

การสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะคาร์บอนนาโนสเฟียร์ที่มีรูพรุนจากอนุพันธ์ชีวมวล

Synthesis and characterization of porous carbon nanospheres from biomass derived compounds

ฐิติพร วัฒนกุล^{1*}, ลลิตา บึงกิจเจริญ² และ อาทิตย์ อัสวสุชี^{2*}

Titiporn Wattanakul^{1*}, Lalita Buengkitcharoen² and Artit Ausavasukhi^{2*}

รับบทความ: 6 กุมภาพันธ์ 2565 แก้ไขบทความ: 16 มิถุนายน 2565 ยอมรับตีพิมพ์: 7 กรกฎาคม 2565

8

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนสเฟียร์ที่มีรูพรุนซึ่งเตรียมได้จากอนุพันธ์สารชีวมวล ได้แก่ กลูโคส ซูโครส กลีเซอรอล และเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูง โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลสามารถใช้สังเคราะห์วัสดุคาร์บอนนาโนสเฟียร์ให้มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่แตกต่างกัน ซึ่งขนาดอนุภาคของวัสดุคาร์บอนนาโนสเฟียร์สามารถปรับแต่งได้ง่ายตั้งแต่ 188-10,000 นาโนเมตร โดยเปลี่ยนชนิดของอนุพันธ์สารชีวมวล และความเข้มข้นของตัวทำละลาย ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิว ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ความพรุน เสถียรภาพทางความร้อน และค่าพีเอชที่ประจุที่ผิวเป็นศูนย์นำไปใช้อธิบายสมบัติการดูดซับ การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของสีย้อม 3 ชนิด (เมทิลีนบลู คองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส) บนตัวดูดซับวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนจากอนุพันธ์สารชีวมวลดำเนินการในระบบแบบกะ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม 3 ชนิดบนคาร์บอนนาโนสเฟียร์ที่มีรูพรุนมีค่าสูงสุดที่พีเอชเริ่มต้นของสารละลายในช่วง 7-9 (ปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ (q_t) ประมาณ 100 มิลลิกรัมต่อกรัม)

Abstract

This research studied a synthesis of porous carbon nanospheres prepared from biomass derived compounds, namely glucose, sucrose, glycerol and cellulose by hydrothermal process combined with high temperature activation. The porous carbon nanospheres have been synthesized successfully in various diameters by hydrothermal method. The particle size of the carbon nanospheres is easily tunable from 188 to 10,000 nm by simply varying the biomass derived compounds type and solvent concentrations. Surface functional groups, morphology, porosity, thermal stability and pH of zero charge were characterized to describe adsorption property. The adsorption behaviors of three dyes (methylene blue, congo red and direct scarlet 4BS) onto this biomass derived porous carbon nanospheres were investigated in batch systems. The experimental findings showed that the removal efficiencies of three dyes onto porous carbon nanospheres were maximum at the initial solution pH of 7-9 (amount of adsorbed sorbate (q_t) ~ 100 mg/g).

คำสำคัญ: อนุพันธ์สารชีวมวล คาร์บอนนาโนสเฟียร์ที่มีรูพรุน กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สมบัติการดูดซับ

Keywords: Biomass derived compounds, Porous carbon nanosphere, Hydrothermal process, Adsorption property

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

² สาขาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

*Corresponding author e-mail address: titiporn@dss.go.th, ausavasukhi@gmail.com

1. บทนำ (Introduction)

วัสดุที่มีรูพรุนเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจในการนำมาใช้งานทางด้านอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งส่วนใหญ่สามารถเตรียมได้จากสารอินทรีย์และวัสดุเหลือใช้ทางธรรมชาติ เช่น กะลามะพร้าว [1] เปลือกไม้อื่น ๆ [2] และน้ำมันปาล์มสำหรับปรุงอาหารบนถ่านกัมมันต์ [3] โดยนำมาผ่านกระบวนการกระตุ้นทำให้กลายเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน โดยคุณลักษณะที่สำคัญของวัสดุนี้จะเป็นประกอบด้วยพื้นที่ผิว ปริมาตร ความจุ ขนาดของรูพรุน และการกระจายตัวของรูพรุน โดยความแตกต่างของคุณลักษณะของตัวดูดซับขึ้นอยู่กับกระบวนการกระตุ้นทางเคมี และทางกายภาพรวมถึงวัตถุดิบที่ใช้ในการเตรียม [4] ปัจจุบันมีความพยายามสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนให้มีรูพรุนที่เฉพาะเจาะจง รวมถึงการเตรียมวัสดุคาร์บอนให้มีอนุภาคนาโน [5] อย่างไรก็ตาม วัสดุที่มีสมบัติดังกล่าวไม่สามารถเตรียมได้จากกะลามะพร้าว หรือวัสดุชีวมวลที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ (Macrostructure) วิธีการหนึ่งที่ใช้เตรียมวัสดุคาร์บอนนาโนทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาโซลเจลพอลิคอนเดนเซชัน (Sol-gel polycondensation) โดยใช้รีซอร์ซินอล (Resorcinol)-ฟอर्मัลดีไฮด์ (Formaldehyde) เป็นสารตั้งต้น [6-9] และเมื่อนำไปคาร์บอนเซชัน (Carbonization) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยจะได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนสูง วัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้นี้ถูกเรียกว่าคาร์บอนแอโรเจล (Carbon aerogel) นอกจากนี้ยังมีความพยายามที่จะเตรียมคาร์บอนแอโรเจลจากสารตั้งต้นอื่น ๆ เช่น เมลามีน (Melamine)-รีซอร์ซินอล-ฟอर्मัลดีไฮด์ [10] ลิกนิน (Lignin)-รีซอร์ซินอล-ฟอर्मัลดีไฮด์ [11] รีซอร์ซินอล-ฟิวรัล (Furfural) [12] อย่างไรก็ตาม แม้ว่าจะสามารถเตรียมคาร์บอนแอโรเจลที่มีรูพรุนสูงได้ แต่สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมวัสดุคาร์บอนแอโรเจลมีราคาแพง ประเทศไทยไม่มีศักยภาพในการผลิตเชิงอุตสาหกรรม

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำอนุพันธ์สารชีวมวล ได้แก่ กลูโคส ซูโครส กลีเซอรอล และเซลลูโลสที่ประเทศไทยมีศักยภาพในการผลิตมาใช้ในการเตรียมคาร์บอนนาโนสเฟียร์ที่มีรูพรุน เมื่อนำอนุพันธ์สารชีวมวลเหล่านี้มาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นวัสดุคาร์บอน เมื่อนำมากระตุ้นด้วยสารเคมี เช่น ซิงค์คลอไรด์ และกระบวนการคาร์บอนเซชัน (Carbonization) จะได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน (Porosity) เพิ่มมากขึ้น โดยสมบัติของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้นี้มีรูพรุนขนาดกลาง และมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบทรงกลมซึ่งเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ ได้แก่ ด้านการดูดซับมลพิษ เช่น สีย้อม โดยงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการดูดซับสีย้อมจำนวน 3 ชนิด ได้แก่ เมทิลีนบลู คองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส ซึ่งมีขนาดโมเลกุลที่แตกต่างกัน และเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างของสีย้อมพบว่าสีย้อมเมทิลีนบลู

เป็นสีย้อมประจุบวก (Cationic dye) ในขณะที่สีย้อมคองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอสเป็นสีย้อมประจุลบ (Anionic dye) การศึกษานี้จะทำให้ทราบถึงพฤติกรรมการดูดซับของสีย้อมบนตัวดูดซับ และสมบัติของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนที่เตรียมได้จากอนุพันธ์สารชีวมวล

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 การเตรียมคาร์บอนนาโนสเฟียร์ที่มีรูพรุน

