

การเตรียมผลึกแป้งข้าวเจ้าระดับนาโนที่มีสมบัติต้านทานน้ำโดยการ เชื่อมโยงข้ามด้วยกรดซิตริก

Preparation of Starch Nanocrystals With Hydrophobic Property by Citric Acid Crosslinking

กนกวรรณ ฤทธิวุธ (Kanokwan Rittiwut)* ภาสกร จุฑากฤษฏา (Pasakorn Jutakradsada)**

วิมลพร เอี่ยมอมรพันธ์ (Wimonporn Iamamornphan)*** ขนิษฐา คำวิลัยศักดิ์ (Khanita Kamwilaisak)^{1****}

(Received: October 1, 2021; Revised: December 8, 2021; Accepted: December 14, 2021)

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้นำเสนอการเพิ่มมูลค่าของแป้งข้าวเจ้า ด้วยการปรับปรุงแป้งข้าวเจ้าให้มีประสิทธิภาพในการนำไปเป็นสารต้านทานน้ำเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและยาโดยการนำแป้งข้าวเจ้ามาผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเพื่อสังเคราะห์ผลึกแป้งนาโน (Starch nanocrystal; SNC) ที่สภาวะความเข้มข้นคงที่ที่ 2.2 โมลาร์ โดยศึกษาผลของเวลาที่ 5-7 วัน และนำไปปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลด้วยการเชื่อมโยงข้าม (crosslink) ด้วยกรดซิตริก ในช่วงความเข้มข้น 30-50 ร้อยละโดยน้ำหนักวิเคราะห์ผลึกแป้งนาโนที่เตรียมได้ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ขนาดของอนุภาคด้วยเครื่อง Zetasizer เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) และทดสอบคุณสมบัติการต้านทานน้ำด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส โดยผลการวิจัยพบว่าแป้งข้าวเจ้าที่ผ่านการไฮโดรไลซิส ที่ระยะเวลา 6 วัน มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 48 ผลึกแป้งนาโนที่ผ่านปรับปรุงด้วยกระบวนการเชื่อมโยงข้าม มีคุณสมบัติเหมาะสำหรับการเป็นต้านทานน้ำได้ในทุกตัวอย่าง โดยผลึกแป้งนาโนที่ปรับปรุงด้วยกรดซิตริกที่ความเข้มข้นร้อยละ 50 ได้ค่ามุมองศาการต้านทานน้ำสูงสุดที่ 79.0° แป้งข้าวเจ้าที่เหลือใช้จากกระบวนการผลิตเมื่อผ่านการปรับปรุงสมบัติจะมีสมบัติความต้านทานน้ำซึ่งเป็นสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ต่อไปในอุตสาหกรรมอาหารและยา

ABSTRACT

This study aims to produce and modify a starch nanocrystal to improve the hydrophobicity property. The rice starch was H_2SO_4 hydrolysis at 2.2 M with various hydrolysis times (5, 6, and 7 days). Citric acid with different concentrations (30, 40, and 50 %wt) was utilized to modify the surface by crosslinking. The physical and chemical properties of starch, starch nanocrystal, and modified starch nanocrystal were analyzed by X-ray diffraction powder, Fourier transforms infrared spectroscopy particle size analysis, and optical contact angle. The results showed the %crystallinity was increased by 48% when hydrolysis time at six days. The maximum contact angle at 79.0° was obtained at modified starch nanocrystal with 50%wt citric acid, which provided suitable hydrophobic material. The study can be an alternative way to apply rich flour in the drug and food industries.

คำสำคัญ: แป้งข้าวเจ้า คุณสมบัติการต้านทานน้ำ การเชื่อมโยงข้าม

Keywords: Rice starch, Hydrophobicity property, Crosslinking

¹Corresponding author: khanita@kku.ac.th

*นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

***นักวิทยาศาสตร์ชำนาญการ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

****รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

แป้งเป็นวัสดุที่พบได้ง่ายตามธรรมชาติ และยังเป็นผลผลิตที่ได้จากอุตสาหกรรมเกษตร โดยโครงสร้างโมเลกุลของแป้งมีลักษณะเป็นสาขาโฮโมพอลิเมอร์ ที่เกิดจากสายโซ่ยาวของกลูโคสที่ประกอบด้วย -1,4 เส้นตรง และ -1,6 สาขา (It is a branched homopolymer of glucose linked by -1,4 linear and -1,6 branched bond) ซึ่งการเรียงตัวดังกล่าวจะทำให้แป้งมีโครงสร้างผลึกและอสัณฐาน (crystalline and amorphous region) โดยปัจจุบันการพัฒนาคุณสมบัติของแป้งเพื่อเพิ่มมูลค่าได้มีการศึกษาจำนวนมาก [1] ซึ่งแป้งที่ได้จากข้าวหักเป็นผลผลิต ที่ได้จากเศษวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการขัดสีข้าว [2] จึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับการพัฒนาแป้งให้อยู่ในรูปของ ผลึกแป้งนาโน (SNC) ในปัจจุบันการสังเคราะห์ SNC จากแป้งยังคงใช้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรดหรือเอนไซม์ในการ ย่อยสลายส่วนที่เป็นอสัณฐานเพื่อให้เหลือเพียงส่วนที่เป็นผลึก [3] ถึงแม้ว่ากระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ (enzymatic hydrolysis) จะเป็นกระบวนการที่ดำเนินการภายใต้สภาวะปลอดภัย ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่ข้อจำกัด กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์คือ ปฏิกริยาเคมีที่เกี่ยวข้องจะว่องไวต่อสภาวะการทำงานจึงจำเป็นต้องควบคุมสภาวะการทำงานของปฏิกริยาโดยถ้าสภาวะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยจะส่งผลต่อปฏิกริยามาก ในขณะที่กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรดจะควบคุมสภาวะการทำงานได้ง่ายกว่า แต่ปัญหาเรื่องความเป็นพิษจากกรดยังคงเป็นข้อจำกัดที่สำคัญ ซึ่งการแก้ปัญหาความเป็นพิษทางด้านชีวการแพทย์ได้มีการศึกษาและพัฒนาวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรดที่มีความรุนแรงต่ำและไม่ก่อให้เกิดความเป็นพิษ เช่น กรดซัลฟูริก[4]และกรดไฮโดรคลอริก[5-6] แต่เนื่องจาก SNC มีคุณสมบัติที่ชอบน้ำจึงต้องทำการปรับปรุงคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับเป็นสารลดแรงตึงผิวสำหรับการประยุกต์ ด้านวัสดุนำส่งยา (Drug delivery) หรือ นำส่งยาเม็ดที่ปลดปล่อยแบบ pulsatile ช่วยให้เกิดการปลดปล่อยยาอย่างรวดเร็ว [7] นอกจากนี้ บนพื้นผิวของ SNC มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl groups) ที่เหมาะแก่การปรับปรุงพื้นที่ผิวได้ง่ายด้วย การเปลี่ยนให้เป็น หมู่คาร์บอกซิเลต (Carboxylate) โดยการใช้กระบวนการทางปฏิกริยาเคมีด้วยการสร้างกิ่ง (grafting polymer) การปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลให้มีหมู่คาร์บอกซิเลตบนพื้นผิวจะส่งผลให้อนุภาคสามารถยึดเกาะกับอนุภาคน้ำมันได้อย่างมีประสิทธิภาพ และมีความเสถียรที่ดีขึ้น[8]โดย Tan Y [9]ได้ทำการเชื่อมโยงข้าม ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสทำให้ได้ขนาดของแป้งอยู่ในระดับ 50-100 นาโนเมตร ต่อมา Zhou J [10] ได้ผลการทดลองการเชื่อมโยงข้าม ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมงได้มุมสัมผัสหยดน้ำที่มากที่สุดเท่ากับ 60 องศา

