

การพัฒนาวัสดุดูดซับน้ำมันจากเส้นใยใบสับปะรดด้วยกระบวนการ ดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ Development of oil sorbent from pineapple leaf fibers using succinic anhydride modification in ionic liquid



วัชรีย์ คตินนท์กุล¹, อรสา อ่อนจันทร์
Watcharee Katinonkul¹, Orasa Onjun¹

บทคัดย่อ

เส้นใยใบสับปะรดเป็นเส้นใยธรรมชาติที่นำมาพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันด้วยกระบวนการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ทั้งนี้เพื่อดัดแปรพื้นผิวให้มีสมบัติชอบน้ำมันด้วยการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างเซลลูโลสด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นที่มีสมบัติชอบน้ำมันผ่านปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน ของเหลวไอออนิกที่ใช้ศึกษาคือ 1-บิวทิล-3-เมทิลอิมิดาโซเลียมคลอไรด์ (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) สภาวะที่มีผลต่อการดัดแปร ได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลา อัตราส่วนระหว่างซัคซินิกแอนไฮไดรด์ต่อเซลลูโลส และการใช้โบรมอสัคซินิไมด์ (N-bromosuccinimide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการดัดแปรที่อุณหภูมิ 120°C เป็นระยะเวลา 120 นาที อัตราส่วนระหว่างซัคซินิกแอนไฮไดรด์ต่อเซลลูโลสเท่ากับ 6 ต่อ 1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก และแช่ตัวอย่างในตัวอย่างกลางภายหลังปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วเป็นระยะเวลา 15 ชั่วโมง มีค่าการดูดซับน้ำมันหล่อลื่นสูงสุดที่ 29.2 กรัม น้ำมันต่อกรัมเส้นใยใบสับปะรด ในขณะที่เส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรมีค่าการดูดซับน้ำมันหล่อลื่นที่ 11.3 กรัม น้ำมันต่อกรัมเส้นใยใบสับปะรด นอกจากนี้ยังได้วิเคราะห์คุณลักษณะเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการดัดแปรด้วย FT-IR, TGA, XRD และ SEM

Abstract

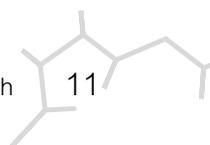
Pineapple leaf fiber (PALF) was a natural fiber source for development of oil sorbent using succinic anhydride modification in ionic liquid in order to modify the hydrophilic hydroxyl group in cellulose structure by replacing with hydrophobic functional group via acetylation reaction. The ionic liquid in this study was 1-butyl-3-methylimidazolium chloride was used as ionic liquid. The effects of reaction time, temperature, molar ratio of succinic anhydride to cellulose, and N-bromosuccinimide (NBS) as a catalyst were studied. It was found that the optimal reaction condition at reaction time 120 min, temperature 120 °C, a ratio of succinic anhydride and cellulose 6:1 (m:m), 6% NBS and soaking in media after completed reaction for 15 hours, providing the maximum oil absorption capacity at 29.2 g/g while the untreated PALF had oil absorption capacity at 11.3 g/g. The characterization analysis of the modified PALF was performed using fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), x-ray diffractometer (XRD), and scanning electron microscopy (SEM).

คำสำคัญ: วัสดุดูดซับน้ำมัน เส้นใยใบสับปะรด ปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน ของเหลวไอออนิก

Keywords: Oil sorbent, Pineapple leaf fiber, Acetylation reaction, Ionic liquid

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

^{*}Corresponding author e-mail address : kwatcharee@dss.go.th

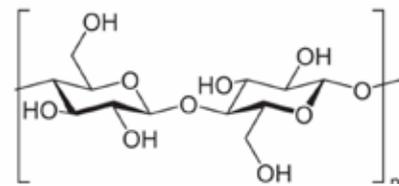


1. บทนำ (Introduction)

หนึ่งในปัญหาสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรธรรมชาติที่สำคัญในปัจจุบันคือ การรั่วไหลของน้ำมัน ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ เช่น รั่วจากแหล่งน้ำมันใต้ดิน ภัยธรรมชาติ แต่สาเหตุหลักมักเกิดจากการกระทำของมนุษย์ เช่น การขุดเจาะก๊าซธรรมชาติและน้ำมัน กิจกรรมการขนส่งน้ำมันทางทะเล ทั้งจากท่อส่งน้ำมันหรือการเดินเรือ รวมถึงการลักลอบปล่อยน้ำมันลงสู่แหล่งน้ำ ซึ่งการรั่วไหลของน้ำมันในแต่ละครั้งล้วนส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งสิ้น เนื่องจากน้ำมันบนผิวน้ำไปขัดขวางการถ่ายเทก๊าซออกซิเจนระหว่างน้ำและอากาศ ทำให้น้ำเน่าเสีย สัตว์น้ำขาดออกซิเจนและรากต้นไม้ในป่าชายเลนไม่สามารถหายใจได้ จึงเป็นการทำลายระบบนิเวศ ความรุนแรงของผลกระทบจากน้ำมันรั่วไหลขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยทั้งชนิดของน้ำมัน ปริมาณที่รั่วไหล สภาพภูมิศาสตร์ของบริเวณที่เกิดรั่วไหล กระแสน้ำ กระแสลม การขึ้น-ลงของน้ำทะเล ตลอดจนความหลากหลายและความสมบูรณ์ของทรัพยากรรอบๆ บริเวณนั้น [1] การกำจัดคราบน้ำมันทำได้หลายวิธี โดยพิจารณาจากข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งหมด เช่น ชนิดของน้ำมัน ปริมาณการรั่วไหล ทิศทางและความเร็วของกระแสน้ำ กระแสลม สภาพอากาศ ลักษณะทางภูมิศาสตร์และสิ่งแวดล้อม วิธีกำจัดน้ำมันโดยทั่วไป ได้แก่ การปล่อยให้สลายตัวตามธรรมชาติ การกักและเก็บโดยใช้ฟันทัน้ำมัน (Boom) การใช้วัสดุดูดซับ (Oil sorbent) การใช้สารเคมีเพื่อขจัดคราบน้ำมัน (Oil dispersant) หรือสารลดแรงตึงผิวชีวภาพ (Biosurfactant) ที่ผลิตจากจุลินทรีย์บางชนิด และการเผา [1] วิธีที่นิยมใช้กันมากคือ การใช้วัสดุดูดซับในการกำจัดน้ำมัน ทั้งในกรณีน้ำมันรั่วไหลปริมาณมากในทะเล แม่น้ำ โรงกลั่นน้ำมัน หรือปริมาณน้อย เช่น อุเรือ อุ้งรถยนต์ เครื่องจักรโรงงานที่ต้องเปลี่ยนถ่ายน้ำมันเครื่อง หรือห้องปฏิบัติการทดสอบน้ำมันทั่วไป เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสถานะจากของเหลวน้ำมันเป็นของกึ่งแข็ง (Semi-solid phase) ซึ่งช่วยให้สะดวกต่อการเก็บรวบรวม รวมเพื่อกำจัดในลำดับต่อไป ปัจจุบันวัสดุดูดซับน้ำมันที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ในประเทศไทยทั้งหมดเป็นสินค้านำเข้าจากต่างประเทศซึ่งมีมูลค่าการนำเข้าหลายร้อยล้านบาทในแต่ละปี โดยผลิตภัณฑ์ทั้งหมดผลิตจากเส้นใยพอลิเมอร์สังเคราะห์ เช่น พอลิพรอพิลีน พอลิยูรีเทน พอลิเอสเตอร์ นอกจากนี้ภายหลังการใช้งานวัสดุดูดซับประเภทนี้ยังไม่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ สร้างภาระในการกำจัดทิ้ง

