกับที่ทำปฏิกิริยาในน้ำแต่ไม่ใช้โซเดียมซัลเฟต โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเอทานอลในน้ำร้อยละ 30 50 หรือ 70 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง วิเคราะห์หาดีกรีการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลโดยวิธีโปรตรอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี ประสิทธิภาพปฏิกิริยาคำนวณได้จากดีกรีการแทนที่ โดยทุกๆปฏิกิริยาทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้งและดีกรีการแทนที่ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิเลเทตแต่ละตัวหาจากดีกรีการแทนที่ที่ได้จากค่าเฉลี่ย 3 ครั้ง พบว่าดีกรีการแทนที่สูงสุดได้เท่ากับ 0.2797 คิดเป็นประสิทธิภาพปฏิกิริยาร้อยละ 71.5 เมื่อทำปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นน้ำ โดยใช้โพรพิลีนออกไซด์ร้อยละ 14 โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 2 และโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 20 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง เปรียบเทียบสมบัติความหนืดของแป้งมันสำปะหลังไฮดรอกซีโพรพิเลเทตที่มีดีกรีการแทนที่ต่างๆ กับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ พบว่าอุณหภูมิการเกิดเจลลดลงและความหนืดสูงขึ้นกว่าแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ ศึกษาลักษณะของเม็ดแป้งพบว่าแป้งมันสำปะหลังไฮดรอกซีโพรพิเลเทตมีลักษณะคล้ายกับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิเลชันไม่ทำลายเม็ดแป้ง

หลักสูตร.....-.....ลายมือชื่อนิสิต.....จารุณี ศรีสนิท.....

สาขาวิชา..ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์..ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ศุภวรรณ ตันตยานนท์.....

ปีการศึกษา.....2546.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

 # # 4472233223 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE KEY WORD: HYDROXYPROPYLATION STARCH/ TAPIOCA STARCH/ JARUNEE SRISANIT: REACTION EFFICIENCY ENHANCEMENT OF HYDROXYPROPYLATED TAPIOCA STARCH. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D., 83 pp., ISBN 974-17-3720-3.

The hydroxypropylated tapioca starch was synthesized by etherification of starch and propylene oxide in the presence of sodium hydroxide. All the reactions were carried out with 40 wt% tapioca starch in solution at 40°C. The variables of this reaction in water, *i.e.* the concentration of sodium hydroxide, sodium sulfate and propylene oxide and reaction time were studied by varying one variable at a time as the others were kept constant. When the concentration of sodium hydroxide, sodium sulfate and propylene oxide increased, degree of substitution and reaction efficiency were higher. Although, the degree of substitution and reaction efficiency were increased with the reaction time but appropriated constant at 24 hours. Then the series of reactions with different concentration of sodium hydroxide, sodium sulfate and propylene oxide were carried out at 40°C for 24 hours. Three level factorial design was used for assigning the concentration of sodium hydroxide, sodium sulfate and propylene oxide for the individual experiment. There were thus 27 experiments, 3^3 factorial experimental design, were performed using sodium hydroxide 1, 1.5 or 2%, sodium sulfate 10, 15 or 20% and propylene oxide 8, 14 or 20% based on the dry starch weight. Another series of reactions in aqueous ethanol was also investigated using the same condition designed for reactions in water but no sodium sulfate was added and various percentages of ethanol in water 30, 50 or 70% were attempted. The degree of substitution of the hydroxypropylated starches were determined by ^{1}H-NMR technique. Their corresponding reaction efficiency were obtained by calculating from the individual degree of substitution. All the reactions at each condition were repeated three times and the degree of substitution of each hydroxypropylated starch was average from their three repetitions, which was the means of three determinations. It was found that the condition of the reaction in water that gave highest degree of substitution of 0.2797 and reaction efficiency of 71.5% was sodium hydroxide 2%, sodium sulfate 20% and propylene oxide 14% based on the dry starch weight. The pasting property of the hydroxypropylated tapioca starch with various degree of substitution was examined and compared with the native tapioca starch. It was revealed that the gelatinization temperatures of all hydroxypropylated starches was lower and the peak viscosity was higher than the native tapioca starch. In addition, the granule morphology the hydroxypropylated tapioca starch was about the same as the native tapioca starch indicating that the hydroxypropylation did not damage the starch granule.

Program..... Student's signature....Jarunee Srisanit....

Field of study Petrochemistry and Polymer science Advisor's signature....