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการปรับปรุงผลึกแป้งนาโน (SNC) จากแป้งข้าวเจ้าด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไฮโดรคลอริก และปรับปรุงคุณสมบัติให้เหมาะสมในการเป็นอิมัลซิไฟเออร์ (SNC-M) ด้วยเทคนิคการการเชื่อมโยงข้ามโดยใช้กรดซิตริก ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อหาความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับมุมสัมผัสที่ใกล้เคียง 90 องศาแล้วนำไปตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ ด้วยการใช้การวิเคราะห์ผลึกด้วย XRD และองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง FT-IR และวิเคราะห์คุณสมบัติด้านทานน้ำด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส โดยผลการศึกษา นี้จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นอนุภาคนาโนที่มีคุณสมบัติด้านทานน้ำในการเป็นวัสดุนำส่งยา

วิธีการศึกษา

1. สารเคมี

ในงานวิจัยนี้ใช้แป้งข้าวเจ้าในเกรดการค้าจากบริษัท ไทยวา จำกัด (มหาชน) กรดไฮโดรคลอริก กรดซิตริก กรดอะซิติก เอทานอล จากบริษัท อาร์ซีไอ แล็บสแกน (ประเทศไทย)

1.1 การเตรียมผลึกแป้งนาโน (SNC)

วิธีการเตรียมผลึกแป้งนาโน (SNC) จากแป้งข้าวเจ้าอ้างอิงจากงานวิจัยของ Angellier [5] โดยนำแป้งข้าวเจ้า ปริมาณ 25 กรัม จะถูกเตรียมในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ที่ความเข้มข้น 2.2 M ในปริมาณ 250 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารที่เตรียมไว้ไปต้มในเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เขย่าความเร็วรอบ 180 รอบ ต่อนาที เป็นระยะเวลา 5 6 และ 7 วัน (โดยนิยามชื่อว่า 2M5D 2M6D และ 2M7D ตามลำดับ) หลังจากครบ เวลามา ล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งได้ค่า pH เป็นกลางแล้วนำมาเหวี่ยงแยกด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน เอาส่วน ที่เป็นของแข็ง จะถูกนำไปทำให้แห้งด้วยกระบวนการพรีชทายที่อุณหภูมิ - 40 องศาเซลเซียส เพื่อใช้ในการทดลองต่อไป

1.2 การปรับปรุงคุณสมบัติด้านทานน้ำ (Hydrophobicity) ของ SNC ด้วยกรดซิตริก

ปรับปรุงคุณสมบัติด้านทานน้ำของ SNC ดำเนินการโดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Nikfarjam[11] ด้วยการผสม SNC 2 กรัม ลงในสารละลายกรดซิตริกร้อยละ 10 30 และ 50 โดยน้ำหนักในเอทานอลปริมาตร 20 มิลลิลิตร (โดยนิยาม ชื่อ ตัวอย่างว่า 10%wt Critic acid-SNC 30%wt Critic acid-SNC และ 50%wt Critic acid-SNC ตามลำดับ) แล้วนำไป ทิ้งไว้ในเพลทแก้วเพื่อให้เกิดโครงสร้างหมู่คาบอซิลเลท บนพื้นผิวของ SNC ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพลทแก้ว ถูกนำไปอบด้วยอุณหภูมิ 50 °C เพื่อไล่เอทานอลออกจากโครงสร้างด้วยระบบสุญญากาศเพื่อรักษาค่า % yield ของแป้ง [12-13] เมื่อระเหยเอทานอล สมบูรณ์จะถูกอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แป้งที่ถูกปรับปรุง คุณสมบัติจะถูกล้างด้วยน้ำกลั่น ซ้ำ 3 รอบ เพื่อล้างกรดซิตริกที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก แล้วใช้เอทานอลไล่ น้ำออก จากนั้นจึง นำไปอบที่ 50°C จะได้ Critic acid-SNC ที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการต่อไป

2. การวิเคราะห์

2.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ตัวอย่างแป้งข้าวเจ้าและ SNC ที่เตรียมที่เวลาต่างๆ จะถูกร่อนผ่านตะแกรงร่อนขนาด 80 mesh และถูกพรี ชดราย เพื่อกำจัดความชื้นก่อน จากนั้นจึงทำการศึกษาระนาบผลึก ขนาดผลึก และ ค่าความเป็นผลึก ของตัวอย่างด้วย การ วิเคราะห์จากเครื่อง X-ray diffraction (XRD) ยี่ห้อ Panalytical รุ่น Empyrean โดยใช้ระนาบการสแกนระหว่าง 5° ถึง 45° ด้วยอัตราเร็วของการสแกนเท่ากับ 4°/min โดยคำนวณค่าความเป็นผลึกซึ่งใช้โปรแกรม origin lab ในการ คำนวณ หาพื้นที่ ซึ่งการคำนวณหาค่าความเป็นผลึกจะอ้างอิงจากงานวิจัยของ Woranuch [14] โดยเริ่มคำนวณพื้นที่ ได้กราฟ ของส่วนที่เป็นผลึกจากพีคที่ 15° ถึง พีคที่ 23° และหาขนาดผลึกดังสมการที่ 1

$$\text{ค่าความเป็นผลึก(\%)} = \frac{\alpha_t - \alpha_a}{\alpha_t} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ α_t คือ พื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด
 α_a คือ พื้นที่ใต้กราฟส่วนที่เป็นอสัณฐาน

2.2 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

ตัวอย่างแป้งข้าวเจ้า SNC ที่เตรียมที่เวลาต่างๆ และตัวอย่าง Critic acid-SNC ที่ความเข้มข้นของกรดซิตริก ต่างๆ จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ตัวอย่างของแข็งปริมาณ 3 มิลลิกรัม จะถูกบิบบอัดลงแม่พิมพ์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1 มิลลิเมตร และวิเคราะห์หาค่าประกอบทางเคมีที่ ความยาวคลื่น 4000 ถึง 500 cm^{-1}

2.3 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคระดับนาโน (Particle size analyzer)

การวัดขนาดของอนุภาคที่อยู่ในรูปสารแขวนลอยของตัวอย่างแป้งข้าวเจ้า SNC ที่เตรียมที่เวลาต่างๆ และตัวอย่าง Critic acid-SNC ที่ความเข้มข้นของกรดซิตริกต่างๆ ต้องเตรียมในตัวอย่างที่เป็นของเหลวโปร่งใส ทำการวัดที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง Particle size analyzer ยี่ห้อ Zetasizer รุ่น Nano S90

2.4 การวิเคราะห์การต้านทานน้ำด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส (Optical Contact angle)

การวิเคราะห์คุณสมบัติของการต้านทานน้ำ (Hydrophobic property) จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส โดยการวิเคราะห์จากองศาของน้ำที่หยด ณ สภาพอุณหภูมิห้อง ตัวอย่าง Critic acid-SNC ที่ความเข้มข้นของกรดซิตริกต่างๆ จะนำมาเตรียมก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยตัวอย่างของแข็งจะถูกบีบอัดในเครื่องอัดเม็ดยาเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร และทำการอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง การวิเคราะห์นี้จะใช้การเทคนิคจากการถ่ายภาพของหยดน้ำ (ปริมาตร 2 ไมโครลิตร)

ผลการทดลอง

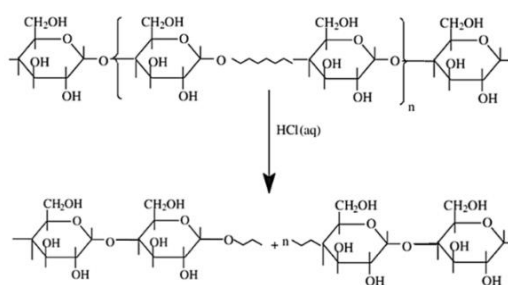
1. ผลการวิเคราะห์ผลึกจากการเตรียมผลึกแป้งนาโน (SNC) โดยการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไฮโดร

คลอริกเวลาการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

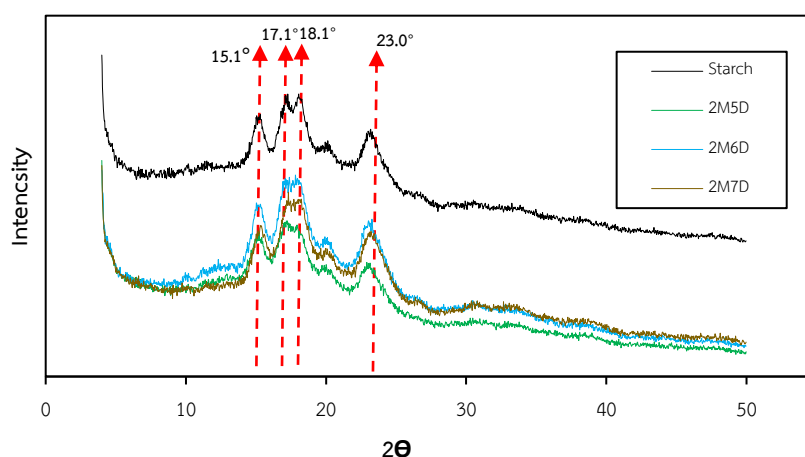
ตัวอย่างของแป้งข้าวเจ้าและแป้งข้าวเจ้าที่ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกคงที่ที่ 2.2 โมลาร์ เวลา 5 6 และ 7 วัน จะถูกนำมาใช้วิเคราะห์เพื่อที่จะศึกษาลักษณะโครงสร้างของผลึกและการเปลี่ยนแปลงของลักษณะผลึกที่เกิดขึ้นหลังการไฮโดรไลซิส ดังภาพที่ 2 โดยพบว่าลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวอย่างทั้งหมดจะมีความเป็นผลึกแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยซึ่งแสดงพิคการเลี้ยวเบนที่ชัดเจน ณ ตำแหน่ง 15.1° , 17.1° , 18.1° และ 23° ตามลำดับ แสดงถึงลักษณะพื้นฐานของผลึกแป้งโครงสร้างแบบ V-type single-helix [15] ซึ่งเป็นลักษณะพื้นฐานของผลึกแป้งสายโซ่ยาวที่ถูกยึดเกาะกันด้วยกลุ่มของอะซิทิล (Acetyl groups) จึงทำให้ลักษณะพื้นฐานของผลึกแป้งมีการเรียงตัวเป็นสายโซ่ ที่บิดไปมาในรูปแบบเกลียว (Helix) หรือ แบบเกลียวคู่ (Double helix) เมื่อคำนวณค่าความเป็นผลึกตามวิธีของ Lopez-Rubio, Flanagan [16] ได้ผลการคำนวณดังภาพที่ 3 พบว่ากระบวนการไฮโดรไลซิสแป้งด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ระยะเวลาแตกต่างกันนั้น ส่งผลต่อขนาดของผลึกอย่างมีนัยสำคัญ โดยพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกก็จะสูงขึ้นด้วย ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดจากไฮโดรเนียมไอออน (H^+) ในกรดไฮโดรคลอริกไปย่อยส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ของแป้งออกจึงทำให้ค่าความเป็นผลึก (Crystallinity) ของแป้งสูงขึ้น มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังภาพที่ 1 โดยในงานวิจัยนี้พบว่าค่าความเป็นผลึกของแป้งที่ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นกรด 2.2 M จะมีค่าที่สูงที่สุด ที่เวลา 6 วัน โดยมีค่าความเป็นผลึกของแป้งที่สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 47.08 ± 2.58 ในขณะที่แป้งข้าวเจ้าที่ไม่ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสมีค่าความเป็นผลึกที่ร้อยละ 37.25 ± 1.86 และแป้งที่ผ่านการไฮโดรไลซิส 5 และ 7 วัน จะมีค่าความเป็นผลึกเท่ากับร้อยละ 38.19 ± 2.29 และ 42.89 ± 3.00 ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองนั้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Li and Hu [17] ซึ่งพบว่าปัจจัยหลักของการเพิ่มค่าความเป็นผลึกของแป้งที่ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสคือความเข้มข้นของกรด และ เวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยหากใช้ความเข้มข้นกรดหรือระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่มากไปจะส่งผลให้ขนาดผลึก ของ แป้งลดลงแทนเนื่องจากกรดได้ย่อยสลายส่วนที่เป็นผลึกขนาดเล็กในโครงสร้างแป้ง