ซึ่งอนุพันธ์สารชีวมวล ได้แก่ กลูโคส ($C_6H_{12}O_6$; Apex chemicals) หรือซูโครส ($C_{12}H_{22}O_{11}$; Sigma-aldrich) หรือเซลลูโลส ($(C_6H_{10}O_5)_n$; Sigma-aldrich) หรือกลีเซอรอล ($C_3H_8O_3$; Apex chemicals) จำนวน 6 กรัม ใส่ลงในปิกเกอร์จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนจำนวน 60 มิลลิลิตร เขย่าให้สารละลายผสมกัน (ในกรณีของการเตรียมวัสดุคาร์บอนโดยใช้เซลลูโลสและกลีเซอรอลอาจใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl; Apex chemicals) ความเข้มข้น 0.1 หรือ 1.0 โมลาร์ในการเตรียมแทนการใช้น้ำปราศจากไอออน) นำของผสมที่เตรียมได้ใส่ลงในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงขนาด 100 มิลลิลิตร ปิดฝาภาชนะสังเคราะห์ให้สนิทแล้วนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกจากตู้อบแล้วทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นแยกของผสมด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง นำของแข็งที่ได้ไปอบให้แห้งและชั่งน้ำหนักเพื่อนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของของแข็ง จากนั้นนำของแข็งมาเติมซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$; Sigma-aldrich) ความเข้มข้น 0.8 โมลาร์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เพื่อกำจัดซิงค์คลอไรด์ และล้างต่อด้วยน้ำกับเมทานอล (CH_3OH ; Apex chemicals) แล้วนำไปอบให้แห้ง

2.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะและพื้นที่ผิว

2.2.1 ทดสอบหาค่าไอโอดีนนัมเบอร์

นำตัวอย่างไปอบที่อุณหภูมิ 110-120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น ชั่งและบันทึกน้ำหนักตัวอย่าง แล้วนำใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตรซึ่งมีจุปิด จากนั้นใส่สารละลายไอโอดีน (I_2 ; Apex chemicals) จำนวน 100 มิลลิลิตร ปิดจุกและเขย่าแรง ๆ เป็นเวลา 30 นาที กรองด้วยกระดาษกรอง ที่สารละลายที่กรองได้ 20 มิลลิลิตรแรก ดูดสารละลายที่กรองได้ 50 มิลลิลิตร จากนั้นหยดน้ำแบ่ง 3 หยดไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3$; Apex chemicals) ความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล จนถึงจุดยุติคือสารละลายไม่มีสี บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร คำนวณค่าการดูดซับจำเพาะ (X/M) และความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลายไอโอดีน [1]

2.2.2 การหาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge)

เตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl; Apex chemicals) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ จากนั้นนำสารละลายโซเดียมคลอไรด์ปริมาณ 100 มิลลิลิตรมาปรับความเป็นกรด-เบส ให้อยู่ในช่วงพีเอช 3-12 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH; Apex chemicals) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ทำการวัดพีเอชโดยใช้พีเอชมิเตอร์ จากนั้นนำตัวอย่างปริมาณ 0.2 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ ปิดปากขวดรูปชมพู่ให้สนิท นำไปแช่ยาที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที โดยใช้เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองตัวดูดซับออก ทำการวัดพีเอชของสารละลาย จากนั้นนำไปเขียนความสัมพันธ์ระหว่างพีเอชเริ่มต้น และพีเอชสุดท้าย โดยประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับหาได้จากเส้นพีเอชเริ่มต้น และ พีเอชสุดท้ายตัดกับเส้นทแยงมุม [13]

2.2.3 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) นำตัวอย่างที่เป็นผงประมาณ 0.5-1.0 กรัมไปติดบนสตัป (Stub) โดยพยายามติดให้อนุภาคเรียงตัวในลักษณะชั้นเดียวไม่เกาะกลุ่มกัน จากนั้นนำเข้ากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JEOL model JSM-6010LV) เพื่อวิเคราะห์ โดยกำหนดสภาวะโดยใช้กำลังขยายประมาณ 5,000 เท่า ค่าความละเอียดในการแยกประมาณ 50-127 อิเล็กตรอนโวลต์

2.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR)

ใส่ตัวอย่างประมาณ 50 มิลลิกรัม ในเซลล์ใส่สารตัวอย่าง วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Perkin Elmer model spectrum 100) โดยใช้เลขคลื่นตั้งแต่ 4,000-650 เซนติเมตร⁻¹

2.2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA) นำตัวอย่างใส่ลงไปในภาชนะใส่สารตัวอย่าง (Sample pan)

ประมาณ 5-10 มิลลิกรัม นำมาทดสอบเสถียรภาพด้วยเครื่องวัดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Perkin elmer model STA 6000) ที่อุณหภูมิเริ่มต้น 50 องศาเซลเซียสจนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะไนโตรเจน

2.3 ศึกษาสมบัติการเป็นตัวดูดซับ

นำวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้มาทดสอบความสามารถในการดูดซับสารละลายสีย้อมทั้ง 3 ชนิดซึ่งได้แก่ เมทิลีนบลู คองโกเรด และไดเรกสการ์เลต 4บีเอส ดังนี้ ซึ่งตัวดูดซับจำนวน 0.1 กรัมลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร เตรียมสารละลายสีย้อมที่ต้องการทดสอบให้มีความเข้มข้นของสารละลาย 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ทำการปรับพีเอชที่ต้องการทดสอบให้อยู่ในช่วงระหว่างพีเอชที่ 5-9 จากนั้นเทสารละลายรวมกับตัวดูดซับ นำไปปั่นจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากนั้นกรองเอาตัวดูดซับออก นำสารละลายที่กรองได้มาเจือจางจำนวน 10 เท่า โดยปรับพีเอชให้เท่ากับพีเอชเริ่มต้น นำสารละลายที่ได้ไปวัดหาความเข้มข้นของสีย้อมด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Shimadzu model UV-2450) จากนั้นทำการทดลองในลักษณะเดียวกันจนครบทุกสภาวะที่จะทำการศึกษ และคำนวณหาปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ (q) [14]

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 การศึกษาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่ได้จากการการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

จากการทดลองนำอนุพันธ์สารชีวมวล ได้แก่ กลูโคส ซูโครส กลีเซอรอล และเซลลูโลสผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าของผสมอนุพันธ์สารชีวมวลบางชนิดมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพจากของเหลวใส หรือคอลลอยด์ไปเป็นของแข็งที่มีสีน้ำตาลเข้มไม่ละลายน้ำ และมีของเหลวผสมอยู่บ้างเล็กน้อย เมื่อนำส่วนของแข็งที่ได้ไปล้าง อบให้แห้ง แล้วนำไปชั่งน้ำหนักเพื่อนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของผลผลิต ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของวัสดุคาร์บอน ค่าไอโอดีนนัมเบอร์ และค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์

ชนิดของอนุพันธ์สารชีวมวล	ผลผลิตที่ได้ (%)	สัญลักษณ์ของวัสดุคาร์บอนภายหลังการกระตุ้นด้วยความร้อน	ค่าไอโอดีนนัมเบอร์ (mg/g)	ค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์
กลีเซอรอล	-	-	-	-
กลีเซอรอล + HCl 0.1 M	-	-	-	-
กลีเซอรอล + HCl 1.0 M	3.6	MCN-Glycerol + HCl 1.0 M	1,180	6.0
กลูโคส	21.1	MCN-Glucose	806	6.1
ซูโครส	64.0	MCN-Sucrose	1,189	5.1

ชนิดของอนุพันธ์สารชีวมวล	ผลผลิตที่ได้ (%)	สัญลักษณ์ของวัสดุคาร์บอนภาย หลังการกระตุ้นด้วยความร้อน	ค่าไอโอดีนนัมเบอร์ (mg/g)	ค่าประจุที่ผิวเป็น ศูนย์
เซลลูโลส	77.5	MCN-Cellulose	1,152	5.0
เซลลูโลส + HCl 0.1 M	46.9	MCN-Cellulose + HCl 0.1 M	1,241	6.2
เซลลูโลส + HCl 1.0 M	30.9	MCN-Cellulose + HCl 1.0 M	1,308	5.2

จากตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่ากลูโคส ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ตามธรรมชาติสามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนจากมอนอเมอร์กลายเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Falco และคณะ [15] ซึ่งสามารถเตรียมกลูโคสเป็นวัสดุคาร์บอนนาโนสเฟียร์ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากการสลายตัวของกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลฟูรอล (5-Hydroxymethylfurfural; HMF) รวมถึงกรดเลวูลินิก (Levulinic acid) ไดไฮดรอกซีอะซิโตน (Dihydroxyacetone) และกรดฟอร์มิก (Formic acid) สารประกอบที่มีสมบัติเป็นกรดเหล่านี้จะช่วยเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลฟูรอล ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน-พอลิคอนเดนเซชัน (Polymerization-polycondensation) เป็นสารประกอบพอลิฟูรานิก (Polyfuranic type compounds) และถ้ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 180 องศาเซลเซียส สายโซ่ของพอลิฟูรานิกจะทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน (Condensation) ดีไฮเดรชัน และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ได้วัสดุคาร์บอน [15]

ส่วนในกรณีของน้ำตาลซูโครสคาดว่าภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลน้ำตาลซูโครสสามารถสลายตัวให้น้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตส (Fructose) และน้ำตาลทั้งสองนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลฟูรอลเป็นผลิตภัณฑ์ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ausavasukhi และคณะ [16] ซึ่งพบว่าน้ำตาลซูโครสสามารถเกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลฟูรอลภายใต้สภาวะการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรด ส่วนในกรณีของเซลลูโลสภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เปลี่ยนเซลลูโลสเป็นกลูโคสได้ แต่เซลลูโลสอาจเกิดปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน ดีไฮเดรชัน และดีคาร์บอกซิเลชันภายในโมเลกุลได้วัสดุคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ [15] เพื่อต้องการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสจึงทดลองเติมกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 โมลาร์เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเปลี่ยนเซลลูโลสเป็นกลูโคส โดยคาดหวังว่ากลูโคสที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ วัสดุคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ จากตารางที่ 1 พบว่า ในกรณีของการเติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริก วัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นมีปริมาณแตกต่างกัน โดยในกรณีของ

การเติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริก การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของเซลลูโลสจะให้เปอร์เซ็นต์ของวัสดุคาร์บอนต่ำกว่า ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กและละลายน้ำได้ โมเลกุลบางส่วนเหล่านี้อาจไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน-พอลิคอนเดนเซชันได้ เมื่อผ่านกระบวนการกรองจะถูกแยกออกมา ดังนั้น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของเซลลูโลสเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกจึงให้วัสดุคาร์บอนในปริมาณที่ต่ำกว่า

ในกรณีของการเตรียมวัสดุคาร์บอนจากกลีเซอรอลพบว่ากลีเซอรอลไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้จึงได้ทดลองเติมกรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ไม่เพียงพอสำหรับการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกเป็น 1.0 โมลาร์สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพื่อเตรียมวัสดุคาร์บอนได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยากรดอาจไปเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอลเกิดเป็น 3-ไฮดรอกซีโพรพานาล (3-Hydroxypropanal) อะโครลีน (Acrolein) อะซีตัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเป็นวัสดุคาร์บอน หรือกลีเซอรอลอาจถูกโปรตอนเนชันเกิดเป็นสารตัวกลาง (Protonated intermediate) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นไฮดรอกซีอะซิโตน (Hydroxyacetone) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเป็นวัสดุคาร์บอน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lingqin และคณะ [17] แต่ปริมาณของวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นมีปริมาณต่ำกว่าการเตรียมโดยใช้สารอนุพันธ์ชีวมวลอื่นๆ เมื่อนำวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไปกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ (Zinc chloride; $ZnCl_2$) ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า วัสดุคาร์บอนมีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ และมีความมันวาว เนื่องจากซิงค์คลอไรด์จะทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis acid) โดยการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อกำจัดไฮโดรเจน และออกซิเจนออกจากสารอนุพันธ์ชีวมวลเพื่อลดการเกิดทาร์ (Tar) แต่นำไปสู่การก่อตัวของวัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีโครงสร้างเป็นรูพรุน [14] วัสดุคาร์บอนที่ได้รับการกระตุ้นนี้จะใช้สัญลักษณ์แสดงดังตารางที่ 1

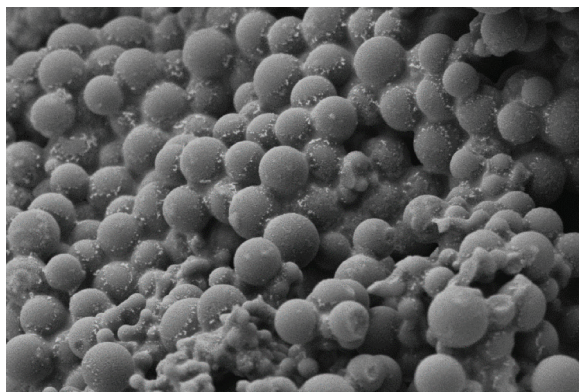
3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุคาร์บอน

3.2.1 การวิเคราะห์ค่าไอโอดีนนัมเบอร์ และค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์

เมื่อนำวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้จากอนุพันธ์สารชีวมวล ได้แก่ กลูโคส ซูโครส กลีเซอรอล และเซลลูโลส ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนไปวิเคราะห์พบว่าวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้มีค่าไอโอดีนนัมเบอร์ในช่วง 806-1308 มิลลิกรัมต่อกรัม แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนนี้มีโครงสร้างที่มีรูพรุนสูง และเมื่อนำไปวิเคราะห์ค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์พบว่ามีความในช่วง 5.0-6.2 (ตารางที่ 1)

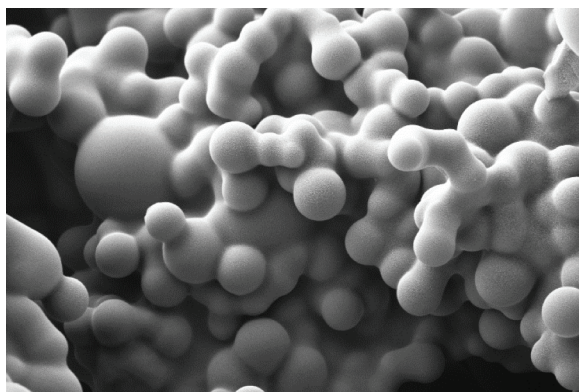
3.2.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เมื่อนำวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้จากอนุพันธ์สารชีวมวล ได้แก่ กลูโคส ซูโครส กลีเซอรอล และเซลลูโลส ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 1



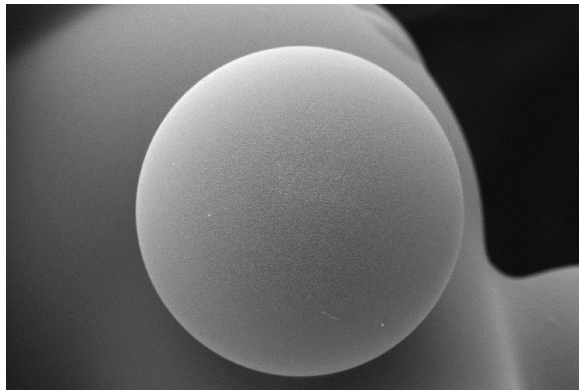
1 μ m SUT FESEM EHT=3.00kV mag=10.00KX WD=6.1mm
Signal A=SE2

(ก)



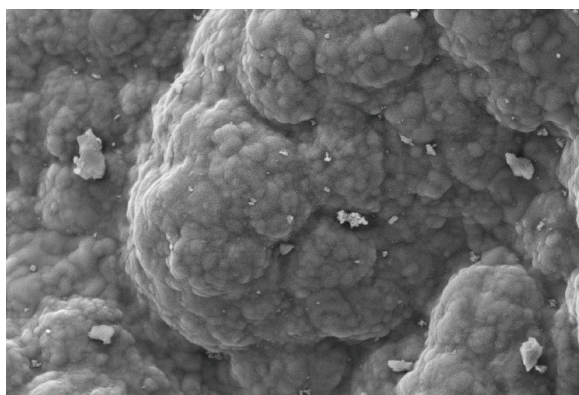
1 μ m SUT FESEM EHT=3.00kV mag=10.00KX
WD=7.3mm Signal A=SE2

(ข)



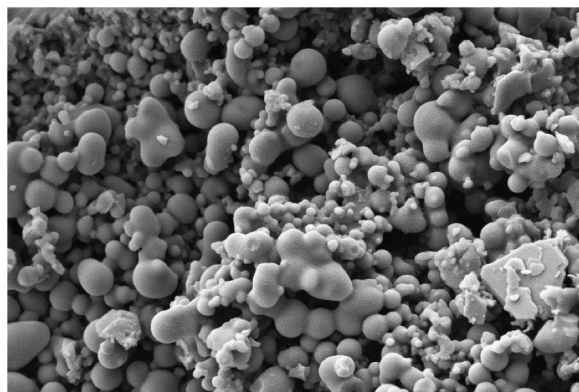
1 μ m SUT FESEM EHT=3.00kV mag=10.00KX WD=7.6mm
Signal A=SE2

(ค)



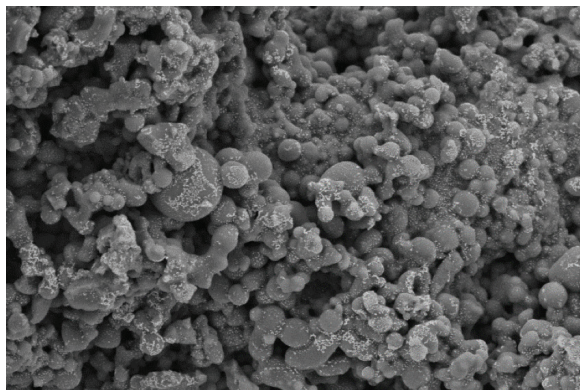
1 μ m SUT FESEM EHT=3.00kV mag=10.00KX WD=7.6mm
Signal A=SE2

(ง)



1 μ m SUT FESEM EHT=3.00kV mag=10.00KX WD=8.5mm
Signal A=SE2

(จ)



1 μm SUT FESEM EHT=3.00kV mag=10.00KX WD=8.5mm
Signal A=SE2

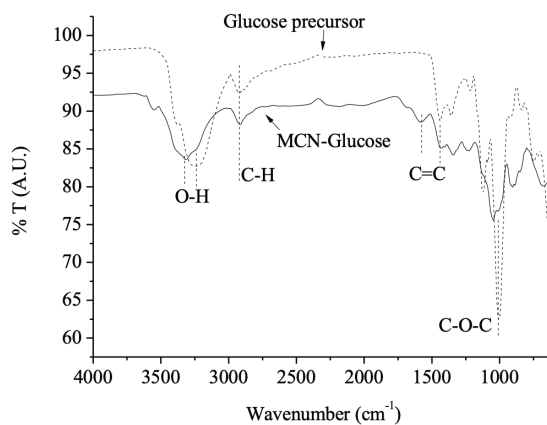
(ก)

รูปที่ 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจาก (ก) กลูโคส (ข) ซูโครส (ค) กลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ (ง) เซลลูโลส (จ) เซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ (ฉ) เซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อน

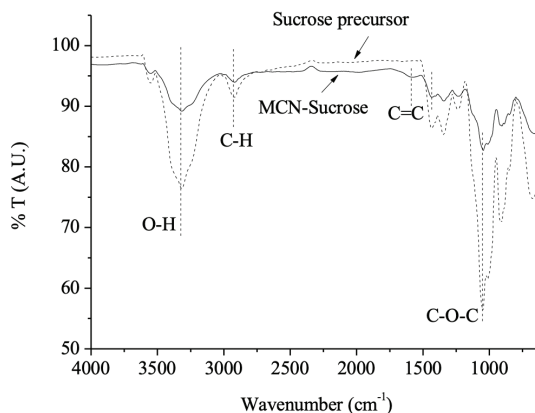
จากรูปที่ 1 เมื่อวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส ซูโครส และกลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ และผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อน พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเป็น 636, 793 และ 6,543 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส (รูปที่ 1(ก)) และซูโครส (รูปที่ 1(ข)) มีอนุภาคเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กกว่าวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลีเซอรอลที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ (รูปที่ 1(ค)) สันนิษฐานว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน-พอลิคอนเดนเซชันได้ดีภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล และการใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อนุภาคของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่ ในขณะที่การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคสและซูโครสภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอลกลูโคสและซูโครสจะเปลี่ยนเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรูล ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน-พอลิคอนเดนเซชันเป็นสารประกอบพอลิฟราโนก ให้วัสดุคาร์บอนที่มีลักษณะพื้นฐานที่เป็นทรงกลม และอนุภาคดังกล่าวมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลส และเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 โมลาร์ และผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อน พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10,000, 188 และ 476 นาโนเมตรตามลำดับ โดยวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลส (รูปที่ 1(ง)) มีการเกาะกันเป็นกลุ่มและมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (รูปที่ 1(จ)) และ 1.0 โมลาร์ (รูปที่ 1(ฉ)) สันนิษฐานว่าการสังเคราะห์เซลลูโลสโดยไม่เติมกรดไฮโดรคลอริกภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอลเซลลูโลสไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ ทำให้ลักษณะพื้นที่ผิวไม่เป็นทรงกลมที่ชัดเจนและเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ในขณะที่การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกมีลักษณะพื้นฐานเป็นทรงกลมที่สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน และอนุภาคดังกล่าวมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคของเซลลูโลสจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเลือกใช้สารตั้งต้น และความเข้มข้นของสารละลายกรดมีผลอย่างยิ่งต่อการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่เป็นทรงกลมให้มีขนาดที่แตกต่างกัน

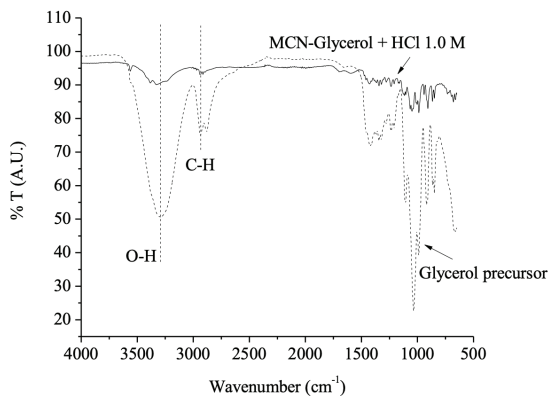
3.2.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุคาร์บอนด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี
เมื่อนำวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้จากกลูโคส ซูโครส และเซลลูโลสที่ได้แก่ กลูโคส ซูโครส กลีเซอรอล และเซลลูโลส ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีให้ผลการทดลองดังรูปที่ 2



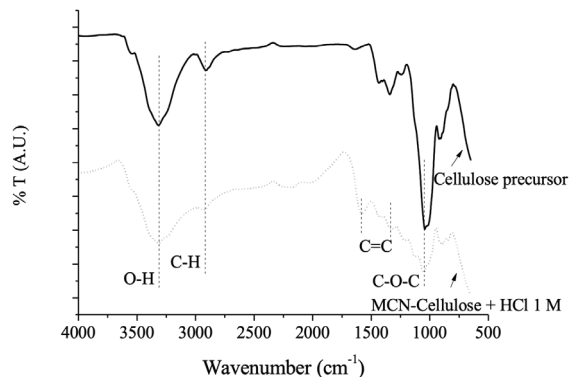
(ก)



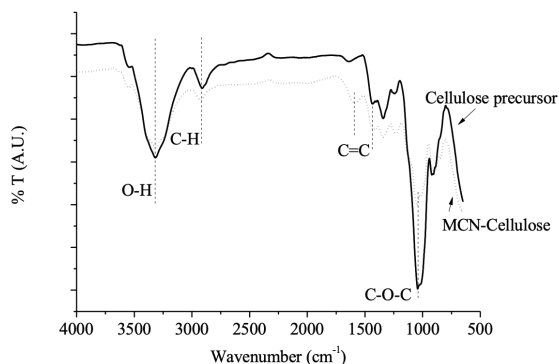
(ข)



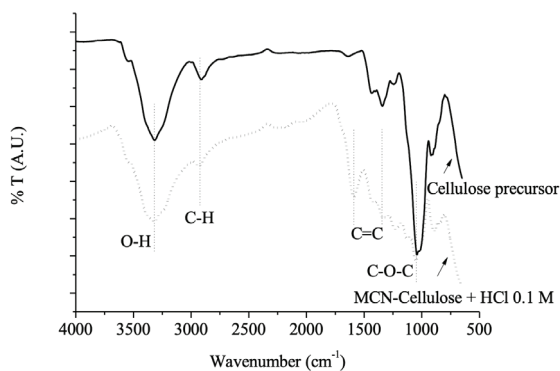
(ค)



(ง)



(จ)



(ฉ)

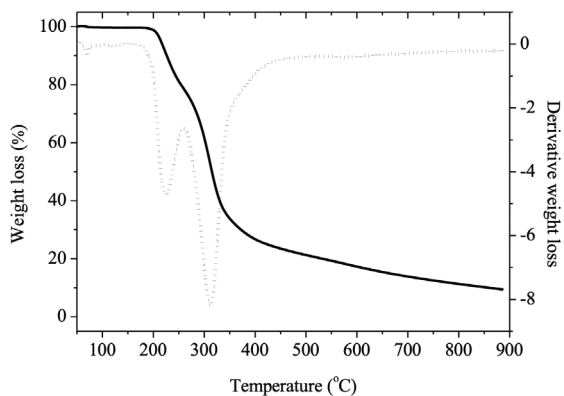
รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจาก (ก) กลูโคส (ข) ซูโครส (ค) กลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ (ง) เซลลูโลส (จ) เซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ (ฉ) เซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อน

จากรูปที่ 2 พบว่าวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส ซูโครส และกลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และนำมากระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ภายใต้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีลักษณะของสเปกตรัมแตกต่างจากอนุพันธ์สารชีวมวลที่ใช้ในการเตรียมวัสดุคาร์บอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของการเตรียมวัสดุคาร์บอนจากกลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริก เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของกลูโคส ซูโครส และกลีเซอรอลซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นพบว่าให้แถบการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 3,300 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) แถบการสั่นที่เลขคลื่น 2,950 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจน (C-H) โดยในกรณีของอนุพันธ์สารชีวมวลกลูโคส และซูโครสจะพบแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1,050 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่เอเทอร์ (C-O-C) อย่างชัดเจน มากไปกว่านั้น ในกรณีของการวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนจะพบแถบการสั่นในช่วง 1,600 และ 1,400 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่อะโรมาติกส์ (C=C) ที่เกิดขึ้นมาใหม่ ในขณะที่วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลส และเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และนำมากระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ภายใต้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่ามีลักษณะแตกต่างจากสเปกตรัมของเซลลูโลสที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุคาร์บอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของการเตรียมวัสดุคาร์บอนจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริก เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของเซลลูโลสซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น จะพบแถบการสั่นที่เลขคลื่น

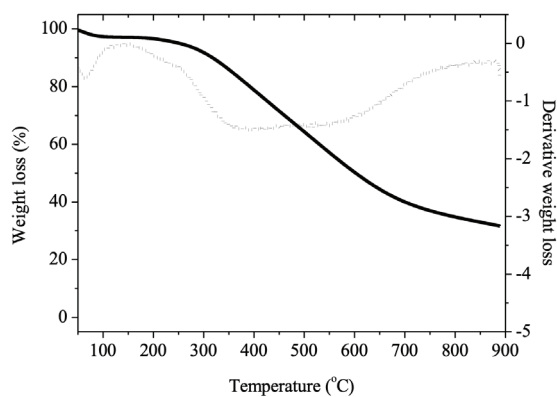
3,330 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่ไฮดรอกซี (O-H) แถบการสั่นที่เลขคลื่น 2,883 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจน (C-H) และแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1,169 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่เอเทอร์ (C-O-C) ในขณะที่วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสมีสเปกตรัมที่ใกล้เคียงกับเซลลูโลส แต่มีความเข้มของสัญญาณต่ำกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1,169 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่เอเทอร์ (C-O-C) มากไปกว่านั้นยังพบแถบการสั่นในช่วง 1,600 และ 1,400 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่เอโรมาติกส์ (C=C) ที่เกิดขึ้นมาใหม่ เมื่อพิจารณาภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสซึ่งมีการเกาะกันเป็นกลุ่มและมีขนาดใหญ่ แสดงว่าภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล และการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ภายใต้ความร้อน 400 องศาเซลเซียสสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเซลลูโลสเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีความเป็นเอโรมาติกส์ได้มากขึ้น แต่ส่วนใหญ่วัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้แล้วยังมีลักษณะไม่แตกต่างจากเซลลูโลสซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นมากนัก อย่างไรก็ตาม ในกรณีของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริก จะปรากฏแถบการสั่นในช่วง 1,600 และ 1,400 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่เอโรมาติกส์เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1,169 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่เอเทอร์ลดลงอย่างมาก แสดงว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกจะสามารถเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนสายโซ่เซลลูโลสให้เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นเอโรมาติกส์เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสไม่สามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบได้อย่างสมบูรณ์ จึงยังปรากฏการสั่นที่เลขคลื่น 3,330 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่ไฮดรอกซี

3.2.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุคาร์บอนด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน

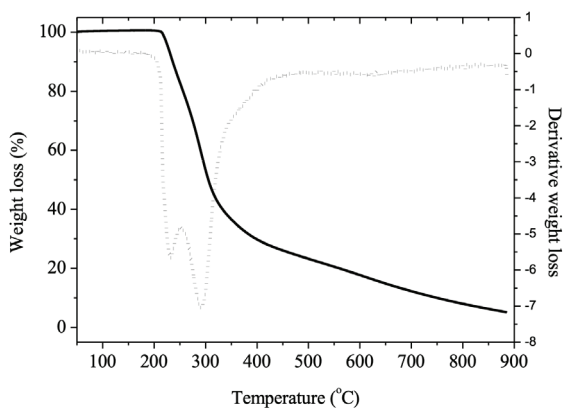
เมื่อนำกลูโคส ซูโครส และกลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมวัสดุคาร์บอน วัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้จากกลูโคส ซูโครส กลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ เซลลูโลส วัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้จากเซลลูโลส และเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 โมลาร์ที่ผ่านการกระตุ้น ไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 3



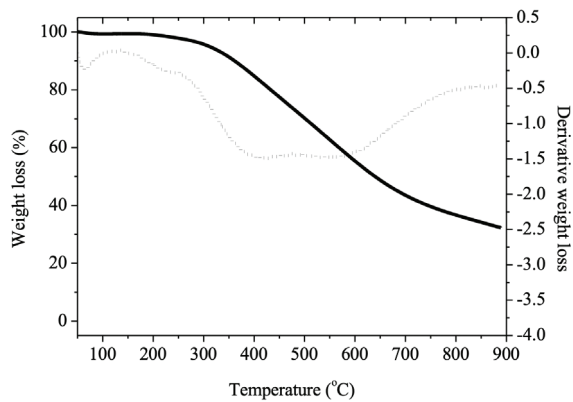
(ก)



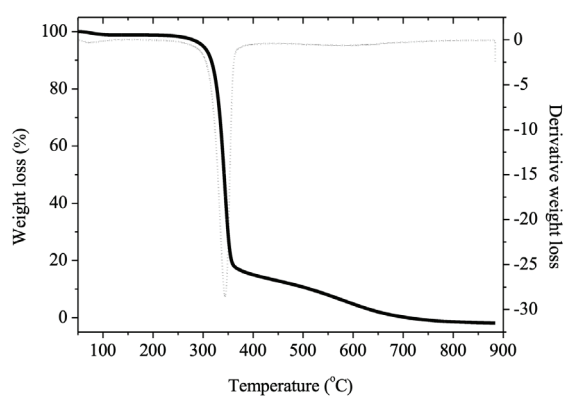
(ข)



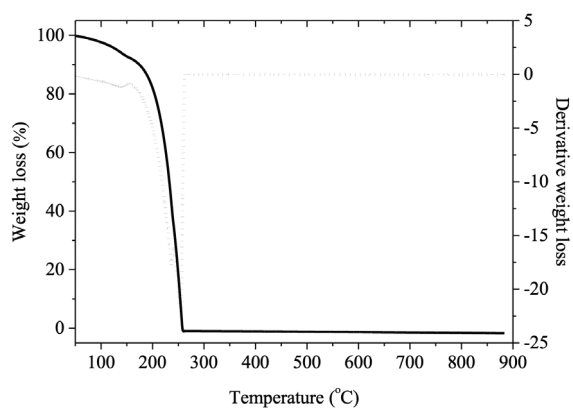
(ค)



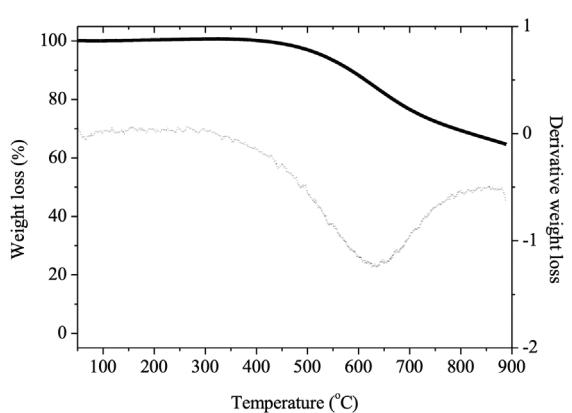
(จ)



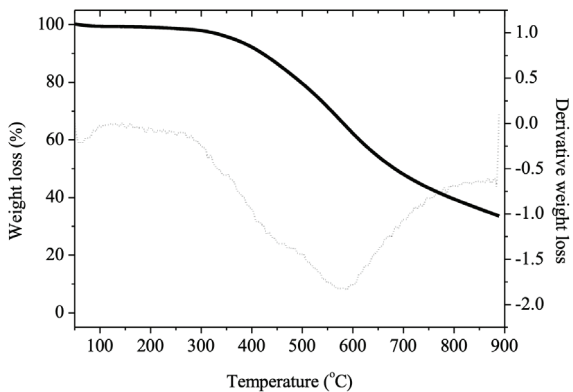
(ฉ)



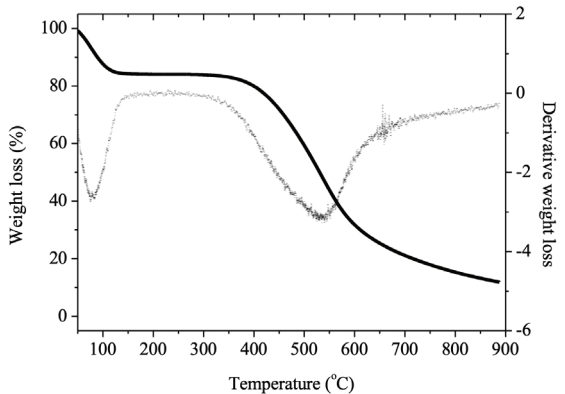
(ค)



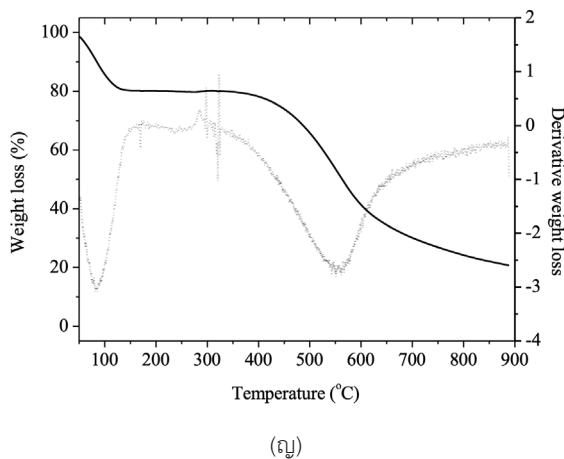
(ง)



(ฉ๑)



(ฉ๒)



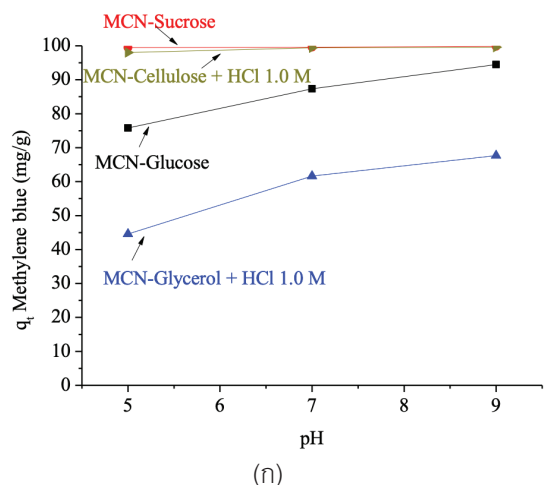
รูปที่ 3 เทอร์โมแกรมของ (ก) กลูโคส (ข) วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส (ค) ซูโครส (ง) วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากซูโครส (จ) กลีเซอรอล (ฉ) วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ (ช) เซลลูโลส (ซ) วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลส (ฅ) วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ (ญ) วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ (วัสดุคาร์บอนที่นำมาทดสอบผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อน)

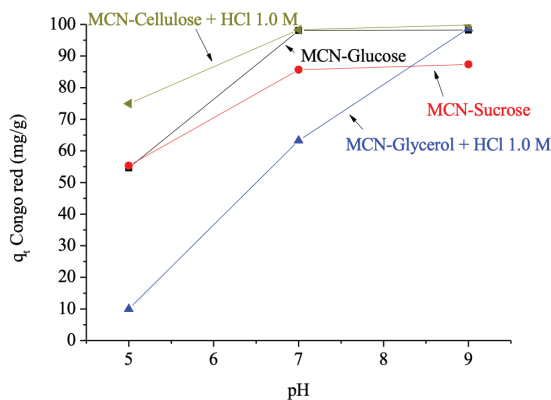
จากรูปที่ 3 พบว่ากลูโคสและซูโครสมีการสลายตัวสองขั้นตอน โดยในช่วงแรกจะสลายที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส [18] ในขณะที่กลีเซอรอลจะเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส [19] อย่างไรก็ตาม วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส ซูโครส และกลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ และผ่านการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ภายใต้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวในช่วงกว้างที่อุณหภูมิประมาณ 350-700 องศาเซลเซียส เมื่อเกิดการสลายตัวจนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีส่วนของคาร์บอนคงค้างน้อยกว่า 40 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวทางความร้อนในช่วงแคบที่อุณหภูมิประมาณ 340 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yeng และคณะ [20] ซึ่งพบการสลายตัวของเซลลูโลสที่อุณหภูมิประมาณ 340 องศาเซลเซียสเช่นกัน อย่างไรก็ตาม วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลส และนำมากระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ภายใต้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวในช่วงกว้างที่อุณหภูมิประมาณ 640 องศาเซลเซียส เมื่อเกิดการสลายตัวจนถึง

อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีส่วนของคาร์บอนคงค้างมากกว่า 60 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้น่าจะมีโครงสร้างขนาดใหญ่และมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง สอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลส (รูปที่ 1(ง)) ในขณะที่วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกพบการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 50-110 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีการระเหยของน้ำในตัวอย่าง แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกมีความชอบน้ำ (Hydrophilicity) สูงกว่า วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกซึ่งไม่มีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยของน้ำในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว แสดงให้เห็นว่า วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) นอกจากนี้ วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริก ยังพบการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิประมาณ 550 องศาเซลเซียส เมื่อเกิดการสลายตัวจนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีส่วนของคาร์บอนคงค้างต่ำกว่า 25 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนดังกล่าวน่าจะมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ

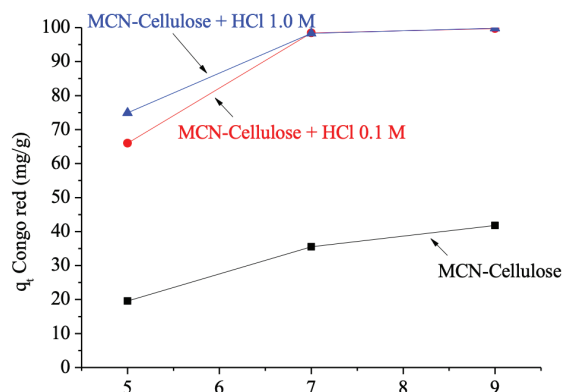
3.3 สมบัติการเป็นตัวดูดซับของวัสดุคาร์บอน

เมื่อนำวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส ซูโครส กลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ เซลลูโลส และเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริก และผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อน มาทดสอบการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูคองไกรเด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4

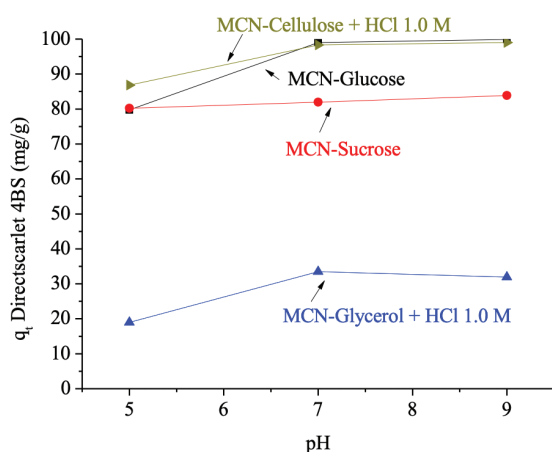




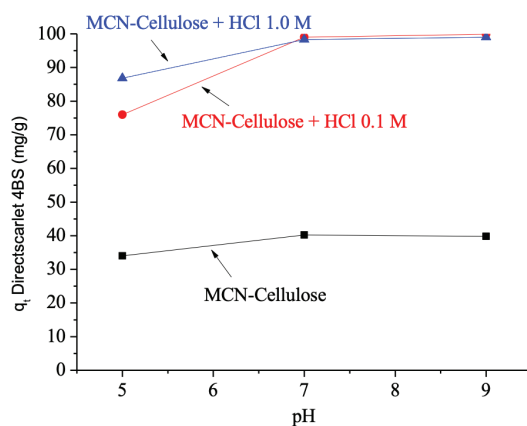
(ก)