Academic year.....2003..... Co-advisor's signature.....

Thesis Title	Reaction Efficiency Enhancement of Hydroxypropylated Tapioca Starch
By	Miss Jarunee Srisanit
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Science

(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Member

(Werawat Lertwanawatana, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express the grateful appreciation to her advisor, Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon for providing valuable advice, encouragement and assistance throughout the course of this research. In addition, the author as wishes to express deep appreciation to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri, Dr. Werawat Lertwanawatana and Associate Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri, serving as the chairman and members of the thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments.

Appreciation is also extended to the Siam Modified Starch Co., Ltd. (SMS) for donating the native tapioca starch and propylene oxide. the Department of chemistry and the Department of Food Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing experimental facilities.

Further acknowledgement is extended to her friends for their friendship, helpfulness, cheerfulness, suggestion, and encouragement. Finally, the author is very appreciate to her parents for their support, understanding and patience during this pursuit.

Jarunee Srisanit

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT IN THAI iv
ABSTRACT IN ENGLISH v
ACKNOWLEDGEMENTS vi
CONTENTS vii
LIST OF TABLES xi
LIST OF FIGURES xii
LIST OF SCHEME xv
LIST OF ABBREVIATIONS xv

CHAPTER I: INTRODUCTION

1.1 Introduction 1
1.2 Objective 2
1.3 Scope of the Research 2

CHAPTER II: THEORETICAL BACKGROUND

2.1 Tapioca 3
2.2 Starch 8
2.2.1 Characteristics of Starch Granules 8
2.2.2 Chemical Structure of Starch 9
2.2.3 Gelatinization Phenomena 13
2.3 Modified Starches 15
2.3.1 Chemically Modified Starches 17
2.3.1.1 Acid Conversions or Acid-Modified Starch 17
2.3.1.2 Hydroxyethylated Starch 17
2.3.1.3 Starch Phosphate Monoesters 18
2.3.1.4 Cross-linked Starch 18
2.3.1.5 Acetylated Starch 19

CONTENTS (continued)

2.4 Hydroxypropylated Starch 19
2.4.1 Reaction Mechanism 19
2.4.2 Reaction Conditions 21
2.4.2.1 Aqueous Reactions 21
2.4.2.2 Nonaqueous Reactions 21
2.4.2.2.1 DryReaction 21
2.4.2.2.2 Organic Liquid Slurry Reaction 22
2.4.3 Degree of Substitution 22
2.4.4 Reaction Efficiency 24
2.4.5 Brabender Viscoamylograph 24
2.4.6 Application of Hydroxypropylated starches 25
2.4 Literature Reviews 26

CHAPTER III: EXPERIMENTAL PROCEDURE

3.1 Materials 30
3.1.1 Tapioca Starch 30
3.1.2 Hydroxypropylating Agents 30
3.2 Instruments 30
3.3 Experimental Procedure 31
3.3.1 Preparation of Hydroxypropylation of Tapioca Starch 31
3.3.2 Determination Degree of Substitution by ^{1}H-NMR 31
3.4 Examination of Physical Properties 31
3.4.1 Viscosity Measurement 31
3.4.2 Moisture Determination 32
3.4.3 Starch Morphology 32

CONTENTS (continued)

CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Preliminary Study on Hydroxypropylation of Tapioca Starch 34
4.1.1 The Pasting property of Hydroxypropylated Tapioca Starch 35
4.2 The Formation of Hydroxypropylated Tapioca Starch 36
4.3 Parameters Affecting on Reaction Efficiency 38
4.3.1 Effect of Sodium Sulfate 38
4.3.2 Effect of Sodium Hydroxide 40
4.3.3 Effect of Propylene Oxide 42
4.3.4 Effect of Reaction Time 44
4.4 Experimental Factorial Design for Starch Hydroxypropylation in Water 46
4.4.1 Hydroxypropylation of Tapioca Starch According to 3^k Factorial Design 46
4.4.2 Degree of Substitution of Hydroxypropylated Tapioca Starch as Determined by ^{1}H-NMR spectroscopy 48
4.5 Experimental Factorial Design for Starch Hydroxypropylation in Aqueous Alcohol 53
4.6 High Degree of Substitution of Hydroxypropylated Tapioca Starch 55
4.7 Examination of Physical Properties of Hydroxypropylated Tapioca Starch 57
4.7.1 Gelatinization Temperature 57
4.7.2 Moisture 61
4.7.3 Granule Morphology of the Hydroxypropylated Starch 61