จากลักษณะภูมิประเทศของประเทศไทยประกอบกับการเป็นประเทศเกษตรกรรม จึงมีวัสดุธรรมชาติที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจำนวนมากมายหลายชนิด ในปี พ.ศ. 2561 ประเทศไทยมีผลผลิตสับปะรด 2.3 ล้านตัน [2] หากนำไปสับปะรดซึ่งมีองค์ประกอบเป็นเส้นใยเซลลูโลสสูงถึงร้อยละ 65 และมีลิกนินต่ำ [3] มาพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับน้ำมัน นอกจากเป็นการใช้ให้เกิดประโยชน์และช่วยเพิ่มมูลค่าโดยนำมาพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันแล้ว ยังเป็นการช่วยเหลือสิ่งแวดล้อมได้

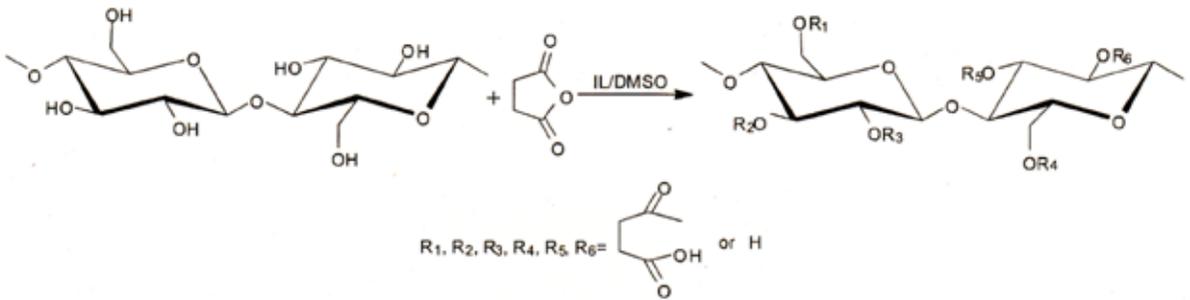
อีกทางหนึ่ง เนื่องจากวัสดุเหล่านี้สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ มีการศึกษาสมบัติการดูดซับน้ำมัน (Oil absorbency) ของวัสดุธรรมชาติ เช่น ฝ้าย ดอกธูปฤาษี กาบมะพร้าว ฟางข้าว ชานอ้อย ซีลี้อย ซึ่งงานวิจัยส่วนใหญ่เป็นการศึกษาการดูดซับน้ำมันโดยตรง โดยทำการเพิ่มพื้นผิวสัมผัสผิวดูดซับ การตัด หั่น ทูบ หรือตัดกับสารละลายเบสเพื่อช่วยการดูดซับน้ำมันให้ดีขึ้น [4-7] เมื่อเปรียบเทียบการดูดซับน้ำมันระหว่างวัสดุธรรมชาติและวัสดุดูดซับน้ำมันที่ผลิตจากเส้นใยพอลิเมอร์แล้วยังมีความแตกต่างกันมาก เนื่องจากวัสดุธรรมชาติมีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) เป็นองค์ประกอบสำคัญในโครงสร้างเซลลูโลสจัดรูปที่ 1 ส่งผลให้ดูดซับน้ำมันได้ปริมาณน้อย อย่างไรก็ตามวัสดุธรรมชาติสามารถนำมาปรับปรุงการดูดซับน้ำมันให้ดีขึ้นโดยการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) โดยใช้กระบวนการดัดแปรทางปฏิกิริยาเคมีคือ ปฏิกิริยาอะเซทิเลชัน ซึ่งพบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับน้ำมันให้สูงขึ้น เช่น เส้นใยกล้วยไหมข้าวโพด ชังข้าวโพด [8-10] โดยเฉพาะอย่างยิ่งเส้นใยกล้วยภายหลังดัดแปรแล้วสามารถดูดซับน้ำมันได้เทียบเท่าหรือดีกว่าเส้นใยพอลิพรอพิลีน [8]



รูปที่ 1 โครงสร้างเซลลูโลส

ข้อจำกัดอย่างหนึ่งในกระบวนการดัดแปรทางปฏิกิริยาเคมีคือ การละลายของเซลลูโลสในสารละลายอินทรีย์หรือน้ำที่ใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ประสิทธิภาพการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นไม่ดีขึ้น หรือต้องใช้ระยะเวลาทำปฏิกิริยานาน ในระยะเวลาที่นานกว่าสิบปีที่ผ่านมาการค้นพบว่าเซลลูโลสสามารถละลายได้ดีในของเหลวไอออนิก [11] ของเหลวไอออนิกคือสารประเภทเกลือไอออนิกที่คงสถานะเป็นของเหลว ณ อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ อีกทั้งเป็นสารที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ทนต่อความร้อนสูง ระเหยกลายเป็นไอได้น้อย นำกลับมาใช้ได้ จึงเริ่มมีการนำมาใช้ปรับสภาพชีวมวลรวมถึงนำมาใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ [12-16] สำหรับปฏิกิริยาอะเซทิเลชันในชีวมวลพบว่าการใช้ของเหลวไอออนิกเป็นตัวกลางสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นได้ดีมากขึ้น ส่งผลให้การดูดซับน้ำมันดีขึ้น เช่น 1-allyl-3-methylimidazolium chloride [17], 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [18-20], 1-butyl-3-(2-methacryl) ethylimidazolium hexafluorophosphate [21], 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate,

1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-enium acetate [22], choline chloride.3ZnCl₂ [23] วิธีนี้จึงเป็นหนึ่งในแนวทางใหม่ที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับน้ำมัน อาศัยหลักการที่เซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในวัสดุธรรมชาติละลายได้ดีในของเหลวไอออนิก การละลายเป็นการทำลายพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงของหมู่ไฮดรอกซิล ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชันอื่นสามารถแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลได้ง่ายขึ้น ปฏิกิริยาจึงเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้น ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสและซัคซินิกแอนไฮไดรด์โดยใช้ของเหลวไอออนิกเป็นตัวกลาง [12]

การวิจัยนี้มุ่งพัฒนาประสิทธิภาพการดูดซับน้ำมันของเส้นใยไบสับประรดด้วยการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งยังไม่เคยมีการทดลองวิจัยในเส้นใยไบสับประรดมาก่อน อีกทั้งการนำของเหลวไอออนิกมาประยุกต์ใช้ในการทำปฏิกิริยาอะเซทิลเลชันเป็นเรื่องค่อนข้างใหม่ ทั้งนี้เพื่อเพิ่มมูลค่าไบสับประรดที่มีจำนวนมากให้เป็นวัสดุดูดซับน้ำมันที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงวัสดุดูดซับน้ำมันสังเคราะห์ที่จำหน่ายเชิงพาณิชย์ อีกทั้งยังเป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ภายหลังการใช้งาน

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 การเตรียมเส้นใยไบสับประรด

การผลิตเส้นใยไบสับประรดเริ่มจากการนำไบสับประรดสดที่ผ่านการทำความสะอาดแล้วเข้าสู่เครื่องรีดเพื่อทำให้ไบสับประรดแตกหรือแยกออกจากกันมากที่สุดได้เป็นเส้นใยสด ซึ่งผู้วิจัยซื้อเส้นใยไบสับประรดสดจากกลุ่มเกษตรกรผู้ปลูกสับประรด อำเภอบ้านคา จังหวัดราชบุรี จากนั้นนำไปตากแดดให้แห้ง แล้วนำเข้าตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 42 °C จนน้ำหนักคงที่ แล้วตัดเส้นใยให้มีความยาวประมาณ 4 มิลลิเมตรด้วยเครื่อง Universal cutting mill (FRITSCH, Germany) และเก็บตัวอย่างในภาชนะที่ปิดสนิท จากนั้นวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมี

2.2 สารเคมี

2.2.1 Succinic anhydride (Sigma Aldrich, 99%)

2.2.2 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride, [Bmim] Cl (Acros organic, 98+%)

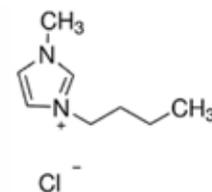
2.2.3 N-bromosuccinimide, NBS (Sigma Aldrich, 99%)

2.2.4 น้ำมันหล่อลื่น (Shell Omala S2 G150)

2.2.5 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

2.3 การดัดแปรเส้นใยไบสับประรดในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์

ซึ่งเส้นใยไบสับประรดปริมาณ 1 กรัม ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นชั่งของเหลวไอออนิก [Bmim]Cl ซึ่งเป็นชนิดที่มีไอออนลบขนาดเล็กจึงสร้างพันธะไฮโดรเจนกับเซลลูโลสได้ดี ดังรูปที่ 3 [24] ปริมาณ 20 กรัม ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ปริมาณ 6 กรัม และ NBS ปริมาณ 0.36 กรัม ใส่ตามลงไปพร้อมด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสาร แล้วเริ่มต้นการทำปฏิกิริยาอะเซทิลเลชันโดยนำขวดก้นกลมใส่ในอ่างน้ำมันที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 90, 100, 110, 120 °C อัตราเร็วการกวนที่ 250 รอบต่อนาที ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 และ 120 นาที เมื่อครบกำหนดเวลาทำการล้างเส้นใยไบสับประรดที่ผ่านการดัดแปรแล้วด้วยน้ำปราศจากไอออนให้สะอาด กรอง แล้วอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 42 °C จนแห้ง เก็บในภาชนะที่ปิดสนิท



รูปที่ 3 โครงสร้างของเหลวไอออนิกชนิด [Bmim]Cl

2.4 ทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมันของวัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยไบสับประรดที่ผ่านการดัดแปร

นำเส้นใยไบสับประรดที่ผ่านการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ณ สภาวะต่างๆ มาทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมัน ณ อุณหภูมิห้อง (25 ± 2 °C) เป็นระยะเวลา 10 นาที 30 นาที 60 และ 120 นาที โดยชั่งตัวอย่าง

0.1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ที่มีสารละลายน้ำมันปริมาตร 80 มิลลิลิตร กวนด้วยอัตราความเร็ว 400 รอบต่อนาที โดยสารละลายน้ำมันที่ใช้ในการทดสอบเตรียมจากการเติมน้ำมันหล่อลื่น Shell Omala S2 G150 ผสมน้ำกลั่นในอัตราส่วนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนด กรองตัวอย่างผ่านตะแกรงลวดขนาด 324 ช่องต่อตารางนิ้ว พักไว้ 10 นาที ซึ่งน้ำหนักตัวอย่างภายหลังการดูดซับ ทดสอบสภาวะละ 3 ซ้ำ ผลการทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมันประเมินจากน้ำหนักน้ำมันต่อน้ำหนักวัสดุดูดซับสามารถคำนวณอัตราการดูดซับได้ ดังนี้

$$\text{การดูดซับน้ำมัน} = \frac{(\text{น้ำหนักวัสดุดูดซับภายหลังการดูดซับ} - \text{น้ำหนักวัสดุดูดซับเริ่มต้น})}{\text{น้ำหนักวัสดุดูดซับเริ่มต้น}} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมัน (กรัม)}}{\text{น้ำหนักวัสดุดูดซับ (กรัม)}}$$

2.5 ศึกษาคุณลักษณะของวัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยใบสับปะรดด้วยเทคนิคต่าง ๆ

FT-IR ใช้ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเส้นใยใบสับปะรดเปรียบเทียบระหว่างก่อนและภายหลังดัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยเทคนิคอินฟราเรด เพื่อยืนยันการแทนที่หมู่ไฮดรอกไซด์ด้วยหมู่ฟังก์ชันของซัลโฟเนตอินฟราเรดภายหลังการดัดแปรพื้นผิวของเส้นใยในช่วง 400-4000 cm^{-1} ด้วยความละเอียด 4 cm^{-1} (FT-IR Bruker, vertex 70) เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD) ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของเส้นใยเซลลูโลสในช่วงมุมการเลี้ยวเบน (2θ , 2θ) 5-60 องศา (X-ray diffractometer Bruker, D8 Advance) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเส้นใยใบสับปะรดโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ในช่วงอุณหภูมิ 20-600 $^{\circ}\text{C}$ ใช้อัตราเพิ่มอุณหภูมิ 10 $^{\circ}\text{C}$ ต่อนาทีภายใต้สภาวะที่มีไนโตรเจน (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter) และศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยภายหลังดัดแปรโดยการแทนที่หมู่ฟังก์ชันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM, JEOL, 6610-LV) โดยเคลือบผิวตัวอย่างด้วยฟิล์มทองคำซึ่งเป็นสารตัวนำไฟฟ้าก่อนการถ่ายภาพ

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมี

ปริมาณความชื้น เถ้า เซลลูโลส คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนของเส้นใยใบสับปะรดก่อนและภายหลังดัดแปร แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยใบสับปะรดก่อนและภายหลังดัดแปร

รายการ	ก่อนดัดแปร	หลังดัดแปร	วิธีทดสอบ
ความชื้น, ร้อยละ	6.3	6.0	ASTM D3173-17a
เถ้า, ร้อยละ	2.1	2.1	ASTM D3174-12
เซลลูโลส, ร้อยละ	68.5	63.7	NREL Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass
ลิกนิน, ร้อยละ	6.2	4.8	
เฮมิเซลลูโลส, ร้อยละ	25.4	31.5	คำนวณจาก 100-เซลลูโลส-ลิกนิน
คาร์บอน (C), ร้อยละ	41.8	44.5	
ไฮโดรเจน (H), ร้อยละ	6.7	6.1	ASTM D5373-16
ออกซิเจน (O), ร้อยละ	49.3	47.0	ASTM D3179-02e1
ไนโตรเจน (N), ร้อยละ	0.44	0.37	ASTM D3176-09
atomic ratio (O/C)	1.18	1.06	-
atomic ratio (H/C)	0.16	0.14	-

ปริมาณความชื้น แก้วของเส้นใยโพลีเอทิลีนและภายหลังการดัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยซัลโฟเนตแอนไอออนิกมีค่าใกล้เคียงกัน ปริมาณเซลลูโลสและลิกนินภายหลังการดัดแปรลดลง ในขณะที่ปริมาณเฮมิเซลลูโลสเพิ่มขึ้น อธิบายได้ว่าเนื่องจากของเหลวไอออนิกสามารถละลายเซลลูโลสและลิกนินได้ ลิกนินบางส่วนจึงถูกขจัดไป เฮมิเซลลูโลสที่มีพันธะเชื่อมต่อกับลิกนินจึงเป็นอิสระ ส่งผลให้มีปริมาณเพิ่มขึ้นภายหลังการดัดแปร [11] เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบของเส้นใยโพลีเอทิลีนและภายหลังการดัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยซัลโฟเนตแอนไอออนิก พบว่าปริมาณคาร์บอนของเส้นใยโพลีเอทิลีนที่ผ่านการดัดแปรเพิ่มขึ้นจากเดิมร้อยละ 41.8 เป็น 44.5 อธิบายได้ว่าปริมาณคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นมาจากหมู่ฟังก์ชันของซัลโฟเนตแอนไอออนิกที่มาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างเซลลูโลสผ่านปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน นอกจากนี้อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) ของเส้นใยโพลีเอทิลีนที่ผ่านการดัดแปรยังลดลงจากเดิม 0.16 เป็น 0.14 รวมถึงอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) ของโพลีเอทิลีนที่มีอัตราส่วนลดลงภายหลังการดัดแปร ซึ่งข้อมูลเหล่านี้สนับสนุนการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันจากปฏิกิริยาการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟังก์ชันของซัลโฟเนตแอนไอออนิกที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ

3.2 สภาวะที่ใช้ดัดแปรเส้นใยโพลีเอทิลีนในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัลโฟเนตแอนไอออนิกและสมบัติการดูดซับน้ำมัน

งานวิจัยนี้ศึกษาการดัดแปรเส้นใยโพลีเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาอะเซทิลเลชันที่อุณหภูมิ 90, 100, 110, 120 °C และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 และ 120 นาที โดยกำหนดปัจจัยคงที่ดังนี้ คือ ปริมาณเส้นใยใน [Bmim]Cl ที่ร้อยละ 5 อัตราส่วนซัลโฟเนตแอนไอออนิกต่อเส้นใยคือ 6 ต่อ 1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NBS ที่ร้อยละ 6 โดยอัตราส่วนนี้อ้างอิงจากเอกสารงานวิจัยที่มีผู้ศึกษามาก่อนหน้า [18-19] เส้นใยโพลีเอทิลีนที่ผ่านการดัดแปรแล้วนำไปทดสอบความสามารถการดูดซับน้ำมันตามข้อ 2.4 โดย

ตารางที่ 2 แสดงสภาวะที่ใช้ในการดัดแปรเส้นใยโพลีเอทิลีนและสมบัติการดูดซับน้ำมัน

ตัวอย่าง	สภาวะที่ใช้		การดูดซับน้ำมัน (กรัมน้ำมัน/กรัมเส้นใยโพลีเอทิลีน)
	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	
ไม่ดัดแปร	-	-	11.34±1.35
1	90	60	13.21±1.68
2	90	120	13.84±1.87
3	100	60	16.07±1.43
4	100	120	17.45±2.03
5	110	60	18.31±1.18
6	110	120	20.64±2.42
7	120	60	25.64±2.42
8	120	120	27.01±1.39
9	130	60	-

ผลการทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมันของเส้นใยไบบัปะรดก่อนและภายหลังการดัดแปร ณ สภาวะต่าง ๆ พบว่าเส้นใยไบบัปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรมีค่าการดูดซับน้ำมันหล่อลื่นสูงสุด ณ สภาวะอุณหภูมิห้อง ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$) เป็นระยะเวลา 30 นาที เท่ากับ 11.34 กรัม/น้ำมันต่อกรัมเส้นใยไบบัปะรด ขณะที่เส้นใยพอลิพรอพิลีนซึ่งใช้ผลิตเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันที่จำหน่ายเชิงพาณิชย์มีค่าการดูดซับน้ำมัน ณ สภาวะเดียวกันเท่ากับ 36.05 กรัม/น้ำมันต่อกรัมพอลิพรอพิลีน เส้นใยไบบัปะรดภายหลังการดัดแปรทุกสภาวะมีค่าการดูดซับน้ำมันมากกว่าเส้นใยไบบัปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปร โดยสภาวะการดัดแปรที่ให้ค่าการดูดซับน้ำมันสูงสุดคือ ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นระยะเวลา 120 นาที ได้ค่าการดูดซับน้ำมันเท่ากับ 27.01 กรัม/น้ำมันต่อกรัมไบบัปะรด ซึ่งการดูดซับน้ำมันเพิ่มขึ้นจากไบบัปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรประมาณ 2.4 เท่า อย่างไรก็ตาม จากการทดลองเพิ่มเติมพบว่าภายหลังปฏิกิริยาอะเซทิเลชันสิ้นสุดตามระยะเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด ถ้าไม่ล้างเส้นใยด้วยน้ำทันที แต่แช่เส้นใยที่ดัดแปรแล้วในตู้กลางที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 15 ชั่วโมง จากการตรวจพินิจจะเห็นว่าเส้นใยไบบัปะรดมีความอ่อนนุ่มมากขึ้น และเมื่อทดสอบการดูดซับน้ำมันพบว่าให้ค่าการดูดซับน้ำมัน 29.2 กรัม/น้ำมันต่อกรัมเส้นใยไบบัปะรดซึ่งเพิ่มขึ้นจากเดิม ดังรูปที่ 4

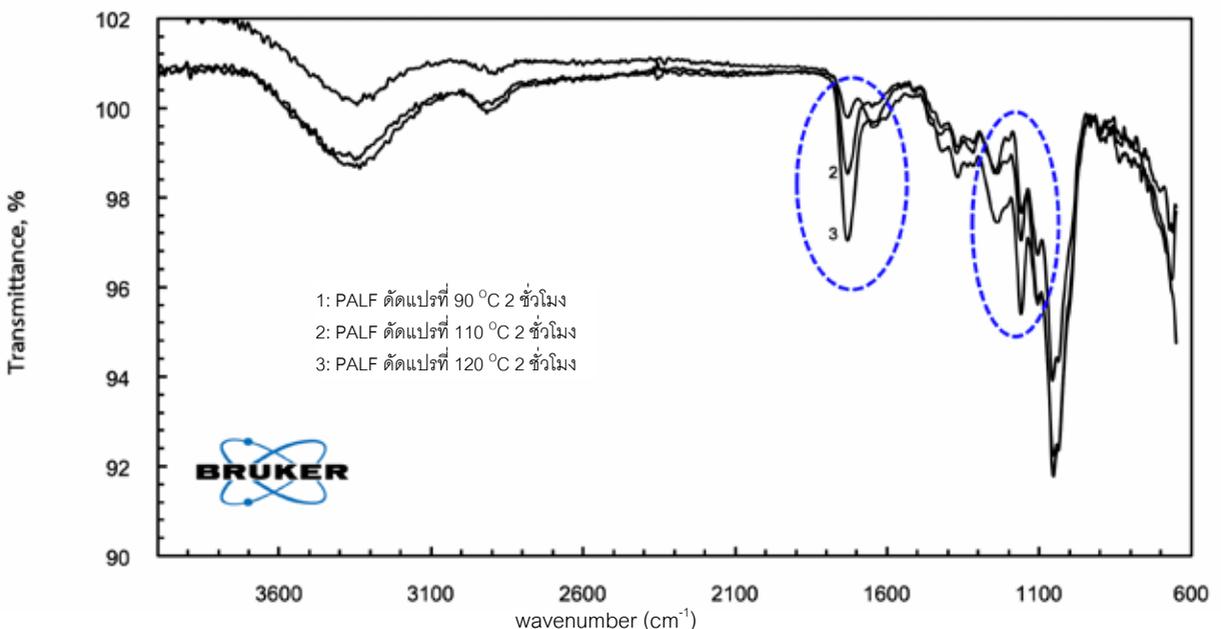


รูปที่ 4 เส้นใยไบบัปะรดก่อน (ซ้าย) และภายหลังการดัดแปร (ขวา)

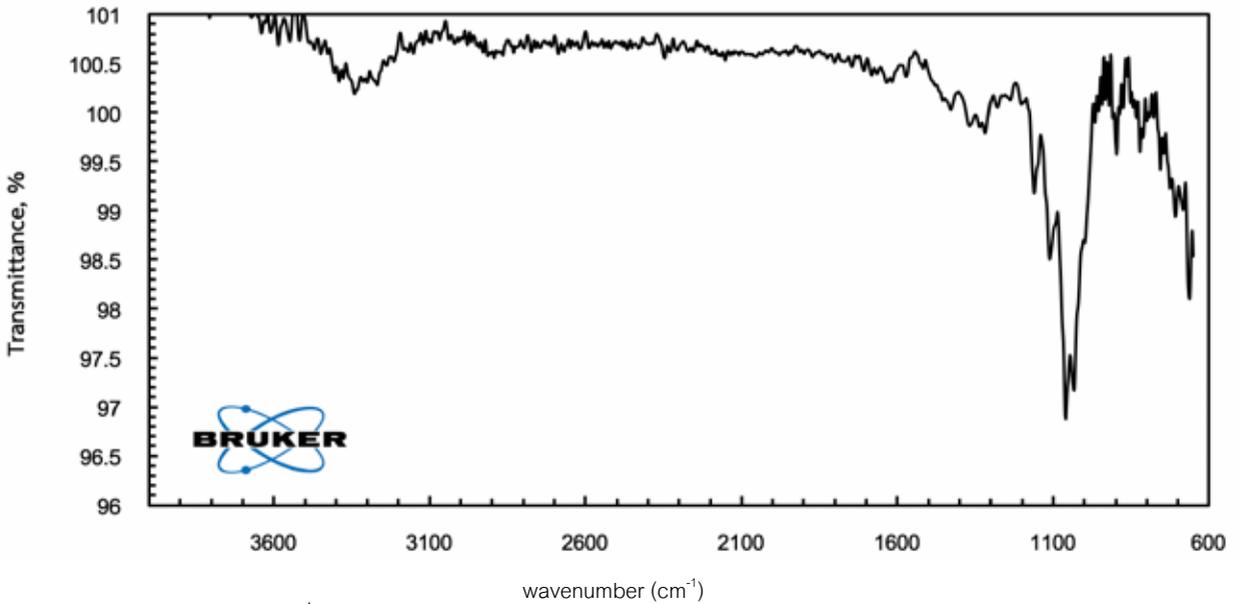
3.3 คุณลักษณะของวัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยไบบัปะรด

3.3.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

เส้นใยไบบัปะรดที่ผ่านการดัดแปรแล้วสามารถตรวจสอบการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างเซลลูโลสด้วยการวิเคราะห์จากหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR ดังแสดงผลสเปกตรัมในรูปที่ 5 พบว่าเส้นใยไบบัปะรดภายหลังการดัดแปรจะปรากฏพีคของหมู่ carbonyl (C=O) stretching ที่ความยาวคลื่น 1745 cm^{-1} และพีคของ carbon-oxygen (C-O) stretching ที่ความยาวคลื่น 1248 cm^{-1} ในหมู่ $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ ซึ่งพีคดังกล่าวจะไม่ปรากฏในเซลลูโลส (รูปที่ 6)



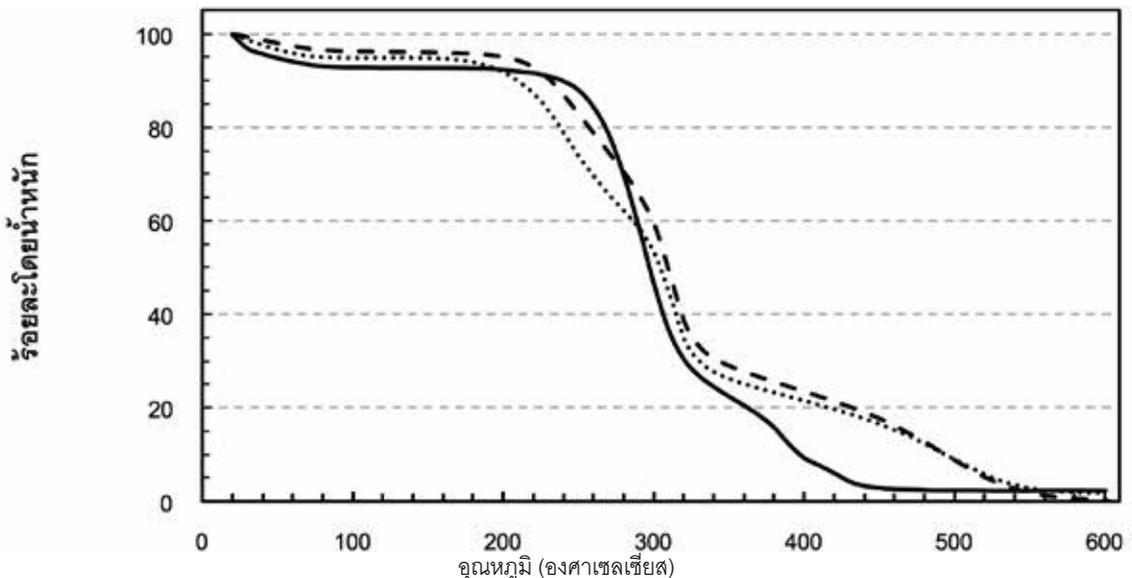
รูปที่ 5 FT-IR สเปกตรัมของเส้นใยไบบัปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรเปรียบเทียบกับที่ผ่านการดัดแปร ณ สภาวะต่าง ๆ



รูปที่ 6 FT-IR สเปกตรัมของเซลลูโลส (Microcrystalline powder, Sigma-Aldrich)

3.3.2 สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

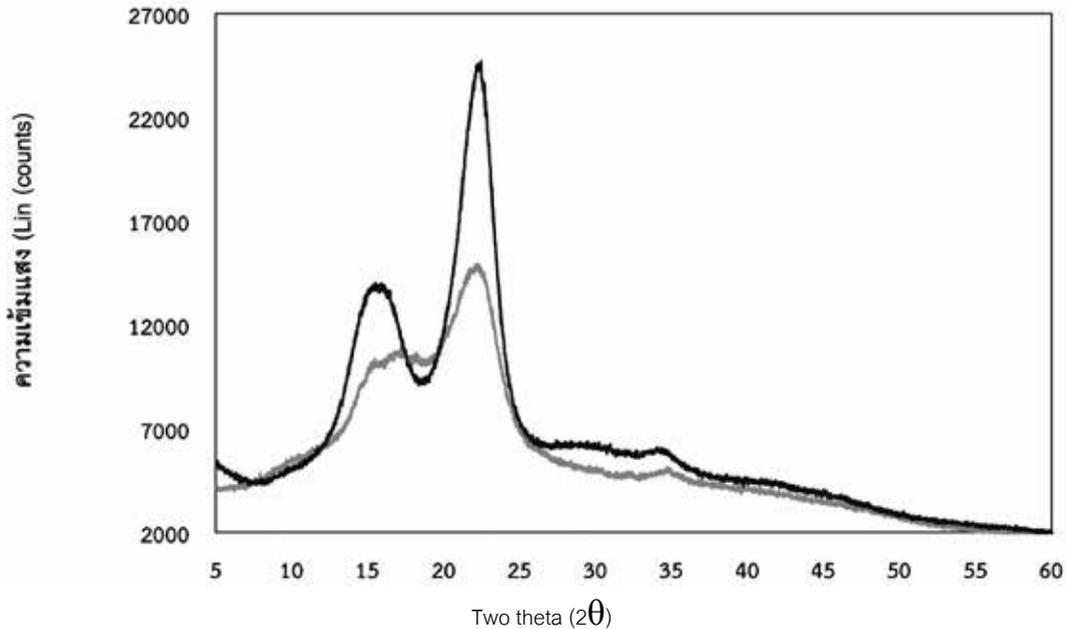
ผลจากการเกิดปฏิกิริยาอะเซทิลเลชันในของเหลวไอออนิกต่อสมบัติทางความร้อนของเส้นใยไบสัปอะรด์สามารถศึกษาโดยใช้เทคนิค TGA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของเส้นใยเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของเส้นใยที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องซึ่งที่มีความไวสูง ดังแสดงผลในรูปที่ 7 การทดสอบอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 20-600 °C ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อนาทีภายใต้สภาวะที่มีไนโตรเจน พบว่าเส้นใยไบสัปอะรด์ที่ไม่ผ่านการดัดแปรเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างโมเลกุล (Decompose) ที่อุณหภูมิ 240 °C ในขณะที่เส้นใยไบสัปอะรด์ที่ผ่านการดัดแปร ณ สภาวะอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และที่ผ่านการดัดแปร ณ สภาวะอุณหภูมิ 100 °C อดซาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ควบคู่กับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NBS ที่ความเข้มข้นร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างโมเลกุลที่อุณหภูมิต่ำกว่าคือ 190 และ 210 °C ตามลำดับ แนวโน้มการลดลงของอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างโมเลกุลบ่งบอกถึงเสถียรภาพทางความร้อนของเส้นใยไบสัปอะรด์ที่ลดลงเมื่อผ่านการดัดแปร



รูปที่ 7 กราฟ TGA ของเส้นใยไบสัปอะรด์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร (—) เปรียบเทียบกับเส้นใยที่ผ่านการดัดแปร ณ สภาวะอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (---) และสภาวะอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ควบคู่กับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NBS ร้อยละ 6 (- - -)

3.3.3 โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

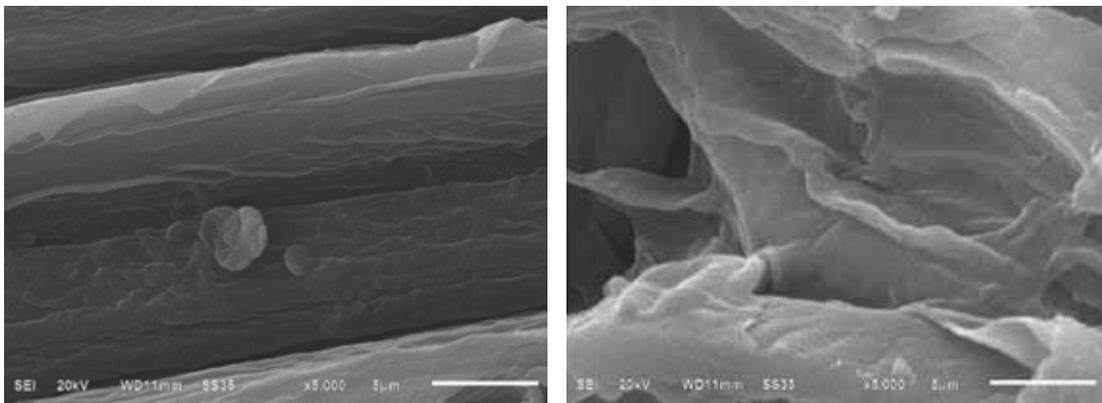
เทคนิค XRD ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเส้นใยไบโพลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการตัดแปรและผ่านการตัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยเทคนิคแอนไฮไดรต์ดังแสดงผลในรูปที่ 8 พบว่า XRD pattern ของเส้นใยไบโพลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการตัดแปรจะปรากฏ 2 พีกที่ชัดเจนอยู่ตำแหน่ง 2θ ที่ 15 และ 22 องศา ซึ่งเป็นลักษณะที่รูปแบบเฉพาะตัวสำหรับโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกของเซลลูโลส ส่วน XRD pattern ของเส้นใยไบโพลิเมอร์ที่ผ่านการตัดแปรจะปรากฏ 2 พีกเช่นเดียวกัน แต่ตำแหน่ง 2θ เปลี่ยนแปลงจากเดิมที่ 15 เป็น 17 องศา นอกจากนี้ความเข้มแสง (Lin (counts)) ของเส้นใยไบโพลิเมอร์ที่ผ่านการตัดแปรยังลดลงกว่าเส้นใยไบโพลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการตัดแปร แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสในเส้นใยไบโพลิเมอร์ภายหลังการตัดแปรในของเหลวไอออนิกยังคงอยู่แม้ว่าความเข้มแสงลดลงก็ตาม ซึ่งอธิบายได้ว่าเกิดจากการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของเส้นใยไบโพลิเมอร์ขณะละลายในของเหลวไอออนิก



รูปที่ 8 XRD pattern ของเส้นใยไบโพลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการตัดแปร (—) และที่ผ่านการตัดแปรในของเหลวไอออนิกด้วยเทคนิคแอนไฮไดรต์ (---)

3.3.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ลักษณะพื้นผิวของเส้นใยไบโพลิเมอร์ก่อนและภายหลังการตัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้เทคนิคแอนไฮไดรต์ด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า แสดงในรูปที่ 9 สังเกตได้ว่าเส้นใยไบโพลิเมอร์ก่อนทำการตัดแปรมีพื้นผิวเรียบเนียน แสดงให้เห็นว่าเส้นใยยังมีการรวมตัวกันเป็นแผ่นอยู่ มีริ้วของเส้นใยปรากฏบนผิว ภายหลังการตัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน ทำให้พื้นผิวเส้นใยไบโพลิเมอร์มีความขรุขระ หยาบ และเนื้อมึนฟูจนแยกเป็นชั้นมากขึ้น ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้น



รูปที่ 9 พื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเส้นใยไบโพลิเมอร์ก่อน (ซ้าย) และภายหลังการตัดแปร (ขวา)

4. สรุป (Conclusion)

การใช้ปฏิกิริยาอะเซทิเลชันในของเหลวไอออนิกด้วยซัคซินิกแอนไฮไดรด์ร่วมกับ NBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการดัดแปรเส้นใยใบสับปะรดเพื่อพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันนั้นเป็นวิธีที่สามารถเพิ่มสมบัติชอบน้ำมันของเส้นใยได้ สภาวะการทำปฏิกิริยาโดยใช้ NBS ปริมาณร้อยละ 6 ของซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นระยะเวลา 120 นาที ภายหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดให้แช่เส้นใยที่ดัดแปรแล้วในตัวกลางที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่ออีก 15 ชั่วโมง แล้วจึงล้างเส้นใยด้วยน้ำให้สะอาด ทำให้ได้วัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยใบสับปะรดที่มีค่าการดูดซับน้ำมันสูงสุดคือ 29.2 กรัม/กรัมต่อกรัมเส้นใยใบสับปะรด ซึ่งสมบัติดูดซับน้ำมันนี้เพิ่มขึ้นจากเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการดัดแปรประมาณ 2.6 เท่า จากการศึกษาคูณลักษณะเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการดัดแปรด้วยเทคนิค FT-IR, TGA, XRD และ SEM ข้อมูลที่ได้สนับสนุนว่าการดัดแปรเส้นใยใบสับปะรดด้วยวิธีนี้สามารถแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของเส้นใยด้วยหมู่ฟังก์ชันของซัคซินิกแอนไฮไดรด์ได้ ช่วยเพิ่มสมบัติชอบน้ำมัน ทำให้ความสามารถดูดซับน้ำมันเพิ่มขึ้น ข้อดีที่สำคัญของวัสดุดูดซับน้ำมันเส้นใยใบสับปะรดนี้คือ ภายหลังจากใช้งานสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ งานวิจัยที่จะศึกษาต่อยอดคือรูปแบบการบรรจุเส้นใยใบสับปะรดเพื่อเพิ่มความสะดวกในการนำไปใช้งาน โดยอาจเป็นลักษณะทุ่นดูดซับน้ำมัน (Boom) หรือใส่ในแคปซูลขนาดเล็ก เพื่อต่อยอดผลงานสู่เชิงพาณิชย์

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยเรื่อง “การเพิ่มมูลค่าวัสดุธรรมชาติโดยผลิตเป็นวัสดุดูดซับน้ำมันรั่วไหลด้วยกระบวนการดัดแปรในของเหลวไอออนิกโดยใช้ซัคซินิกแอนไฮไดรด์” โดยได้รับทุนวิจัยจากกรมวิทยาศาสตร์บริการ

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] น้ำมันรั่วไหล (Oil spill) [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 1 เมษายน 2559]. เข้าถึงจาก <http://www.mkh.in.th/index.php/2010-03-22-18-05-34/2011-08-24-04-53-01>
- [2] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กรมการค้าภายใน กระทรวงพาณิชย์. *ผลผลิตสับปะรด* [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 1 พฤษภาคม 2561]. เข้าถึงจาก: <http://www.oae.go.th>
- [3] *Pineapple composition* [online]. [viewed 9 August 2016]. Available from: <http://www.scialert.net/fulltext/?doi=jas.2014.1355.1358&org=11>
- [4] ปีย์วรา มีไชโย และศิริวดี สวรรณวงศ์. *การศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดน้ำมันโดยใช้วัสดุธรรมชาติเป็นตัวดูดซับ*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สถาบันราชภัฏสวนดุสิต. กรุงเทพฯ : สถาบัน, 2544.
- [5] ศิริพร พงศ์สันติสุข. *การกำจัดคราบน้ำมันในน้ำโดยใช้วัสดุธรรมชาติเป็นตัวดูดซับ*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยมหิดล. 2541.
- [6] บดีศรี มั่นเกษตรกิจ. *การใช้วัสดุดูดซับทางธรรมชาติในการกำจัดคราบน้ำมัน*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยมหิดล. 2547.
- [7] อรทัย วิเศษรัตน์ และคณะ. การดูดซับน้ำมันโดยใช้ชานอ้อยและชานอ้อยปรับสภาพ. (นิพนธ์ต้นฉบับ) *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม*. 2555, 31(4) กรกฎาคม-สิงหาคม, 354-361.
- [8] TELI, M. D. and S. P. VALIA. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency. *Carbohydrate Polymers*. 2013, 92, 328-333.
- [9] ASADPOUR, R., N. B. SAPARI, M. HASNAIN ISA, S. KAKOOEI and K. U. ORJI. Acetylation of corn silk and its application for oil sorption. *Fibers and Polymers*. 2015, 16(9), 1830-1835.
- [10] NWADIOGBU, J. O., V. I. E. AJIWE and P. A. C. OKOYE. Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Taibah University for Science*. 2016, 10, 56-63.
- [11] RICHARD, P., S. K. S. SWATLOSKI, J. D. HOLBREY and R. D. ROBIN. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, 124(18), 4974-4975.
- [12] YANG, M., X. ZHANG and G. CHENG. A two-stage pretreatment using dilute sodium hydroxide solution followed by an ionic liquid at low temperatures: toward construction of lignin-first biomass pretreatment. *Bioresource Technology Reports*. 2019, 7, article 100286.

- [13] ANNA, F. D., S. MARULLO, P. VITALE, C. RIZZO, P. L. MEO and R. NOTO. Ionic liquid binary mixtures: Promising reaction media for carbohydrate conversion into 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis A: General* . 2014, **482**, 287-293.
- [14] USMANI, Z., M. SHARMA, P. GUPTA, Y. KARPICHEV, N. GATHERGOOD, R. BHAT and V. K. GUPTA. Ionic liquid based pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresource Technology*. 2020, **304**, 123003.
- [15] KATINONKUL, W. and J. PHURIRAGPITIKHON. Pretreatment of corn husk and coconut husk using ionic liquid to enhance glucose recovery. *Bulletin of Applied Sciences*. 2013, **2(2)**, 26-34.
- [16] KATINONKUL, W., J. S. LEE, S. H. HA, and J. Y. PARK. Enhancement of enzymatic digestibility of oil palm empty fruit bunch by ionic-liquid pretreatment. *Energy*. 2012, **47**, 11-16.
- [17] SHANG, W. , Z. SHENG, Y. SHEN, B. AI, L. ZHENG, J. YANG and Z. XU. Study on oil absorbency of succinic anhydride modified banana cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*. 2016, **141**, 135-142.
- [18] LIU, C. F., A. P. ZHANG, W. Y. LI and R. C. SUN. *Chemical modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid with or without catalysts*. [online]. 2011. [viewed 1 April 2016]. Available from: www.intechopen.com
- [19] LIU, C. F., A. P. ZHANG, W. Y. LI, F. X. YUE and R. C. SUN. Succinoylation of cellulose catalyzed with iodine in ionic liquid. *Industrial Crops and Products* . 2010, **31**, 363-369.
- [20] MAIMAITI, H., K. ARKEN and M. WUMAIER. *Preparation and properties of cellulose-based oil absorbents*. *Materials Research Innovations*. 2015, **19(sup8)**: International Conference on Materials Research and Engineering (ICMRE 2015), S8-434-S8-439.
- [21] SOLIMAN, F. M., W. YANG, H. GUO, W. YAO, M. I. SHINGER, A. M. IDRIS, E. S. HASSAN and A. M. ALAMIN. Synthesis and characterization of an ionic liquid enhanced high oil absorption resin of P(BMI_m-MMA-BA) and its oil absorption performance. *Science Journal of Chemistry*. 2016, **4(5)**, 61-68.
- [22] STEPAN, A. M., A. W. T. KING, T. KAKKO, G. TORIZ, I. KILPELÄINEN and P. GATENHOLM. Fast and highly efficient acetylation of xylans in ionic liquid systems. *Cellulose*. 2013, **20**, 2813–2824.
- [23] ABBOTT, A. P., T. J. BELL, S. HANDA and B. STODDART. O-Acetylation of cellulose and monosaccharides using a zinc based ionic liquid. *Green Chemistry*. 2005, **7(10)**, 705–707.
- [24] ISIK, M., H. SARDON and D. MECERREYES. Ionic liquids and cellulose: dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. *International Journal of Molecular Science*. 2014, **15**, 11922-11940.