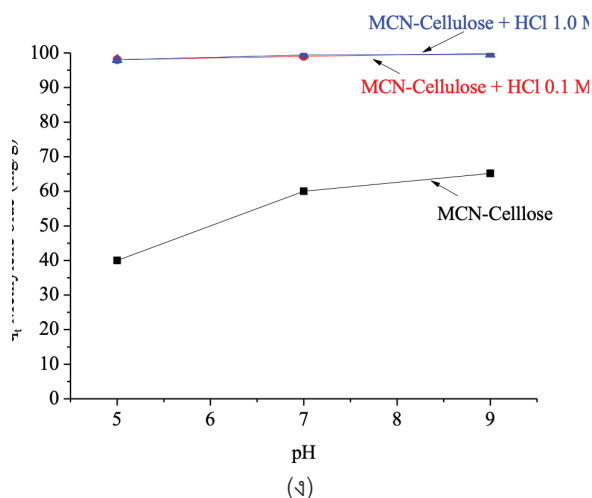
(ข)



(ค)



(ง)

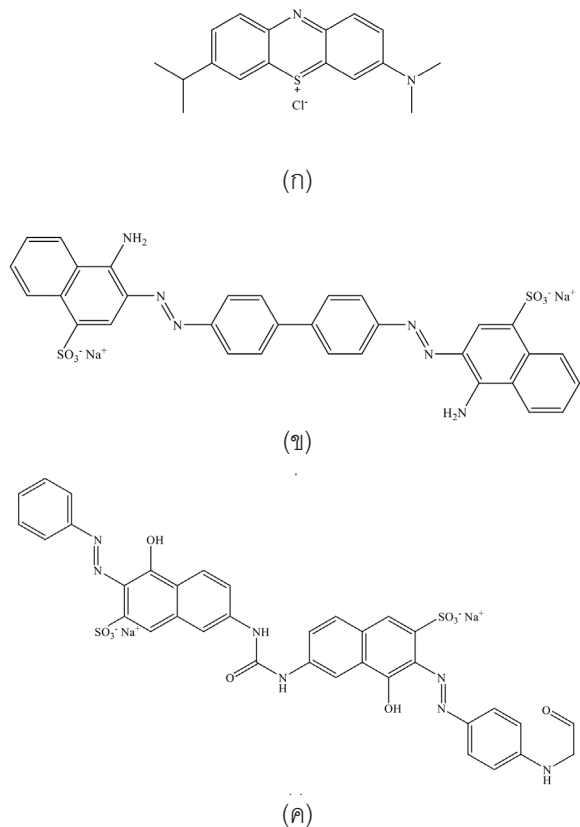


(จ)

รูปที่ 4 วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส ซูโครส กลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (ก) เมทิลีนบลู(ข) คองโกเรด และ (ค) ไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส และวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากเซลลูโลส และเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (ง) เมทิลีนบลู(จ) คองโกเรด และ (ข) ไดเรกต์สการ์เลต 4 บีเอส (สภาวะ: พีเอช = 5-9, อุณหภูมิ = 25 องศาเซลเซียส, เวลา = 2 ชั่วโมง, ปริมาตรสารละลายสีย้อม = 100 มิลลิลิตร, ความเข้มข้นของสีย้อม = 100 มิลลิกรัมต่อลิตร, ปริมาณตัวดูดซับ = 0.1 กรัม)

จากรูปที่ 4 พบว่าโดยส่วนใหญ่วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ และที่เตรียมจากเซลลูโลสมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส ซูโครส และที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 โมลาร์ ทั้งในกรณีของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู คองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส โดยเมื่อพิจารณาขนาดโมเลกุลของสีย้อมชนิดต่าง ๆ ที่คำนวณจากโปรแกรม

Chem3D Pro และโปรแกรม Jmol พบว่าเมทิลีนบลูคองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4 บีเอสมีขนาดเป็น 0.48×1.32 , 0.67×2.27 และ 0.82×2.96 นาโนเมตรตามลำดับ (รูปที่ 5)



รูปที่ 5 โครงสร้างของสีย้อม (ก) เมทิลีนบลู(ข) คองโกเรด และ (ค) ไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส

เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมที่พีเอช 5 (รูปที่ 4) วัสดุคาร์บอนจะมีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ต่ำ แต่เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นจะมีประสิทธิภาพในการดูดซับที่สูงขึ้น ทั้งในกรณีของเมทิลีนบลู คองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส โดยจะเห็นได้ว่าที่พีเอช 7 และ 9 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมที่ใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาค่าพีเคของสีย้อมเมทิลีนบลู ($pK_a = 3.8$) [21] สีย้อมคองโกเรด ($pK_a = 4.1$) [22] พบว่ามีค่าต่ำกว่า 5 ในขณะที่สีย้อมไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอสยังไม่พบการรายงานค่าพีเค แต่คาดว่าน่าจะอยู่ในช่วง 5.2-5.7 [23] (ประมาณจากสีย้อมที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกัน) และเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างของสีย้อมพบว่าสีย้อมเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมประจุบวก (Cationic dye) ในขณะที่สีย้อมคองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอสเป็นสีย้อมประจุลบ (Anionic dye) ดังนั้นในสภาวะที่พีเอชมากกว่า 5 (ในช่วงพีเอช 7-9) โมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลูจะมีประจุเป็นบวก ในขณะที่สีย้อมคองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอสจะมีประจุเป็นลบ

เมื่อพิจารณาค่าพีเอชที่ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge) ของตัวดูดซับคาร์บอนที่เตรียมได้จากกลูโคส ซูโครส กลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ เซลลูโลส และเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากัดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 โมลาร์มีค่าพีเอชที่ประจุที่ผิวเป็นศูนย์เป็น 6.1, 5.1, 6.0, 5.0, 6.2 และ 5.2 ตามลำดับ (ตารางที่ 1) เมื่อพีเอชของสารละลายมากกว่าพีเอชที่ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ตัวดูดซับจะมีสภาพประจุที่ผิวเป็นลบ ในทางตรงกันข้ามถ้าพีเอชของสารละลายต่ำกว่าพีเอชที่ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ตัวดูดซับจะมีสภาพประจุเป็นบวก ดังนั้น การดูดซับที่พีเอช 5 วัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้จะมีสภาพประจุที่ผิวเป็นลบ ทำให้สันนิษฐานได้ว่าการดูดซับเมทิลีนบลูบน วัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้น่าจะเกิดขึ้นจากแรงดึงดูด-แรงผลักทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic attraction and repulsion) โดยที่พีเอชมากกว่า 5 สีย้อมเมทิลีนบลูมีประจุเป็นบวก ในขณะที่วัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้มีสภาพประจุที่ผิวเป็นลบทำให้เกิดแรงดึงดูด สอดคล้องกับการเพิ่มค่าพีเอชของการดูดซับ ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของวัสดุคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณากลไกการดูดซับของสีย้อมคองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส ที่พีเอชมากกว่า 5 สีย้อมคองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอสจะมีประจุเป็นลบ และวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้มีสภาพประจุที่ผิวเป็นลบเช่นกัน ดังนั้น ถ้ากลไกการดูดซับเป็นแบบแรงดึงดูด-แรงผลักทางไฟฟ้าสถิต จะทำให้สีย้อมและตัวดูดซับเกิดแรงผลักกัน ประสิทธิภาพการดูดซับจึงควรลดต่ำลงเมื่อเพิ่มพีเอชของการดูดซับ ในทางตรงกันข้ามผลการทดลอง (รูปที่ 4) กลับพบว่าการเพิ่มค่าพีเอชของการดูดซับทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของวัสดุคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้น อันตรกิริยาระหว่างสีย้อมคองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4บีเอส และตัวดูดซับวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้ไม่ได้เกิดขึ้นแบบแรงดึงดูด-แรงผลักทางไฟฟ้าสถิต แต่อาจเกิดขึ้นเนื่องจากแรงดึงดูดประเภทอื่น ๆ ซึ่งแรงดึงดูดดังกล่าวอาจเป็นแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Dipole-dipole interaction) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) อันตรกิริยาระหว่างพันธะไพ หรือวงอะโรมาติกส์ ($\pi-\pi$ (Aromatic-aromatic) interaction) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals forces) [22] ซึ่งอาจเกิดขึ้นได้กับวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นอะโรมาติกส์ แต่ยังคงมีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่พื้นผิว ซึ่งยังคงเหลืออยู่จากการกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสที่ไม่สามารถเปลี่ยนโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบได้อย่างสมบูรณ์

เมื่อพิจารณาจากขนาดโมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลูซึ่งนิยมใช้ในการตรวจสอบวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous material) [24] แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลูโคส ซูโครส และที่เตรียมจากเซลลูโลสที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 โมลาร์ เมื่อนำมาผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างโดยส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง จึงสามารถดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู และโมเลกุลของสีย้อมคองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4 บีเอส ซึ่งมีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าสีย้อมเมทิลีนบลูได้ อย่างไรก็ตาม วัสดุคาร์บอนที่เตรียมจากกลีเซอรอลที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ และที่เตรียมจากเซลลูโลสแม้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมต่ำ แต่ให้ค่าไอโอดีนน้ำหนักสูง (ตารางที่ 1) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนนี้จะมีโครงสร้างโดยส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous material)

4. สรุป (Conclusion)

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมวัสดุคาร์บอนจากอนุพันธ์สารชีวมวลซึ่งได้แก่ กลูโคส ซูโครส กลีเซอรอล และเซลลูโลส โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยในกรณีของการเตรียมวัสดุคาร์บอนจากเซลลูโลส และกลีเซอรอลจำเป็นต้องใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อนำวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมากระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ และนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะทำให้วัสดุคาร์บอนเกิดเป็นรูพรุน และมีสมบัติในการดูดซับไอโอดีน และสีย้อม เมื่อทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้ พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยระหว่าง 188-10,000 นาโนเมตร โดยการกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ไม่สามารถเปลี่ยนโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้วัสดุคาร์บอนที่เตรียมได้มีหมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิว และสภาพพื้นผิวนี้มีบทบาทสำคัญต่อการกำหนดพฤติกรรมดูดซับของสีย้อม 3 ชนิด ได้แก่ เมทิลีนบลู คองโกเรด และไดเรกต์สการ์เลต 4 บีเอส จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม 3 ชนิดบนคาร์บอนนาโนสเฟียร์ที่มีรูพรุนมีค่าสูงสุดที่พีเอชเริ่มต้นของสารละลายในช่วง 7-9 โดยมีปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ (q_t) ประมาณ 100 มิลลิกรัมต่อกรัม

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสาขาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน ในการเอื้อเฟื้อห้องปฏิบัติการวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้เป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] YUSUFU, M.I., C.C. ARIAHU, and B.D. IGBABUL. Production and characterization of activated carbon from selected local raw materials. *African journal of pure and applied chemistry*. 2012, 6(9), 123-131.
- [2] SRICHAROENCHAİKAL, V., C. PECHYEN, D. AHL-ONG, and D. ATONG. Preparation and characterization of activated carbon from the pyrolysis of physic nut (*Jatropha curcas L.*) waste energy. *Fuels*. 2007, 22, 31-37.
- [3] KRISTIANO, H., C.D. Putra, A.A. ARIE, M. HALIM, and J.K. LEE. Synthesis and characterization of carbon nanospheres using cooking palm oil as natural precursors onto activated carbon support. *Procedia chemistry*. 2016, 16, 328-333
- [4] CHEN, Y., Y. ZHU, Z. WANG, Y. Li, L. WANG, L. DING, X. GAO, Y. Ma, and Y. GAO. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process. A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011, 163, 39-52.
- [5] KRISHNAMURTHY, G. and R. NAMITHA, SARIKA AGARWAL. Synthesis of carbon nanotubes and carbon spheres and study of their hydrogen storage property by electrochemical method. *Procedia Materials Science*. 2014, 5, 1056-1065. ISSN 2211-8128.
- [6] MOHAN, D. and C.U. PITTMAN. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 137, 762-811.
- [7] อภินันท์ สุทธิธรรวัช, การเตรียมผงคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับ 2-50 นาโนเมตรโดยอาศัยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย, งานวิจัยฉบับสมบูรณ์ที่ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยปี 2557.
- [8] เกรียงศักดิ์ ไกวัฒนวงศ์ และ ปิยะสาร ประเสริฐธรรม. การเตรียมเมสโซพอร์รัสคาร์บอนซีโรเจลจากกรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์. งานวิจัยฉบับสมบูรณ์ที่ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยปี 2552.

- [9] เกียรติศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์, สุรีย์ภรณ์ ตันติธัญญกุล, ชนิตา เวสณุสิทธิ์ และ ธัชพล ภักดีอาษา. เมโซพอร์สคาร์บอนเจล: ปัจจุบันและอนาคต, *วิศวกรรมลาดกระบัง*. 2551, **25**(1), 37-41.
- [10] ZHU, Y., H. HU, W. LI, and X. ZHANG. Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as an electrode material for supercapacitors. *Carbon*. 2007, **45**(1), 160-165.
- [11] MACIAS, C., G. RASINES, T.E. GARCIA, M.C. ZAFRA, P. LAVELA, J.L. TIRADO, and C.O. ANIA. Synthesis of porous and mechanically compliant carbon aerogels using conductive and structural additives. *Gels*. 2016, **2**(4), 1-16.
- [12] CHEN, F., M. XU, L. WANG, and J. LI. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin-resorcinol-formaldehyde copolymer. *Bioresources*. 2011, **6**(2), 1262-1272.
- [13] RIVERA-UTRILLA, J., I. BAUTISTA-TOLEDO, M.A. Ferro-Garcia, and C. MORENO-CASTILLA. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 2001, **76**, 1209-1215.
- [14] ZHAO, H., H. ZHONG, Y. JIANG, H. LI, P. TANG, D. LI, and Y. FENG. Porous ZnCl₂-activated carbon from shaddock peel: methylene blue adsorption behavior. *Materials*, 2022, **15**(3), 895.
- [15] FALCO, C., N. BACCILE, and M.-M. TITIRICI. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*. 2011, **13**(11), 3273-3281.
- [16] AUSAVASUKHI, A., S. SOMBATSRI, P. KUMBOONMA, and T. SOOKNOI. Catalytic behavior of Cr-modified zeolites in the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. *Burapha Science Journal*. 2015, **20**(1), 1-14.
- [17] SHEN, L., H. YIN, A. WANG, Y. FENG, Y. SHEN, Z. WU and T. Jiang. Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **180**, 277-283.
- [18] RUIZ-CABRERA, M.A., C. RIVERA-BAUTISTA, A. GRAJALES-LAGUNES, R. GONZÁLEZ-GARCÍA, and S.J. SCHMIDT. State diagrams for mixtures of low molecular weight carbohydrates. *Journal of Food Engineering*. 2016, **171**(1), 185-193.
- [19] GÓMEZ-SIURANA, A., A. MARCILLA, M. BELTRÁN, D. BERENGUER, I. MARTÍNEZ-CASTELLANOS, and S. MENARGUES. TGA/FTIR study of tobacco and glycerol-tobacco mixtures. *Thermochimica Acta*. 2013, **573**(1), 146-157.
- [20] LEE, C.Y., M.U. WAHIT, and N. OTHMAN. Thermal and flexural properties of regenerated cellulose(RC)/poly(3-hydroxybutyrate)(PHB) biocomposites. *Jurnal Teknologi*. 2015, **75**(11), 107-112.
- [21] KIM, J.R., B. SANTIANO, H. KIM, and E. KAN. Heterogeneous oxidation of methylene blue with surface-modified iron-amended activated carbon. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2013, **4**(1), 115-122.
- [22] AUSAVASUKHI, A., C. KAMPOOSAEN, and O. KENGNOK Adsorption characteristics of Congo red on carbonized leonardite. *Journal of Cleaner Production*. 2016, **134**(1), 506-514.
- [23] SUN, D., Z. ZHANG, M. WANG, and Y. WU Adsorption of reactive dyes on activated carbon developed from *Enteromorpha prolifera*. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2013, **4**(1), 17-26.
- [24] KOUOTOU, D., H.N. MANGA, A. BACAOUI, A. YAACOUBI, and J.K. MBADCAM. Optimization of activated carbons prepared by H₃PO₄ and steam activation of oil palm shells. *Journal of Chemistry*. 2013, **2013**(1), 1-10.