CHAPTER V: CONCLUSION AND SUGGESTIONS

5.1 Conclusion 63
5.2 Suggestions of Further Work 64

CONTENTS (continued)

REFFERENCES 65

APPENDICES 68
APPENDIX A 69
APPENDIX B 70
APPENDIX C 71
APPENDIX D 72
APPENDIX E 74
APPENDIX F 76
APPENDIX G 78
APPENDIX H 80
APPENDIX I 81
APPENDIX J 82
VITAE 83

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLES **PAGE**

2.1 Cassava: Harvested area and production in 1998-2000 4
2.2 General properties of cassava starch 6
2.3 Percent of amylose and amylopectin in reserve plant starch 10
2.4 Starch Granule Characteristics 14
2.5 Type and properties of modified starches 16
4.1 Hydroxypropylation of tapioca starch at the primary condition. 33
4.2 Effect of the concentration of sodium sulfate on degree of substitution and reaction efficiency. 39
4.3 Effect of the amount of sodium hydroxide on degree of substitution and reaction efficiency 40
4.4 Effect of propylene oxide concentration on Degree of substitution and reaction efficiency 42
4.5 Effect of reaction time on degree of substitution and reaction efficiency 44
4.6 Hydroxypropylation of tapioca starch in water 47
4.7 Hydroxypropylation of tapioca starch in aqueous ethanol 54
4.8 High degree of substitution of hydroxypropylated tapioca starch in water 56
4.9 Effect of substitution on gelatinization temperature of hydroxypropylated tapioca starch 58

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURES **PAGE**

2.1 Cassava starch production in1997-2001 in Thailand 5

2.2 Pasting history of corn, sorghum and wheat starches with tapioca added for comparison. 7

2.3 Partial structures of amylose and amylopectin 12

2.4 Typical pasting behavior of starches from three genotypes of maize 15

4.1 The ^{1}H-NMR spectra of native tapioca starch (A) and hydroxypropylated tapioca starch with DS 0.0999 (B 34

4.2 Pasting properties of native starch and hydroxypropylated tapioca starch (DS 0.0999) 35

4.3 Dependence of degree of substitution on the concentration of sodium sulfate 39

4.4 Dependence of degree of substitution on the concentration of sodium hydroxide 41

4.5 Dependence of degree of substitution on the concentration of propylene oxide 43

4.6 Dependence of degree of substitution on reaction time 45

4.7 The ^{1}H-NMR spectrum of native and hydroxypropylated tapioca starch with various DS 48

4.8 Degree substitution of hydroxypropylated tapioca starch depending on sodium hydroxide and propylene oxide at certain sodium sulfate concentration A)10% w/w, B) 15% w/w and C) 20% w/w based on the dry starch weight 50

4.9 Reaction efficiency of hydroxypropylated tapioca starch depending on sodium hydroxide and propylene oxide at certain sodium sulfate concentration A) 10% w/w B) 15% w/w and C) 20% w/w based on the dry starch weight 52

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURES **PAGE**

4.10 The ^{1}H-NMR spectrum of native tapioca starch and high degree of substitution (DS =0.2797) 56
4.11 The pasting property of starch 57
4.12 Brabender Viscograph of tapioca starch and hydroxypropylated tapioca starch with various DS 59
4.13 Scanning electron micrograph of native tapioca starch 61
4.14 Scanning electron micrographs of hydroxypropylated tapioca starch 62

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEME

SCHEME **PAGE**

2.1 The generally accepted mechanisim for the reaction of propylene oxide and starch under alkaline conditions 19

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

AGU	: Anhydroglucose Unit
bp	: Boiling point
BU	: Brabender Unit
^{O}C	: Degree Celsius
DS	: Degree of substitution
DP	: Degree of Polymerization
EtOH	: Ethanol
FAD	: Food and Drug Adminstration
g	: Gram (s)
^{1}H-NMR	: Proton Nuclear Magnetic Resonance
hrs	: Hour(s)
kV	: Kilo volt
min	: minute
MS	: Molar substitution
NaOH	: Sodium hydroxide
Na_2SO_4	: Sodium sulfate
PO	: Propylene oxide
RE	: Reaction efficiency
SEM	: Scanning electron microscopy
S_N2	: Substitutive nucleophilic bimolecular
δ	: Chemical shift
μm	: Micrometer

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย