

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลสจาก ชานอ้อย

Thermal and functional group characterization of cellulose from sugarcane bagasse

3

กิตติยา ปลื้มใจ¹, กรองทิพย์ เต็มเกาะ¹, เอกรัฐ มีชูวาศ¹, วิษณุ เพชรภา²
Kittiya Plermjai¹, Krongtip Termkoa¹, Ekarat Meechowas¹, Wisanu Pecharapa²

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลส โดยงานวิจัยนี้เลือกวิธีการสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อยโดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical treatment) โดยการใช้กรดซัลฟิวริกแบบเจือจางและต่างคือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเซลลูโลสที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) พบว่าเซลลูโลสที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี องค์ประกอบทางเคมีของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้ถูกกำจัดออกไป วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซลลูโลสด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบ cellulose I_β และพบว่าค่าดัชนีผลึกของเซลลูโลสหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี มีค่าเท่ากับ 72 % และวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) พบว่าผลึกไมโครเซลลูโลสมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าเส้นใยไมโครเซลลูโลส

Abstract

This research has focused on the characterization of cellulose from sugarcane bagasse by thermal and functional group analysis. Cellulose was extracted from sugarcane bagasse using chemical treatment with sulfuric acid, sodium hydroxide and hydrogen peroxide. Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) analysis showing the evidence of hemicellulose and lignin removed from sugarcane bagasse after chemical treatment investigated chemical functional groups of the prepared cellulose. Crystalline structures of cellulose were characterized using X-ray diffraction (XRD). XRD results showed that the obtained product was in a form of cellulose I_β structure, it is found that the treated cellulose by chemical treatment had a higher crystallinity than untreated cellulose. Thermal analysis was studied by Differential Scanning Calorimeter (DSC) which found that the microcrystalline cellulose had a higher thermal degradation than microfibrils cellulose.

คำสำคัญ: ชานอ้อย เซลลูโลส การปรับสภาพทางเคมี

Keywords: Sugarcane bagasse, Cellulose, Chemical treatment

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

²วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

^{*}e-mail address: kittiya@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

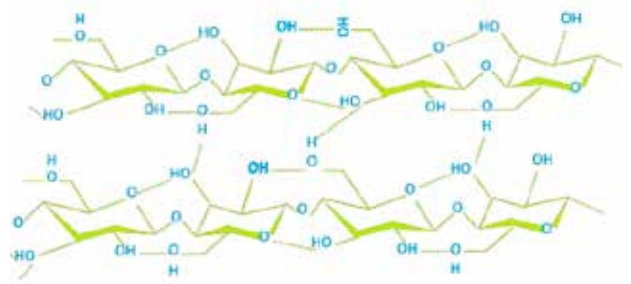
ประเทศไทยเป็นประเทศด้านเกษตรกรรมและเป็นเศรษฐกิจหลักของประเทศ พืชเศรษฐกิจของไทยมีหลากหลายชนิด เช่น ข้าว มันสำปะหลัง อ้อย ยางพารา ปาล์ม ซึ่งอ้อยเป็นพืชท้องถิ่นที่ปลูกเกือบทั่วทุกภูมิภาค โดยเฉพาะในประเทศไทยนั้น “อ้อย” เป็นพืชเศรษฐกิจที่พบในอุตสาหกรรมการผลิตน้ำตาล ซึ่งจะเหลือวัสดุเหลือทิ้งที่เป็นกากใยที่เรียกว่า “ชานอ้อย” ชานอ้อยเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรหรือวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ที่ประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ชานอ้อยมีความเป็นเส้นใยที่สูง โดยพบเซลลูโลสร้อยละ 40-60 เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 20-30 และลิกนินร้อยละ 15-30 [1] จะเห็นว่าในชานอ้อยนั้นมีปริมาณเซลลูโลสค่อนข้างสูง จึงนิยมนำชานอ้อยมาแปรรูปอาหาร อาทิเช่น นิยมนำชานอ้อยมาสกัดเซลลูโลส เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อมในการเผาไร่อ้อยและเพื่อเพิ่มมูลค่าของเสียทางการเกษตร



รูปที่ 1 ภาพถ่ายต้นอ้อย [2] (a) และภาพชานอ้อยที่ผ่านการอบแห้ง (b)

เซลลูโลส มีสูตรทางเคมีคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่ง เป็นส่วนประกอบหลักของผนังเซลล์พืช พบได้ทั่วไปในธรรมชาติ เช่น ฝ้าย ปอ ป่าน ไม้ ชานอ้อย ฝ้าย ผักตบชวา และฟางข้าว เป็นต้น เซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุลที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาวของกลูโคส เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบตา-ไกลโคซิดิก ที่ตำแหน่งที่ 1 และ 4 ของคาร์บอนอะตอม (β -1,4- glycosidic

linkage) ดังแสดงในรูปที่ 2 เซลลูโลสเป็นสารอินทรีย์ เป็นวัสดุชีวภาพที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีความยืดหยุ่น น้ำหนักเบา อีกทั้งโครงสร้างของเซลลูโลสยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่เชื่อมต่อกันระหว่างภายในและภายนอกโมเลกุลจึงทำให้เซลลูโลสมีความแข็งแรง นิยมนำเซลลูโลสมาใช้ประโยชน์ในหลายด้าน อาทิเช่น แผ่นฟิล์มโปร่งแสงสำหรับหน้าจอลiquid crystal display วัสดุคอมโพสิตในอุตสาหกรรมยานยนต์ ตัวกรองสำหรับเครื่องปรับอากาศ บรรจุภัณฑ์อาหาร และเครื่องสำอาง [3] ภาคเกษตรกรรมใช้เป็นวัตถุคลุมหน้าดินเพื่อรักษาความชื้นของดินและป้องกันวัชพืช ใช้เป็นวัสดุผสมระหว่างเซลลูโลสและเมดิคัลพลาสติกเพื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มโปร่งแสงสำหรับโรงเรือนเกษตร หรือด้านอุตสาหกรรมใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเยื่อกระดาษ เป็นต้น



รูปที่ 2 โครงสร้างเคมีของเซลลูโลส

กระบวนการปรับปรุงสภาพของวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส แบ่งได้เป็น 4 วิธี ดังนี้ การปรับปรุงสภาพทางกายภาพ การปรับปรุงสภาพทางกายภาพร่วมกับเคมี การปรับปรุงสภาพทางเคมี และการปรับปรุงสภาพทางชีวภาพ ในงานวิจัยนี้เลือกการปรับปรุงสภาพของวัสดุลิกโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี และโดยทั่วไปแล้วการสกัดเซลลูโลสจากพืชด้วยกระบวนการทางเคมียังแบ่งย่อยได้อีก 3 วิธีคือ การปรับปรุงสภาพด้วยไอโซน การทำปฏิกิริยาด้วยการใช้ด่าง และการทำปฏิกิริยาด้วยการใช้กรด [4-6] ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้การปรับปรุงสภาพด้วยกรดอ่อนร่วมกับด่าง เนื่องจากการใช้กรดแบบเจือจางในขั้นตอนจะเพิ่มการย่อยเซลลูโลส [7] จากนั้นทำการสกัดสารมีสีออกจากชานอ้อย เรียกว่า “Dewaxing” ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นการทำงานจัด กรอบไซ สารมีสี เพกติน กรอบมัน ออกจากชานอ้อย และสู่การฟอกสีที่เรียกว่า “Bleaching” โดยอาศัยปฏิกิริยา Oxidation ในการฟอกเพื่อกำจัดสารจำพวกลิกนินและเฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญในพืชที่มีผลต่อการขัดขวางกระบวนการแยกเซลลูโลสและย่อยขนาดเซลลูโลส [8] และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเซลลูโลสที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันแต่ละหมู่มีการสั่นที่มีความถี่ต่างกันเมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างได้รับการกระตุ้นจะแสดงรูปแบบลักษณะการสั่นแสดงออกมาในรูปของสเปกตรัมการดูดกลืน

รังสีอินฟราเรด หรือที่เรียกว่า FTIR สเปกตรัม ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้นิยมใช้การเปรียบเทียบระหว่างวัสดุที่ทราบชนิดกับวัสดุที่ต้องการทราบชนิด และศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) โดยดูการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิถูกเปลี่ยนแปลงไป เพื่อการประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ อย่างเหมาะสม

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 วัสดุและอุปกรณ์

ในการทดลองนี้ใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจากชานอ้อยจากจังหวัดสิงห์บุรี สารละลายกรดซัลฟิวริก ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 ยี่ห้อ Carlo Erba Reagents สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความบริสุทธิ์ร้อยละ 30 ยี่ห้อ Carlo Erba Reagents โซเดียมไฮดรอกไซด์ชนิดเม็ด ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ยี่ห้อ Carlo Erba Reagents

2.2 วิธีการสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อย

ในงานวิจัยนี้เลือกวิธีสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อยโดยการปรับสภาพเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical treatment) โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ [9] โดยมีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 3 และรายละเอียด ดังนี้ เตรียมตัวอย่างและทำความสะอาดชานอ้อยโดยเริ่มจากการล้างชานอ้อยให้สะอาด ตากแห้งอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นออก และบดให้เป็นผง เพื่อเตรียมสู่ขั้นตอนกระบวนการสกัดเซลลูโลส โดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมีโดยใช้กรดอ่อนและด่างเพื่อทำลายโครงสร้างในส่วนของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสให้หลุดออกไป โดยเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 5% ละลายในน้ำไร้ประจุ ปรับปริมาตรให้ได้ 200 มิลลิลิตร จากนั้นชั่งชานอ้อยบดแห้ง 20 กรัม ผสมลงในสารละลายที่เตรียมไว้ ต้มด้วยเครื่องกวนที่ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปล้างออกด้วยน้ำไร้ประจุ แล้วปรับ pH เท่ากับ 5 แล้วกรองออก ขั้นตอนนี้เราเรียกว่า “Dewaxing” เป็นการกำจัดสารมีสีและสารลิกนินออกขั้นต้น หลังจากนั้นสู่ขั้นตอนการกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสด้วย 4%NaOH ผสมกับ 24% H_2O_2 ในปริมาตร 200 มิลลิลิตร โดยการเติมสารละลายลงไป ในระยะเวลา 2 ชั่วโมงขึ้นไป จนสังเกตเห็นสีของชานอ้อยเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อนค่อนข้างขาว ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้การหมุนเหวี่ยงอย่างต่อเนื่องความเร็ว 500 รอบต่อนาที จากนั้นนำไปล้างออกด้วยน้ำไร้ประจุ เซลลูโลสจะกลายเป็นสีขาว นำเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากการกรองมาล้างด้วยน้ำไร้ประจุ กระทั่ง pH ของน้ำมีค่าเท่ากับ 5 และกรองสารตัวอย่าง นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นเพื่อเตรียมวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก และสมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค FTIR XRD และ DSC ตามลำดับ ลักษณะตัวอย่างของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 3 แสดงขั้นตอนการสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อย



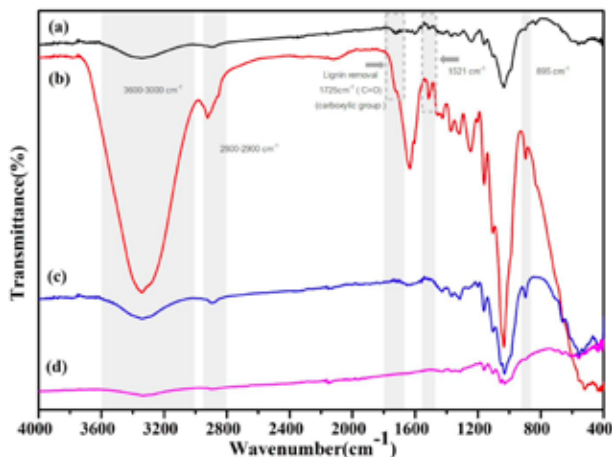
รูปที่ 4 ลักษณะของชานอ้อยบดก่อนการปรับสภาพ (a) ชานอ้อยหลังทำการปรับสภาพกระบวนการทางเคมี (b) ชานอ้อยหลังทำการปรับสภาพกระบวนการทางเคมีที่นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (c) เซลลูโลสทางการค้า (Microcrystalline cellulose) (d)

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

เมื่อนำตัวชานอ้อยที่ทำความสะอาดเป็นผงละเอียด และชานอ้อยที่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีทางเคมี มาวิเคราะห์สมบัติของชานอ้อยก่อนและหลังการปรับสภาพ ได้ผลดังนี้

3.1 ผลการวิเคราะห์พันธะของการสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อยด้วยกระบวนการปรับสภาพทางเคมี ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy

วิเคราะห์สมบัติทางเคมีของสารตัวอย่างในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} โดยเมื่อนำตัวอย่างของชานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพทางเคมี และชานอ้อยหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพทางเคมีมาวิเคราะห์พันธะและโครงสร้างโมเลกุลด้วยสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด แสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของตัวอย่างระหว่างกระบวนการสกัดเซลลูโลส ประกอบไปด้วยขั้นตอนดังนี้ (a) ขานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพ และ (b) ขานอ้อยหลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพขั้น Dewaxing ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกแบบเจือจาง (c) ขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพขั้น Bleaching ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (d) ผลึกเซลลูโลสในระดับไมโครคริสตัล (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า

พบว่าสัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $3,300\text{ cm}^{-1}$ ถึง $3,600\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ซึ่งเป็นพันธะเคมีของเซลลูโลสหรือน้ำ สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $2,800\text{--}2,900\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-H ของเซลลูโลสในโหมด stretching สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,725\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C=O ในโหมด stretching ซึ่งพันธะ C=O พบในโมเลกุลของสารลิกนินที่ตัวอย่าง (a) และ (b) ซึ่งเป็นขานอ้อยก่อนทำการปรับสภาพ และขานอ้อยที่ถูกทำปฏิกิริยากับกรดอ่อน ส่วนที่ตัวอย่าง (c) และ (d) ไม่พบสัญญาณดังกล่าว ซึ่งเป็นการยืนยันว่าตัวอย่างหลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีผลต่อการตัดสายพันธะ C=O ของกลุ่ม carboxylic ในสารลิกนิน [10] สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,647\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ซึ่งสอดคล้องกับการดูดกลืนพลังงานของพันธะของน้ำในเซลลูโลสซึ่งพบในทั้งสามตัวอย่างแต่ในสารตัวอย่าง (d) มีสัญญาณเพียงเล็กน้อย เนื่องจากเป็นผลึกไมโครเซลลูโลสทางการค้า สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,521\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-C ในโหมด stretching ซึ่งเป็นลักษณะของวงอะโรมาติกของลิกนินซึ่งไม่พบที่ตัวอย่าง (c) และ (d) ซึ่งเป็นการยืนยันอีกเช่นกันว่าไม่พบสารลิกนินหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการเคมี สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,360\text{--}1,375\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นในโหมด bending ของพันธะ CH_2 ซึ่งเป็นลักษณะของพอลิแซ็กคาไรด์ประเภทเซลลูโลสและพบในทุกตัวอย่าง สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $1,325\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ที่

มีรูปแบบ rocking ของพันธะ CH_2 ซึ่งเป็นลักษณะของเซลลูโลสและพบในทุกตัวอย่าง เช่นกัน สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ 1240 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C=O ซึ่งเป็นลักษณะของลิกนินโดยไม่พบในตัวอย่างหลังการปรับสภาพ สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ 895 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด deformation ของพันธะ glycosidic ที่ตำแหน่ง $\beta\text{-}1,4$ เป็นลักษณะของเซลลูโลสที่พบในทุกสารตัวอย่าง สัญญาณที่เลขนคลื่นประมาณ $828\text{--}832\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending (Out of plane) ของพันธะ C-H เป็นลักษณะของลิกนิน ซึ่งไม่พบในตัวอย่างหลังผ่านการปรับสภาพ จากผลนี้เป็นการยืนยันว่าลิกนินถูกกำจัดออกไป [11-12]

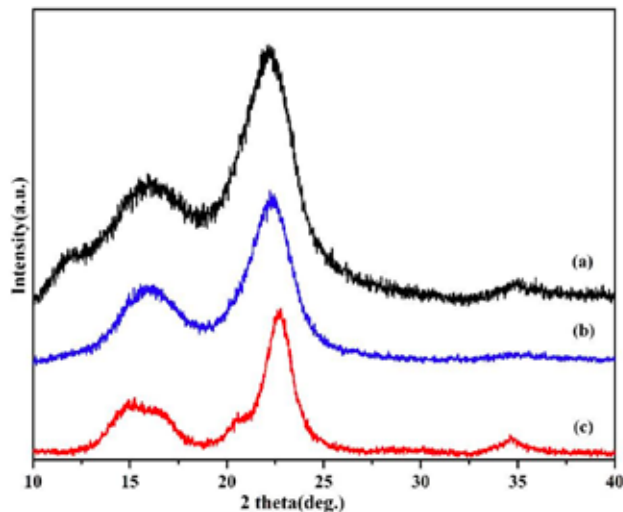
จากผล FTIR ทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างซึ่งยืนยันได้ว่า ตัวอย่าง (a) และ (b) มีลิกนินและเฮมิเซลลูโลสอยู่ แต่หลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้น ไม่พบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C=O ของลิกนิน ซึ่งยืนยันได้ว่าลิกนินได้หายไป และยังพบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ O-H และ C-H ในเซลลูโลสแสดงว่าในสารตัวอย่างมีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบทั้งนี้ เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่หมู่เอสเทอร์ในโมเลกุลของลิกนิน ทำให้โครงสร้างมีขนาดเล็กลงและหมู่ฟังก์ชันเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิลซึ่งละลายน้ำได้และเข้าทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่หมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส ทำให้เฮมิเซลลูโลสแตกออกและเกิดการแยกของเส้นใยเซลลูโลส ทำให้ได้เพียงเซลลูโลสออกมา [13] และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สลายตัวเป็นอนุมูลอิสระ จึงเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลเซลลูโลส เกิดการทำลายพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลของเส้นใยเซลลูโลส จึงทำให้สามารถสกัดเซลลูโลสออกมาได้ [14]

3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เนื่องจากเซลลูโลสมีโครงสร้างทั้งส่วนที่เป็นระเบียบ เรียกว่าผลึกและส่วนที่ไม่เป็นระเบียบ เรียกว่าอสัณฐาน และเซลลูโลสที่สกัดมาจากพืชเป็นเซลลูโลสชนิด I_β (Cellulose I_β) ซึ่งตำแหน่งการเลี้ยวเบนที่แสดงความเป็นผลึกของ (Cellulose I_β) แสดงดังรูปที่ 6 โดยพบว่าที่การเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ที่ 16.5° , 22.5° และ 34.5° ซึ่งตรงกับระนาบผลึกที่ (110) (200) และ (004) ส่วนพีคที่แสดงถึงส่วนที่เป็นอสัณฐานจะเกิดการเลี้ยวเบนที่มุม 2° ที่ 18° ซึ่งพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในลักษณะนี้ ในทุกตัวอย่าง และจากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (b) กับ ตัวอย่าง (c) พบว่าตำแหน่งพีคที่แสดงความเป็นผลึกของเซลลูโลสมีค่าแคบลงเนื่องจากเป็นเซลลูโลสหลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นสามารถ

กำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสซึ่งเป็นวัฏภาคอันตรายออกไปได้ จึงทำให้มีวัฏภาคเซลลูโลสซึ่งเป็นผลึกที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่อง FTIR ที่เป็นการยืนยันว่าลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกไปได้ [15-16] และเมื่อนำผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้ไปคำนวณเพื่อหาค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index; Crl) [17-18] โดยคำนวณได้จากสูตร สมการที่ 1

$$\text{Crystallinity index (\%)} = \frac{I_{(200)} - I_{\text{am}}}{I_{(200)}} \times 100 \% \quad (1)$$



รูปที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (a) วัสดุเริ่มต้นชานอ้อยก่อนทำการปรับปรุงสภาพ (b) ชานอ้อยหลังผ่านการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการเคมี และ (c) ผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า

โดยที่ $I_{(200)}$ คือค่าความเข้มสูงสุดที่ระนาบ 200 ซึ่งแสดงถึงส่วนที่เป็นผลึก และ I_{am} คือ ค่าความเข้มของส่วนที่เป็นอสัณฐาน ที่มุมของการเลี้ยวเบนที่ 18° ซึ่งค่าดัชนีผลึกของตัวอย่าง (a) (b) และ (c) แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index ; Crl) ของชานอ้อยก่อนและหลังการปรับปรุงสภาพ และเซลลูโลสทางการค้า (Microcrystalline cellulose)

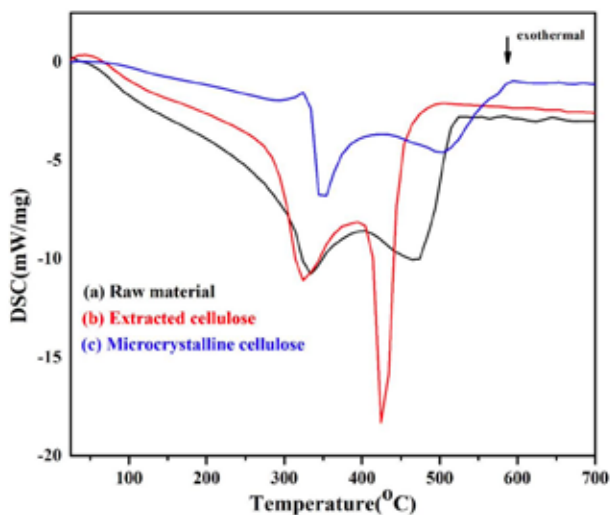
ตัวอย่าง	Crystallinity index (%)
(a) ชานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับปรุงสภาพ	58
(b) ชานอ้อยหลังผ่านการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการเคมี	72
(c) เซลลูโลสทางการค้า (Microcrystalline cellulose)	90

จากผลการคำนวณหาค่าดัชนีผลึกพบว่า ตัวอย่าง (c) ที่เป็นเซลลูโลสทางการค้านั้นมีค่าดัชนีผลึกสูงที่สุด เนื่องจากตัวอย่งนั้นเป็นผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน คือมีแต่ส่วนที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบจึงทำให้มีค่าความเป็นผลึกสูงที่สุด ส่วนตัวอย่าง (a) และ (b) นั้น คือชานอ้อยก่อนและหลังการปรับปรุงสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากผลการคำนวณพบว่า ค่าดัชนีผลึกที่สูงขึ้นหลังผ่านกระบวนการปรับปรุงสภาพ แสดงให้เห็นว่ามีสัดส่วนเซลลูโลสที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ทำลายการเชื่อมต่อกันของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลส [19] จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ากระบวนการปรับปรุงสภาพทางเคมีสามารถกำจัดส่วนที่ไม่ใช่เซลลูโลสซึ่งมีลักษณะเป็นอสัณฐานออกไปได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Patchiya Phanthong และคณะ [20] ที่พบว่าแนวโน้มของดัชนีผลึกเพิ่มขึ้นหลังจากทำการปรับปรุงสภาพชานอ้อยด้วยเช่นกัน

3.3 สมบัติทางความร้อน

เมื่อนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แสดงดังรูปที่ 7 พบว่ามีการสลายตัวที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ โดยในช่วงอุณหภูมิประมาณ 25-100 องศาเซลเซียสเกิดจากการระเหยของน้ำและความชื้นในสารตัวอย่าง โดยเฉพาะตัวอย่าง (a) และ (b) ที่เป็นของชานอ้อยก่อนการปรับปรุงสภาพ และชานอ้อยหลังการปรับปรุงสภาพตามลำดับ ช่วงอุณหภูมิประมาณ 250-370 องศาเซลเซียสเกิดการสลายตัวของเซลลูโลส ลิกนิน และเฮมิเซลลูโลส โดยจะเห็นได้ชัดว่าในตัวอย่าง (c) ซึ่งเป็นผลึกไมโครเซลลูโลสมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดที่ประมาณ 347°C เนื่องจากโครงสร้างมีแต่ส่วนที่เป็นสัณฐาน มีความเป็นผลึกซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ซึ่งโครงสร้างที่เป็นผลึกทำให้มีความเป็นระเบียบและมีความ

แข็งแรงค่อนข้างสูงจึงทำให้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า [21-23]



รูปที่ 7 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC (a) วัสดุเริ่มต้นขาน้อยก่อนทำการปรับปรุงสภาพ (b) ขาน้อยหลังจากการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการเคมี และ (c) ผลึกเซลลูโลสในระดับไมโครคริสตัล (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า

จะเห็นว่าขาน้อยก่อนการปรับปรุงสภาพมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าขาน้อยที่ปรับปรุงสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยมีอุณหภูมิการสลายตัวที่ 332 องศาเซลเซียส และ 324 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แต่ลักษณะพีคของขาน้อยหลังการปรับปรุงสภาพมีลักษณะที่แคบลงเมื่อเปรียบเทียบกับขาน้อยก่อนการปรับปรุงสภาพ เนื่องจากมีองค์ประกอบของเซลลูโลสที่เพิ่มขึ้นทำให้มีความเป็นผลึกที่ค่อนข้างมากแต่ยังไม่เท่ากับสารตัวอย่าง (c) ที่เป็นผลึกไมโครเซลลูโลสที่มีลักษณะพีคที่แคบที่สุดและสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูงสุด ถึง 347 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่าลักษณะทางโครงสร้างของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติทางความร้อนของเซลลูโลส

4. สรุป (Conclusion)

งานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดเซลลูโลสจากขาน้อยโดยการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการเคมีด้วยการดองร่วมกับด่าง จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเซลลูโลสยืนยันได้ว่าหลังจากผ่านกระบวนการปรับปรุงสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ไม่พบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C=O ของลิกนิน ซึ่งยืนยันได้ว่าลิกนินได้หายไป และยังพบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ O-H และ C-H ในเซลลูโลสแสดงว่าในสารตัวอย่างมีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบ โครงสร้างผลึกของเซลลูโลสเป็นเซลลูโลสชนิด β โดยพบว่าเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงสภาพมีค่าดัชนีผลึกที่สูงขึ้น

และเซลลูโลสที่มีโครงสร้างเป็นผลึกไมโครเซลลูโลสมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี โดยผลึกไมโครเซลลูโลสมีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่าเส้นใยเซลลูโลสที่อุณหภูมิ 347 องศาเซลเซียส และ 324 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยเซลลูโลสหลังการปรับปรุงสภาพมีอุณหภูมิการสลายตัวที่น้อยกว่าก่อนการปรับปรุงสภาพที่ 8 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าโครงสร้างของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติทางความร้อน จึงเป็นปัจจัยที่เสริมการเลือกเซลลูโลสเพื่อไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้การสนับสนุนกิจกรรมวิจัยนี้ และวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] AZIS, A.A., M. RUSIN and MOKHTAR. Preparation of cellulose from oil palm empty fruit bunches via ethanol digestion: effect of acid and alkali catalysts. *Journal of Oil Palm Research*. 2002, **14**, 9-14.
- [2] KUMAR, SAMPATH. *Industrial waste water for sugar cane industry* [online]. [viewed 28 February 2020]. Available from : <https://pt.slideshare.net/sampathcivil/industrail-waste-water-for-sugar-cane-industry>
- [3] NIPPON PAPER GROUP. *Cellulose nanofiber manufacturing technology and application development* [online]. [viewed 28 February 2020]. Available from: <http://www.nipponpapergroup.com/english/research/organize/cnf.html>
- [4] MUSTAFA BALAT. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energy Conversion and Management*. 2011, **52**, 858-875.
- [5] CHEN BOYUAN, CHEN SHIAUWEI and WANG HANTSUNGCHEN. Use of different alkaline pretreatments and enzyme models to improve low-cost cellulosic biomass conversion. *Biomass and Bioenergy*. 2012, **39**, 182-191.
- [6] นันทิกา คล้ายชม, เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ และอนุสิษฐ์ ธนะพิมพ์เมธา. การผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากขางช้างฟางหวาน โดยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด. *วิศวกรรมสาร มก.* 2554, **24**, 91-102.
- [7] MCMILLAN, J.D.. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: HIMMEL, M.E., J.O. BAKER and R.P. OVEREND (Eds.). *Enzymatic Conversion of Biomass*

- for *Fuels Production*. Washington, DC : American Chemical Society. 1994, pp. 292–324.
- [8] SUN, YE and JIAYANG CHENG. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 2002, **83**, 1–11.
- [9] PLERMJAI, K., K. BOONYARATTANAKALIN, W. MEKPRASART, S. MEKPRASART, W. PHOOHINKONG and W. PECHARAPA. Extraction and characterization of nanocellulose from sugarcane bagasse by ballmilling- assisted acid hydrolysis. *AIP Conf. Proc.* 2010. [online]. 020005-1 - 020005-7 (2018). Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5053181>
- [10] OUYANG, XIANHONG, WENYA WANG, QIPENG YUAN, SHUANGXI LI, QIUXIANG ZHANG and PENGXIANG ZHAOC. Improvement of lignin yield and purity from corncob in the presence of steam explosion and liquid hot pressured alcohol. *RSC Advances*. 2015, **5**, 61650-61656.
- [11] ALEMDAR, AYSE and MOHINI SAIN. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technol.* 2008, **99**, 1664–1671.
- [12] WADA, MASAHISA, JUNJI SUGIYAMA and TAKESHI OKANO. Native celluloses on the basis of two crystalline phase (I_{β}/I_{β}) system. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, **49**, 1491-1496.
- [13] John, MJ. and RD. Anandjiwala. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fibre-reinforced composites. *Polymer Composites*. 2008, **29**, 187–207.
- [14] SREEKALA, M. S., SEENA JOSEPH, M. G. KUMARAN and MAYA JACOB JOHN. Oil palm fibers reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibers surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*. 2000, **7**, 295–329.
- [15] BONDESON, D., A. MATHEW and K. OKSMAN. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*. 2006, **13**, 171–180.
- [16] KUMAR, A., Y.S. NEGI, V. CHOUDHARY and N.K. BHARDWAJ. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agrowaste. *Materials Chemistry and Physics*. 2014, **2**, 1–8.
- [17] SHEL TAMI , RASHA M., IBRAHIM ABDULLAHA, ISHAK AHMADA, ALAIN DUFRESNE and HANIEH KARGARZADEH. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*. 2012, **88**, 772–779.
- [18] NURAIN JOHAR, ISHAK AHMAD and ALAIN DUFRESNE. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*. 2012, **37**, 93–99.
- [19] HOWARD, SIÂN T. and OLIVIER LAMARCHE. Description of covalent bond orders using the charge density topology. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2003, **16**, 603–607.
- [20] MD. SAKINUL ISLAM, NHOL KAO, SATI N. BHATTACHARYA, RAHUL GUPTA and PRADIPTO K. BHATTACHARJEE. Effect of low pressure alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017, **80**, 820–834.
- [21] SIWEI HUANG, LING ZHOU , MEI-CHUN LI, QINGLIN WU and DINGGUO ZHOU. Cellulose nanocrystals (CNCs) from corn stalk: activation energy analysis. *Materials*. 2017, **10**, 1-13.
- [22] TONOLI, G.H., E.M. TEIXEIRA, A.C. CORREA, J.M. MARCONCINI, L.A. CAIXETA, M.A. PEREIRA-DA-SILVA and L.H. MATTOSO. Cellulose micro/nanofibres from eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydr. Polym.* 2012, **89**, 80–88.
- [23] JUAN I., VERA A. MORAN, VIVIANA P. ALVAREZ. ANALIA VAZQUEZ CYRAS. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*. 2008, **15**, 149-159.