

University of Groningen

## Starch modifications in supercritical CO<sub>2</sub>

Muljana, Henky

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2010

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Muljana, H. (2010). *Starch modifications in supercritical CO<sub>2</sub>*. Groningen: s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

# Samenvatting

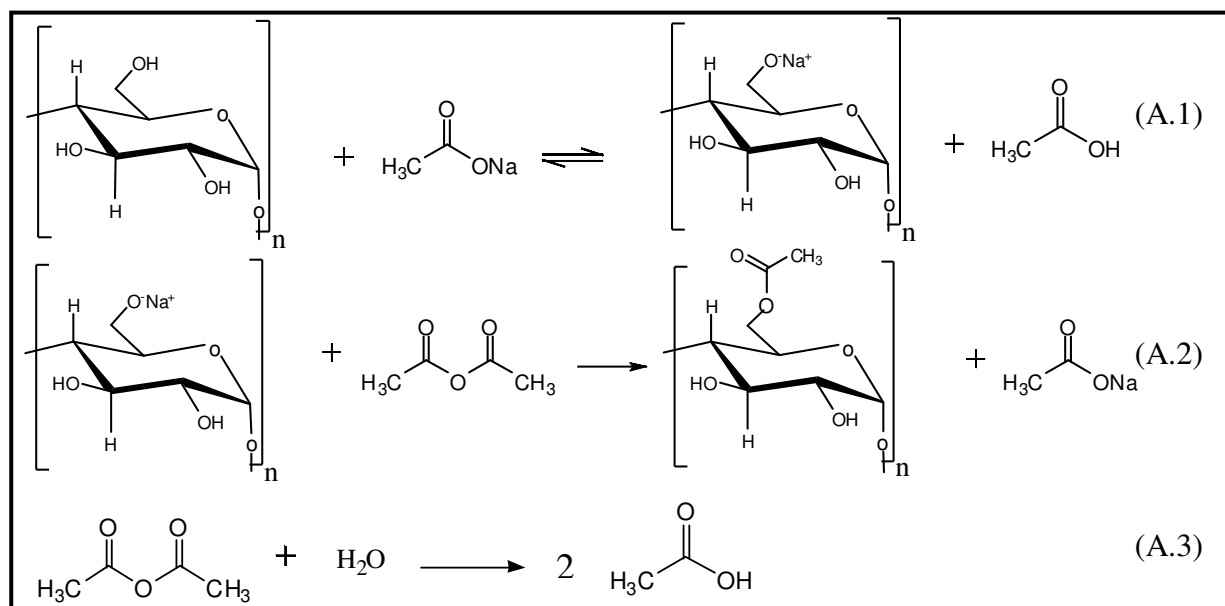
In dit proefschrift wordt een oriënterende studie naar het potentieel van superkritisch kooldioxide ( $scCO_2$ ) als oplosmiddel voor de chemische modificatie van zetmeel beschreven. De nadruk ligt op de acetylering van aardappelzetmeel met azijnzuuranhydride (AAH) en de verestering van dit type zetmeel met vetzuur derivaten als reactanten.

Geacetyeerde zetmelen zijn belangrijke commerciële producten. Ze worden in het algemeen gemaakt door zetmeel te laten reageren met AAH in water in de aanwezigheid van een basische katalysator zoals natriumacetaat (NaOAc) (Schema A). Een ongewenste nevenreactie is de hydrolyse van AAH tot azijnzuur (AA) (Schema A.3). In conventionele processen wordt gewerkt met relatief lage zetmeelconcentraties (tussen 35 en 42%  $w_t/w_i$ ) om mengproblemen te vermijden. De hydrolyse reactie moet dan met geavanceerde AAH dosering methoden onderdrukt worden (Schema A.3).

Een ander groot nadeel van het gebruik van water zijn de hoge kosten van waterverwijdering na de reactie in de droogsectie van het proces. Om de selectiviteit te verbeteren kunnen organische oplosmiddelen zoals pyridine en DMSO worden gebruikt. Deze oplosmiddelen hebben een veel hogere milieu belasting dan water en zijn ook moeilijk van het product te scheiden als gevolg van hun lage vluchtigheid.

Zetmeel esters van lange vetzuren zijn te bereiden door zetmeel met vetzuur derivaten als vinylesters (bv. vinylauraat, vinylstearaat), vetzuurchloriden, of vetzure methylesters (bv. methylpalmitaat, methylauraat) te laten reageren in de aanwezigheid van basische zouten als katalysator. Normaliter worden organische oplosmiddelen zoals pyridine of DMSO gebruikt. Het gebruik van deze organische oplosmiddelen vormt een groot probleem voor het verder opschalen van het proces. Dit geeft aan dat het van groot belang

is om voor beide zetmeel modificatie reacties milieuvriendelijke oplosmiddelen te ontwikkelen en toe te passen (**Hoofdstuk 1**).



Schema A. Zetmeel acetylering met AAH als reactant en NaOAc als basische katalysator.

Van de diverse groene oplosmiddelen wordt  $\text{scCO}_2$  als een zeer veelbelovende optie beschouwd. Het is niet giftig, in het algemeen inert en het is bekend dat het een positief effect kan hebben op reactie snelheden en selectiviteiten (**Hoofdstuk 1**). Het doel van dit promotie onderzoek is om na te gaan of superkritisch kooldioxide ( $\text{scCO}_2$ ) een geschikt oplosmiddel is voor de verestering van zetmeel. In dit kader zijn er experimentele en modellering studies naar zetmeel modificatie reacties uitgevoerd (**Hoofdstukken 2, 3, 4, en 5**) en tevens is de interactie tussen zetmeel en  $\text{CO}_2$  op fundamenteel niveau bestudeerd (**Hoofdstukken 6 en 7**).

De acetylering van aardappelzetmeel met azijnzuuranhydride (AAH) en een aantal basische katalysatoren worden in **Hoofdstuk 2, 3, en 4** beschreven. De acetylering reactie werd aanvankelijk bij vrij lage druk (6 - 9.8 MPa) bestudeerd (**Hoofdstuk 2**). In latere studies bleek dat de experimenten beschreven in dit hoofdstuk onder subkritisch

omstandigheden zijn uitgevoerd. Onder deze condities wordt geacetyleerd aardappelzetmeel met een substitutiegraad (DS) tussen de 0.01 en 0.46 verkregen. Andere belangrijke reactieparameters zoals de anhydride conversie ( $X_{AAH}$ ) (10 % - 80 %), en de selectiviteit van de reactie ( $S_{SA}$ ) (2% - 18%) zijn ook bepaald. De experimentele resultaten zijn gemodelleerd en hebben geleid tot statistisch relevante modellen ( $R^2$  en  $R^2_{adj}$  van 0.9 - 0.98) die het effect van de procesvariabelen op de DS,  $X_{AAH}$  en  $S_{SA}$  kwantificeren. De modellen geven aan dat de temperatuur, het water gehalte van het gebruikte zetmeel en de NaOAc/zetmeel verhouding een significante rol spelen, terwijl het effect van druk (tussen 6 - 9.8 MPa) beperkt is. Ter vergelijking werden een aantal experimenten uitgevoerd in water en de resultaten bevestigen dat  $CO_2$  een goed oplosmiddel is voor de acetylering van zetmeel.

Wanneer de reacties bij een hogere  $CO_2$  druk (8 – 25 MPa, 90 °C en een NaOAc/zetmeel ratio van 4.35 mol/mol AGU) worden uitgevoerd (**Hoofdstuk 3**), heeft de druk een groter effect op de DS,  $X_{AAH}$ , en  $S_{SA}$ . Dit impliceert dat de druk een geschikte procesparameter is om de DS te sturen. De hoogste DS waarde (0.29) werd dicht bij het kritische punt van het mengsel (15 MPa) gevonden. Dit kritische punt werd bepaald door experimenten uit te voeren in een hoge druk kijklcel. Voorts toonden experimenten met variatie aan zetmeel korrelgroottes aan dat er een duidelijke correlatie bestaat tussen de DS en de korrelgrootte. Dit impliceert dat de massaoverdracht binnen de korrel de overall reactiesnelheid beperkt en dat massatransport in de korrel belangrijker is dan de intrinsieke kinetiek van de reacties. Verdere studies zijn nodig om de complexe interactie tussen massaoverdracht in de korrel en de acetylerings kinetiek te kwantificeren.

In **Hoofdstuk 4** wordt een systematische studie beschreven naar de effecten van procesparameters op de DS voor de acetylering van zetmeel onder hoge druk  $CO_2$  met diverse basische katalysatoren en AAH als reactant. De hoogste DS waarde (0.49) werd

verkregen met kaliumcarbonaat ( $K_2CO_3$ ) als katalysator, bij een temperatuur van 90 °C, een druk van 15 MPa en een katalysator/zetmeel verhouding van 0.5 mol/mol AGU. De experimentele gegevens van 22 experimenten zijn met niet-lineaire multivariabele regressie geanalyseerd om de effecten van de proces parameters op de DS en  $X_{AAH}$  te kwantificeren. In overeenkomst met de experimenten laten de modellen een positieve invloed van temperatuur en katalysator/zetmeel verhouding op de DS van het product zien, terwijl voor de druk een optimum wordt waargenomen. Belangrijke product eigenschappen (viscositeit in water en relevante thermische eigenschappen) zijn bepaald en vergeleken met typische producten die in water zijn bereid. De resultaten laten opmerkelijke verschillen zien wat betreft thermische stabiliteit en viscositeit profielen.

**Hoofdstuk 5** beschrijft een experimentele studie naar het gebruik van  $scCO_2$  voor de synthese van vetzure esters van aardappelzetmeel. De reacties zijn uitgevoerd in een breed drukgebied (6 - 25 MPa), bij temperaturen tussen 120 en 150 °C en met diverse basisch katalysatoren en vetzuurderivaten (methylesters, vinylesters en anhydrides). Er zijn producten gemaakt met DS waarden van 0.01 tot 0.31, afhankelijk van de procescondities, het type katalysator en het vetzuur reagens. De combinatie van  $K_2CO_3$  en vinyl lauraat gaf de hoogste DS (DS = 0.31 bij 150 °C, 8 MPa). De DS van de producten is sterk afhankelijk van de temperatuur en de druk. De DS neemt toe bij hogere temperaturen, terwijl er een maximum DS wordt waargenomen bij een druk van 8 MPa (**Hoofdstuk 5**). Klaarblijkelijk spelen er twee tegenovergestelde effecten een rol. In het lage drukgebied (onder 8 MPa) neemt de oplosbaarheid van  $CO_2$  toe in de zetmeel matrix bij hogere drukken. Dit verhoogt de snelheid van diffusie van de reactanten en leidt uiteindelijk tot hogere DS waarden. In het hoge drukgebied (boven 8 MPa) overheerst een compressie effect als gevolg van de hoge druk op de zetmeel korrel. Dit leidt tot lagere diffusie snelheden van de reactanten in de zetmeel korrels en een lagere DS. De relevante producteigenschappen zijn bepaald en

geëvalueerd. De apolaire vetzuur ketens blijken een groot effect te hebben op belangrijke producteigenschappen zoals hydrofobiciteit en thermisch gedrag.

Een diepgaande studie naar de mate van gelatinisering van aardappelzetmeel door een behandeling met scCO<sub>2</sub> wordt in **Hoofdstuk 6** beschreven. In de aanwezigheid van CO<sub>2</sub> zwellen, plastificeren en gelatiniseren de zetmeel korrels (*in situ* FT-IR, XRD, en DSC analyses). Een reeks experimenten onder N<sub>2</sub> druk bevestigen dat scCO<sub>2</sub> een bijzondere rol in het gelatiniserings proces speelt. Kwantificering van de graad van gelatinisering (DG) door DSC analyse toont aan dat zetmeel gelatinisering door zowel temperatuur als druk wordt veroorzaakt (Hoofdstuk 6).

De oplosbaarheid van CO<sub>2</sub> in puur aardappelzetmeel (NPS) en aardappelzetmeelacetaat (SA) bij twee verschillende temperaturen (50 °C en 120 °C) en verschillende druk (tot 25 MPa) is experimenteel bepaald met een magnetisch suspensie balans (**Hoofdstuk 7**). Het oplosbaarheids gedrag van CO<sub>2</sub> in zetmeel is zeer sterk afhankelijk van de temperatuur en de druk. Deze thermodynamische studie toont aan dat de DG en de oplosbaarheid van CO<sub>2</sub> in de zetmeel korrels gecorreleerd zijn. De mate van DG is een functie van de hoeveelheid CO<sub>2</sub> in de zetmeel matrix en *vice versa*, een hoger DG zal ook de toegankelijkheid van CO<sub>2</sub> in de zetmeel matrix verhogen (**Hoofdstukken 6 en 7**). Een andere belangrijke vinding is de aanwezigheid van specifieke inter-moleculaire interacties tussen de carbonyl groep van zetmeelacetaat (SA) en CO<sub>2</sub> (FT-IR studies). Deze gunstige interactie kan de hogere oplosbaarheid van CO<sub>2</sub> in SA, in vergelijking met NPS, verklaren. Bovendien zijn de experimentele oplosbaarheden van CO<sub>2</sub> in zetmeel en de zwellingsgraad voor zowel puur aardappelzetmeel als SA succesvol gemodelleerd met de Sanchez Lacombe toestandsvergelijking (S-L EOS) (**Hoofdstuk 7**).