2. การปรับปรุงคุณสมบัติด้านทานน้ำของ SNC ด้วยกรดซิตริก

จากการศึกษาพบว่ากระบวนการปรับปรุงพื้นที่ผิวของผลึกแป้งให้มีคุณสมบัติด้านทานน้ำหรือความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ด้วยกระบวนการเชื่อมโยงข้ามด้วยกรดซิตริกนั้น เป็นวิธีการที่ใช้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่ไม่มีความอันตรายอีก ทั้งยังใช้สารเคมีที่มีความเป็นพิษต่ำจึงเหมาะสมที่จะใช้ในการปรับปรุงพื้นที่ผิวของ SNC เพื่อใช้เป็นแนวทางสำหรับการประยุกต์ เป็นอนุภาคสำหรับการทำวีสตุนำส่งยา (Drug carrier) หรือ ครีม (Emulsion) [19-20] ซึ่งกระบวนการปรับปรุงพื้นที่ผิวของผลึกแป้งนั้นจะถูกแช่ด้วยกรดซิตริกที่ความเข้มข้นร้อยละ 10 30 และ 50 โดยน้ำหนักก่อน จะถูกอบไล่ไอน้ำเพื่อสร้างซิทริกแอนไฮไดรด์ตามด้วยการเปิดวงของแอนไฮไดรด์โดยกลุ่ม (-OH) ที่อยู่ในโครงสร้างของแป้งเพื่อที่

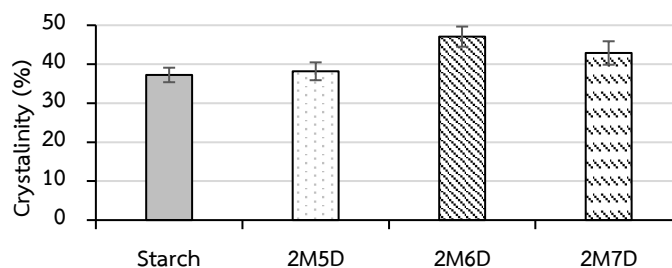


ภาพที่ 1 ปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสแป้งด้วยกรดไฮโดรคลอริก [18]



ภาพที่ 2 X-ray diffraction patterns ของแป้งข้าวเจ้าและ SNC ที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกคงที่ที่ 2.2

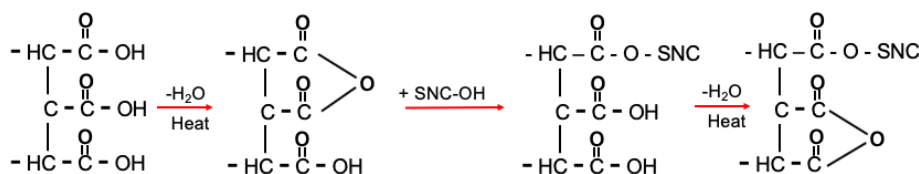
โมลาร์เวลาทำปฏิกิริยา 5(2M5D) 6(2M6D) และ 7(2M7D) วัน



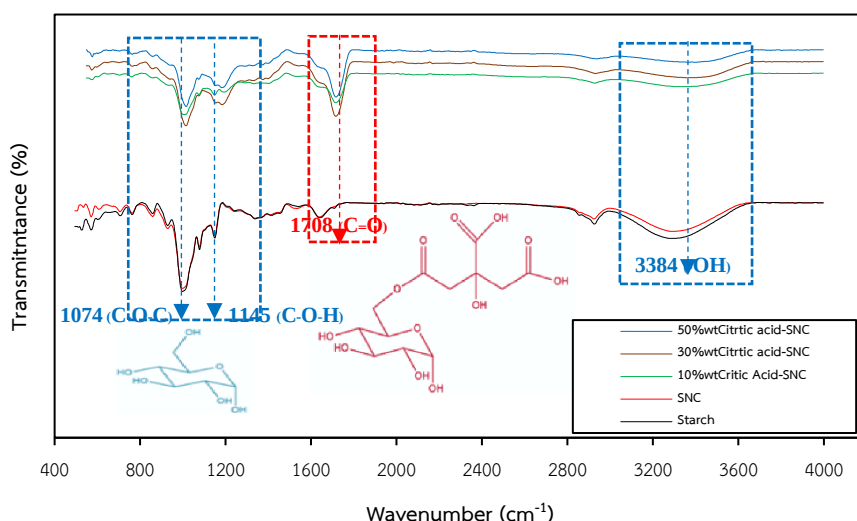
ภาพที่ 3 อิทธิพลของกรดไฮโดรคลอริกต่อขนาดผลึกภายใต้สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดไฮโดร

คลอริกคงที่ที่ 2.2 โมลาร์ เวลาทำปฏิกิริยา 5(2M5D) 6(2M6D) และ 7(2M7D) วัน

จะสร้างกลุ่มเอสเทอร์ กระบวนการนี้ถูกทำให้เกิดขึ้นซ้ำ ๆ มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเชื่อมโยงข้ามระหว่างสตาร์ชนาโนคริสตัล(SNC) กับกรดซิตริก ดังภาพที่ 4 เพื่อทำให้เกิดการเชื่อมโยงข้ามของพันธะเคมีและทำให้ได้อนุภาคแป้งนาโนดัดแปลง [19] หลังปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์ โมเลกุลของกรดซิตริกจะเกิดการเชื่อมโยงข้ามที่มีประสิทธิภาพระหว่างผลึกของแป้งสองโมเลกุล โดยผลการวิเคราะห์ FT-IR ดังภาพที่ 5 พบว่า เกิดการเชื่อมโยงข้ามของผลึกแป้งหลังทำปฏิกิริยากับกรดซิตริก ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติความ ไม่ชอบน้ำที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการแทนที่กลุ่ม $-OH$ ในโครงสร้างของแป้งด้วยไฮโดรคาร์บอนและเอสเทอร์เมื่อทำการเปรียบเทียบสเปกตรัม FT-IR ของ SNC ที่ยังไม่มีการดัดแปลงและหลังกระบวนการเชื่อมโยงข้ามด้วยกรดซิตริกนั้นแสดงพิกที่ ชัดเจนในสเปกตรัมของ SNC ที่ยังไม่มีการดัดแปลงค่าสูงสุดของพิกที่เกิดขึ้นที่ $1,647 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการปรากฏ ตัวของน้ำและส่วนพิกที่ปรากฏขึ้นที่ $3,384 \text{ cm}^{-1}$ เป็นกลุ่มไฮดรอกซิล พิกที่ $1,145 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการสั่นสะเทือนของพันธะ $C-O$ ในหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล($C-O-H$) ส่วนที่พิก $1,074 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการสั่นสะเทือนของ $C-O$ ในหมู่ฟังก์ชันอีเทอร์ ($C-O-C$) ในส่วนของสเปกตรัม FT-IR ของกรดซิตริกบริสุทธิ์ พิกสูงสุดเกิดขึ้นที่ $1,718 \text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากการสั่นสะเทือนของพันธะ $C=O$ ในหมู่คาร์บอกซิลและ พิกสูงสุดอีกพิกที่เกิดขึ้นที่ $1,678 \text{ cm}^{-1}$ เป็นพิกที่เกิดจากการรบกวนที่จะพบได้เมื่อกลุ่มคาร์บอกซิลอยู่ใกล้กันมากในไดแอซิดหรือไดคาร์บอกซิลิก สำหรับผลึกแป้งที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับกรดซิตริกแล้ว จะปรากฏพิกสูงสุดใหม่ ซึ่งอยู่ที่ $1,708 \text{ cm}^{-1}$ ในสเปกตรัม เนื่องจากพิกนี้เกิดขึ้นจากพันธะเอสเทอร์คาร์บอนิลเป็นการยืนยันการเชื่อมโยงทางเคมีระหว่างแป้งและกรดซิตริก



ภาพที่ 4 กลไกในการเชื่อมโยงข้ามระหว่าง สตาร์ชนาโนคริสตัล(SNC) กับกรดซิตริก[10]



ภาพที่ 5 สเปกตรัมการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของตัวอย่าง แป้งข้าวเจ้า (Starch) แป้งหลังการไฮโดรไลซิส (SNC) 10%wt Citric acid-SNC 30%wt Citric acid-SNC และ 50%wt Citric acid-SNC

3. ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคระดับนาโน

การวัดขนาดของอนุภาคแป้งข้าวเจ้า SNC (2M6D) และ แป้งที่ผ่านกระบวนการเชื่อมโยงข้าม (50%wtCritic acid-SNC) ดังตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์พบว่าแป้งเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสจะมีขนาดเล็กลง เนื่องจากเกิดกระบวนการย่อยสลายของโครงสร้างแป้งจากโมเลกุลใหญ่ให้มีขนาดเล็กลงอีกทั้งยังมีส่วนช่วยในการย่อยส่วนที่เป็นอสัณฐานออกอีกด้วย รวมทั้งการปรับปรุงพื้นที่ผิวของผลึกแป้งด้วยกระบวนการเชื่อมโยงข้ามด้วยกรดซิตริกยังทำให้ขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็กลงอีกเนื่องจากกระบวนการดังกล่าวจะเป็นการแยกโมเลกุลของแป้งออกจากปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์จากโมเลกุลของกรดซิตริก [19] โดยพบว่าขนาดของอนุภาคแป้งข้าวเจ้า SNC (2M6D) และ แป้งที่ผ่านกระบวนการเชื่อมโยงข้าม (50%wtCritic acid-SNC) มีขนาดที่ 1500 ± 135 , 85.28 ± 17.22 และ 40.25 ± 5.67 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ พบว่า ขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้มีระดับที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่น ที่มีขนาด 5 – 40 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพการสังเคราะห์ผลึกแป้งข้าวเจ้านาโนด้วยกรดไฮโดรคลอริกและการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยกระบวนการเชื่อมโยงข้าม นอกจากนี้ขนาดของอนุภาคที่เล็กนั้นยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ทางอุตสาหกรรมอาหารและยา เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กนั้นยอมให้อุดมสารอาหาร หรือ ตัวยาให้มีขนาดเล็กลงในระดับนาโนจะทำให้ดูดซึมเข้าสู่ร่างกายและออกฤทธิ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น [21]

โดยเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นพบว่าแป้งข้าวเจ้าเริ่มต้นมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 1.5 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของแป้งข้าวเจ้าในงานของ Wani [22] ในขณะที่แป้งหลังผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยกระบวนการการเชื่อมโยงข้าม ด้วยกรดซิตริกที่ร้อยละ 50 โดยน้ำหนักที่ เวลา 6 ชั่วโมง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 40.25 ± 5.67 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับการกระจายตัวของคอลลอยด์ ผลที่ได้ยืนยันว่าแป้งข้าวเจ้ามีขนาดอนุภาคที่เล็กลงหลังผ่านการไฮโดรไลซิสและการเชื่อมโยงข้าม มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 1-100 nm จึงสามารถนำไปใช้เป็นตัวแทนของวัสดุที่อยู่ในระดับนาโนได้ [21] นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบขนาดของผลึกของแป้งที่เหมาะสมกับการใช้งานด้านต่างๆ จะสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ตามขนาดของอนุภาค และการปรับปรุงพื้นที่ผิว ได้แก่ ผลึกแป้งขนาดมาโคร (Macro crystalline starch), ผลึกแป้งขนาดนาโน (Nano crystalline starch) และ ผลึกแป้งที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว (Modified starch) [23] ผลึกแป้งขนาดมาโครนั้นมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 ไมโครเมตร โดยมีโครงสร้างผลึกที่เรียงตัวกันแบบชั้นที่ความหนาซ้อนกันระหว่างส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน [23] ดังนั้นจึงเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเสริมแรง (Reinforcement) ซึ่งในงานของ Ali, Xie [24] นำมาประยุกต์ใช้ทำผลิตภัณฑ์ห่ออาหาร (Food packaging) ซึ่งใช้วัสดุผสมระหว่างผลึกแป้งขนาดไมโครสำหรับเป็นวัสดุเสริมแรงร่วมกับฟิล์มที่ทำจากแป้ง นอกจากนี้ผลึกแป้งขนาดนาโน ที่มีขนาดอนุภาคระหว่าง 1-100 นาโนเมตร ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างของแป้งที่มีความเป็นผลึกที่สูง เนื่องจากผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสส่วนที่เป็นอสัณฐานออก จึงทำให้ได้ขนาดอนุภาคของผลึกแป้งในระดับนาโน และมีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่สามารถละลายพันธะได้ง่าย จึงมักจะได้รับความนิยมในการใช้ประยุกต์ในด้านของวัสดุชีวภาพผสมระดับนาโน Bio nanocomposites [25] โดยจากการศึกษาของ Taherimehr, Bagheri [26] พบว่าผลึกแป้งระดับนาโนนอกจากจะมีความแข็งแรงสูง และยังมีคุณสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) จึงได้ประยุกต์ใช้ร่วมกับวัสดุ Beta-tricalcium phosphate สำหรับใช้ในการเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อกระดูก (Bone tissue) นอกจากนี้วัสดุผลึกแป้งนาโนที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงพื้นที่ผิวให้มีคุณสมบัติต้านทานน้ำที่มีขนาดอนุภาคระหว่าง 10-100 นาโนเมตร มีคุณสมบัติในการสร้างพันธะกับสารในกลุ่มที่ไม่สามารถละลายในน้ำ ได้แก่ สารจำพวกน้ำมัน หรือ ยา ดังนั้นวัสดุผลึกแป้งนาโนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับงานวิจัยที่

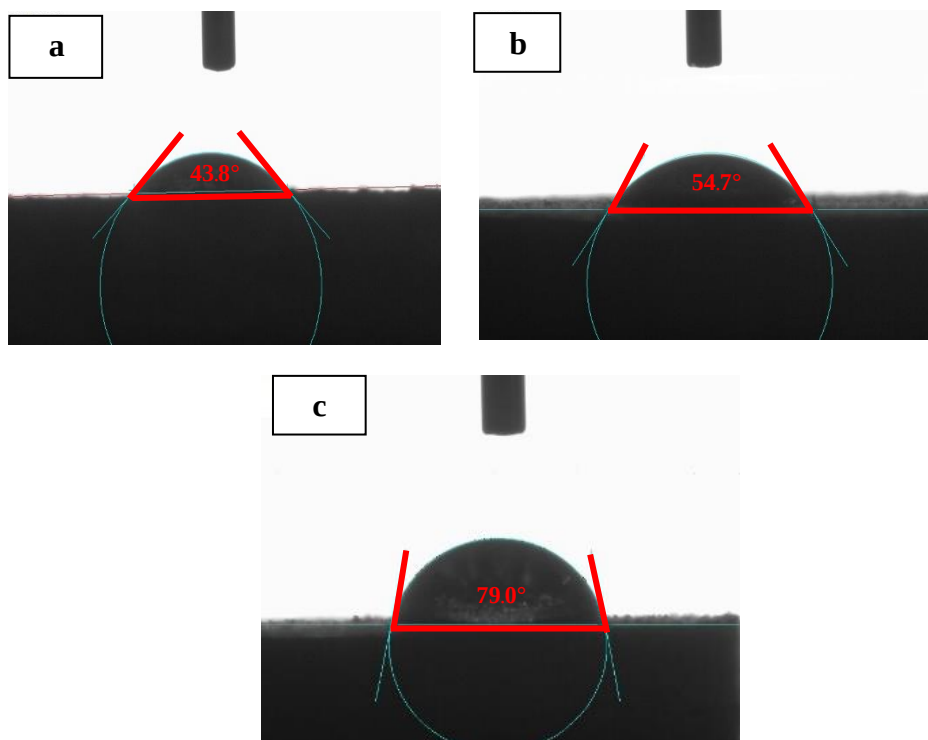
เฉพาะทางอย่างการใช้เป็นวัสดุที่เป็นอนุภาคห่อหุ้มน้ำมันอย่างการพิกเคอริงอิมัลชัน [1] หรือวัสดุที่สามารถห่อหุ้มยาไว้ภายในอนุภาค [27]

ตารางที่ 1 ขนาดของอนุภาคแป้ง แป้งที่ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส และ แป้งที่ผ่านกระบวนการเชื่อมโยงข้ามจากงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยอื่น

Starch	Particle size (nm)	Reference
แป้งข้าวเจ้า	1,500±135	
แป้งข้าวเจ้าที่ผ่านการปรับปรุงให้เป็นผลิตภัณฑ์นาโน (2M6D)	85.28±17.22	งานวิจัยนี้
ผลิตภัณฑ์แป้งข้าวเจ้าที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงพื้นที่ผิว (50%wtCritic acid-SNC)	40.25±5.67	
ผลิตภัณฑ์นาโนจากข้าว	5.99±3.74	
ผลิตภัณฑ์นาโนจากมันฝรั่ง	43.79 ±21.3	[28]
ผลิตภัณฑ์นาโนจากข้าวโพด	13.63±5.81	
ผลิตภัณฑ์นาโนจากลูกเดือย	10	[29]
ผลิตภัณฑ์นาโนจากคินัว	44.00±1.9	[30]
ผลิตภัณฑ์นาโนจากถั่วพุ่ม	13.4	[31]

4. ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของการต้านทานน้ำ (Hydrophobic property) ด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส

ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของการต้านทานน้ำของตัวอย่าง 10%wt Critic acid-SNC 30%wt Critic acid-SNC และ 50%wt Critic acid-SNC ด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส โดยค่าเริ่มต้นมุมสัมผัสของหยดน้ำที่แสดงในภาพที่ 6 10%wt Critic acid-SNC (a) 30%wt Critic acid-SNC (b) และ 50%wt Critic acid-SNC (c) โดยพบว่าผลของความเข้มข้นของกรดซิตริกนั้นส่งผลต่อคุณสมบัติการต้านทานน้ำ โดยเมื่อความเข้มข้นของกรดซิตริกที่ใช้ในปฏิกิริยาการเชื่อมโยงข้ามมีความเข้มข้นสูงขึ้น จะทำให้คุณสมบัติต้านทานน้ำสูงขึ้น โดยวิเคราะห์จากมุมสัมผัสของหยดน้ำพบว่าค่าอยู่ที่ 43.8 54.7 และ 79° จากตัวอย่าง 10%wt Critic acid-SNC 30%wt Critic acid-SNC และ 50%wt Critic acid-SNC ตามลำดับ โดยพบว่าหยดน้ำมีค่ามุมสัมผัสที่สูงขึ้นเป็นผลมาจากการที่มีกลุ่มไฮดรอกซิลมากขึ้นภายในหน่วยของกลูโคสในแป้งข้าวเจ้า อ้างอิงจากการอธิบายจากงานวิจัยของ Kuchaiyaphum [32] ซึ่งสอดคล้องกับผลของ FT-IR ในหัวข้อ 3.2 โดยจากการศึกษาพบว่าคุณสมบัติการต้านทานน้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมอาหาร วัสดุชีวภาพใหม่ที่ไม่เป็นพิษต่อมนุษย์ เป็นต้น จากงานวิจัย Tai, Adhikari [33] ได้ทำการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์แป้งร่วมกับสารโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ให้มีคุณสมบัติต้านทานน้ำ เพื่อใช้เป็นฟิล์มห่อหุ้มอาหาร โดยมีค่าการต้านทานน้ำที่มุมสัมผัส 75° ส่วนในการประยุกต์ใช้งานด้านพิกเคอริงอิมัลชันสารอาหาร ยา นั้น ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าการต้านทานน้ำมุมสัมผัสที่ระหว่าง 60-90° [34] จึงเหมาะสมในการนำไปใช้งาน จากการศึกษาของ Lam, Velikov [34] ทำการสังเคราะห์วัสดุผลิตภัณฑ์แป้งด้วยกระบวนการเคมี โดยใช้สารออกเทนซิลลิกอนิกแอนไฮไดรด์ (Octenyl succinic anhydride (OSA)) ในการสังเคราะห์เพื่อใช้ในงานห่อหุ้มอาหารพลังงานต่ำ ในขณะที่งานวิจัยของ Chang, Xiong [35] สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์แป้งด้วยกระบวนการเคมี โดยใช้สารซักซินิกแอนไฮไดรด์ (Succinic anhydride) เพื่อเพิ่มหมู่เอสเตอร์ (Ester groups) บนพื้นผิวแป้งสำหรับใช้เป็นวัสดุนำส่งยา ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์แป้งที่ผ่านการปรับปรุงนั้นมีคุณสมบัติต้านทาน



ภาพที่ 6 การวิเคราะห์มุมสัมผัสของหยดน้ำด้วยเครื่อง Contact angle ของตัวอย่างหลังการเชื่อมโยงข้ามด้วยความเข้มข้นกรดซิตริกที่ความเข้มข้นต่างๆ 10%wt Critic acid-SNC (a) 30%wt Critic acid-SNC และ 50%wt Critic acid-SNC(c)

น้ำได้สามารถวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำได้มากกว่า 90° จึงทำให้ผลึกแป้งนั้นเหมาะสมกับการใช้ในการห่อหุ้มด้วยยาที่ไม่ละลายในน้ำ โดยสามารถบรรจุสารอินซูลินได้สูงสุดเท่ากับ 89.9 เปอร์เซ็นต์ดังนั้นจากผลการต้านทานน้ำด้วยการวิเคราะห์มุมสัมผัสจากผลึกแป้งที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ พบว่ามีมุมสัมผัสหยดน้ำมากที่สุดที่ 79° ซึ่งมีแนวโน้มที่จะสามารถประยุกต์ใช้สำหรับการเตรียมเป็นอนุภาคสำหรับห่อหุ้มพอลิเมอร์อีพ็อกซีในการปรับปรุงหรือใช้เป็นวัสดุนำส่งยาได้ต่อไปในอนาคต โดยการศึกษาของ Sufi-Maragheh [36] ซึ่งมีการปรับปรุงแป้งข้าวโพดด้วยวิธีเชื่อมข้ามพบว่ามุมสัมผัสน้ำที่ 78° เพื่อห่อหุ้มสารเคอร์คูมินและมีการทดสอบความเสถียรการห่อหุ้ม ซึ่งพบว่าค่ามุมสัมผัสหยดน้ำดังกล่าวเพียงพอต่อการกักเก็บสารออกฤทธิ์ไว้ได้อย่างเสถียร

สรุปผลการทดลองการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถปรับปรุงสมบัติความต้านทานน้ำของแป้งข้าวเจ้า โดยการเตรียมให้เป็นผลึกแป้งนาโนและปรับปรุงด้วยกรดซิตริก โดยพบว่าแป้งข้าวเจ้าที่ถูกสังเคราะห์เป็นผลึกแป้งนาโนด้วยวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้นคงที่ที่ 2.2 โมลาร์ ที่เวลา 6 วัน มีค่าความเป็นผลึกสูงที่สุดที่ร้อยละ 47.08 ± 2.58 และเมื่อนำไปปรับปรุงด้วยการเชื่อมโยงข้ามโดยใช้กรดซิตริกเข้มข้นร้อยละ 30-50 โดยน้ำหนัก พบว่ามีคุณสมบัติเหมาะสำหรับการเป็นต้านทานน้ำได้ โดย

มีค่ามุมองศาการต้งานน้ำสูงสุดที่ 79° จากตัวอย่างผลึกแป้งที่ผ่านกระบวนการเชื่อมโยงข้ามด้วยกรดซิตริกเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ทำให้พวกมันเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ต่อไปในอุตสาหกรรมอาหารและยา

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และศูนย์วิจัยและพัฒนาโครงสร้างมูลฐานอย่างยั่งยืน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เอกสารอ้างอิง

1. Wang X, Huang L, Zhang C, Deng Y, Xie P, Liu L, et al. Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2020;240:116292.
2. Ngernyen Y, Kamwilaisak K. Activated carbon from Thailand's biomass: A review literature. *KKU Eng J*. 2013;40:267-283.
3. Saeng-on J, Aht-Ong D. Production of Starch Nanocrystals from Agricultural Materials Using Mild Acid Hydrolysis Method: Optimization and Characterization. *Polymers from Renewable Resources*. 2017;8(3):91-116.
4. Kamwilaisak K, Pimsawat N, Khotsakha N, Jutakradsada P. Synthesis and characterization of cellulose nanocrystal from eucalyptus pulp. *New Biotechnology*. 2018;44:S97.
5. Angellier H, Choinsard L, Molina-Boisseau S, Ozil P, Dufresne A. Optimization of the Preparation of Aqueous Suspensions of Waxy Maize Starch Nanocrystals Using a Response Surface Methodology. *Biomacromolecules*. 2004;5(4):1545-1551.
6. Jayakody L, Hoover R. The effect of lintnerization on cereal starch granules. *Food Research International*. 2002;35(7):665-680.
7. Charoenthai N, Wickramanayaka A, Sungthongjeen S, Puttipipatkachorn S. Use of cassava starch nanocrystals to make a robust rupturable pulsatile release pellet. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2018;47:283-290.
8. Lin N, Huang J, Chang PR, Anderson DP, Yu J. Preparation, Modification, and Application of Starch Nanocrystals in Nanomaterials: A Review. *Journal of Nanomaterials*. 2011;2011:573687.
9. Tan Y, Xu K, Liu C, Li Y, Lu C, Wang P. Fabrication of starch-based nanospheres to stabilize pickering emulsion. *Carbohydrate Polymers*. 2012;88(4):1358-1363.
10. Zhou J, Tong J, Su X, Ren L. Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016;91:1186-1193.
11. Nikfarjam N, Taheri Qazvini N, Deng Y. Cross-linked starch nanoparticles stabilized Pickering emulsion polymerization of styrene in w/o/w system. *Colloid and Polymer Science*. 2013;292:599.

12. Zhang J, Lei C, Liu G, Bao Y, Balan V, Bao J. In-Situ Vacuum Distillation of Ethanol Helps To Recycle Cellulase and Yeast during SSF of Delignified Corncob Residues. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(12):11676-11685.
13. Pham HN, Nguyen VT, Vuong QV, Bowyer MC, Scarlett CJ. Effect of Extraction Solvents and Drying Methods on the Physicochemical and Antioxidant Properties of *Helicteres hirsuta* Lour. Leaves. *Technologies*. 2015;3(4).
14. Woranuch S, Pangon A, Puagsuntia K, Subjalearndee N, Intasanta V. Rice flour-based nanostructures via a water-based system: transformation from powder to electrospun nanofibers under hydrogen-bonding induced viscosity, crystallinity and improved mechanical property. *RSC Adv*. 2017;7:19960-19966.
15. Han F, Gao C, Liu M. Fabrication and characterization of size-controlled starch-based nanoparticles as hydrophobic drug carriers. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2013;13(10):6996-7007.
16. Lopez-Rubio A, Flanagan BM, Gilbert EP, Gidley MJ. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: a combined XRD and NMR study. *Biopolymers*. 2008;89(9):761-768.
17. Li C, Hu Y. Effects of acid hydrolysis on the evolution of starch fine molecular structures and gelatinization properties. *Food Chemistry*. 2021;353:129449.
18. Zuo Y, Gu J, Tan H, Qiao Z, Xie Y, Zhang Y. The characterization of granule structural changes in acid-thinning starches by new methods and its effect on other properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2014;28.
19. Navaf M, Sunooj KV, Aaliya B, Sudheesh C, Akhila PP, Sabu S, et al. Talipot palm (*Corypha umbraculifera* L.) a nonconventional source of starch: Effect of citric acid on structural, rheological, thermal properties and in vitro digestibility. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;182:554-563.
20. Miskeen S, An YS, Kim J-Y. Application of starch nanoparticles as host materials for encapsulation of curcumin: Effect of citric acid modification. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;183:1-11.
21. Wang Y, Zhang G. The preparation of modified nano-starch and its application in food industry. *Food Research International*. 2021;140:110009.
22. Wani AA, Singh P, Shah M, Schweiggert-Weisz U, Gul K, Wani I. Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties-A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety*. 2012;11:417-436.
23. Pérez S, Bertoft E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch - Stärke*. 2010;62(8):389-420.
24. Ali A, Xie F, Yu L, Liu H, Meng L, Khalid S, et al. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by polysaccharide-based crystals. *Composites Part B: Engineering*. 2018;133:122-128.

25. Visakh P, Mathew A, Oksman K, Thomas S. Starch-based bionanocomposites: processing and properties. *Polysaccharide Building Blocks: A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials*. 2012:287-306.
26. Taherimehr M, Bagheri R, Taherimehr M. In-vitro evaluation of thermoplastic starch/ beta-tricalcium phosphate nano-biocomposite in bone tissue engineering. *Ceramics International*. 2021;47(11):15458-15463.
27. Odeniyi MA, Omoteso OA, Adepoju AO, Jaiyeoba KT. Starch nanoparticles in drug delivery: A review. *Polim W Med*. 2018;48:41-45.
28. Chung H-J, Liu Q, Lee L, Wei D. Relationship between the structure, physicochemical properties and in vitro digestibility of rice starches with different amylose contents. *Food Hydrocolloids*. 2011;25(5):968-975.
29. Aijun H, Li Y, Zheng J. Dual-frequency ultrasonic effect on the structure and properties of starch with different size. *LWT*. 2019;106.
30. Saari H, Rayner M, Wahlgren M. Effects of starch granules differing in size and morphology from different botanical sources and their mixtures on the characteristics of Pickering emulsions. *Food Hydrocolloids*. 2019;89:844-855.
31. Tinus T, Damour M, van Riel V, Sopade PA. Particle size-starch-protein digestibility relationships in cowpea (*Vigna unguiculata*). *Journal of Food Engineering*. 2012;113(2):254-264.
32. Kuchaiyaphum P, Yamauchi T, Watanesk R, Watanesk S. Hydrophobicity Enhancement of the Polyvinyl Alcohol/Rice Starch/Silk Fibroin Films by Glycerol. *Applied Mechanics and Materials*. 2013;446-447:360-365.
33. Tai NL, Adhikari R, Shanks R, Adhikari B. Starch-polyurethane films synthesized using polyethylene glycol-isocyanate (PEG-iso): Effects of molecular weight, crystallinity, and composition of PEG-iso on physiochemical characteristics and hydrophobicity of the films. *Food Packaging and Shelf Life*. 2017;14:116-127.
34. Lam S, Velikov KP, Velev OD. Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014;19(5):490-500.
35. Chang R, Xiong L, Li M, Chen H, Xiao J, Wang S, et al. Preparation of octenyl succinic anhydride-modified debranched starch vesicles for loading of hydrophilic functional ingredients. *Food hydrocolloids*. 2019;94:546-552.
36. Sufi-Maragheh P, Nikfarjam N, Deng Y, Taheri-Qazvini N. Pickering emulsion stabilized by amphiphilic pH-sensitive starch nanoparticles as therapeutic containers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019;181:244-251.