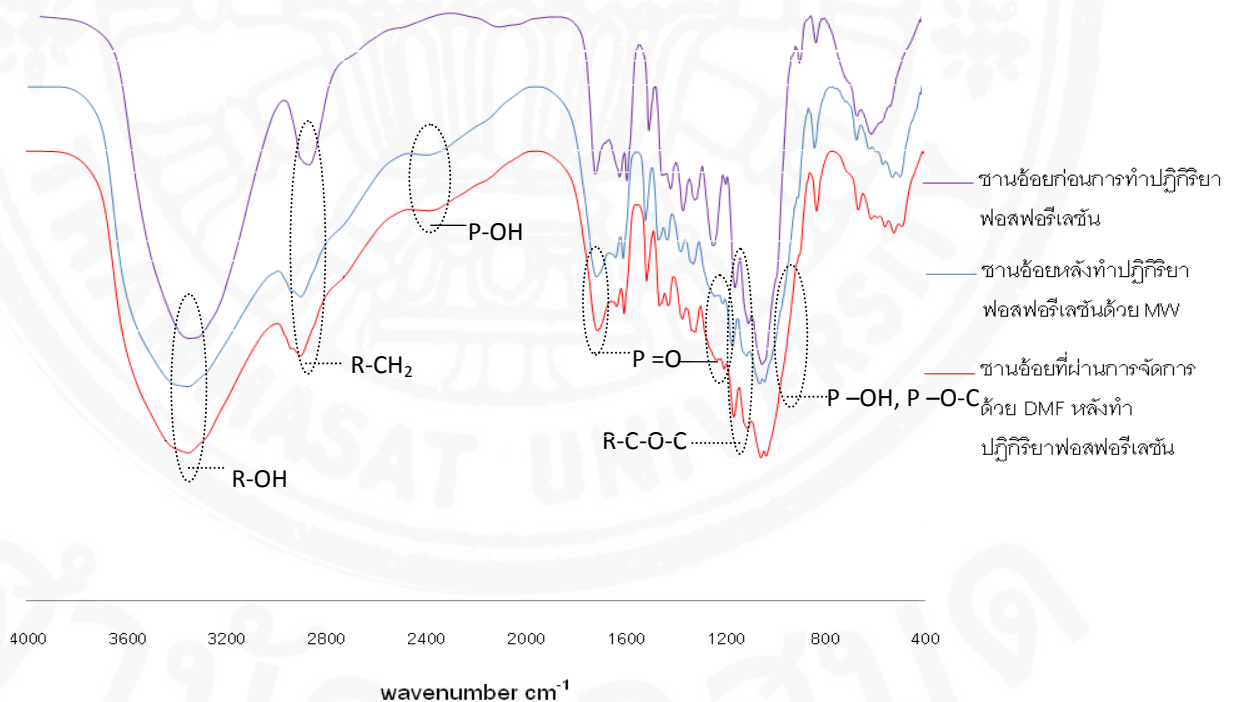


บทที่ 4

ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของขาน้อยด้วยสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสี IR

ขาน้อยที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีทางเคมีก่อนการทำปฏิกิริยา ขาน้อยที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีทางเคมีหลังการทำปฏิกิริยา และขาน้อยที่จัดการด้วยสารละลายไดเมทิลฟอร์มาร์ไมด์หลังการทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันโดยใช้ไมโครเวฟ ตัวอย่างเหล่านี้ได้ถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสี IR และทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมการผ่านรังสีดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1

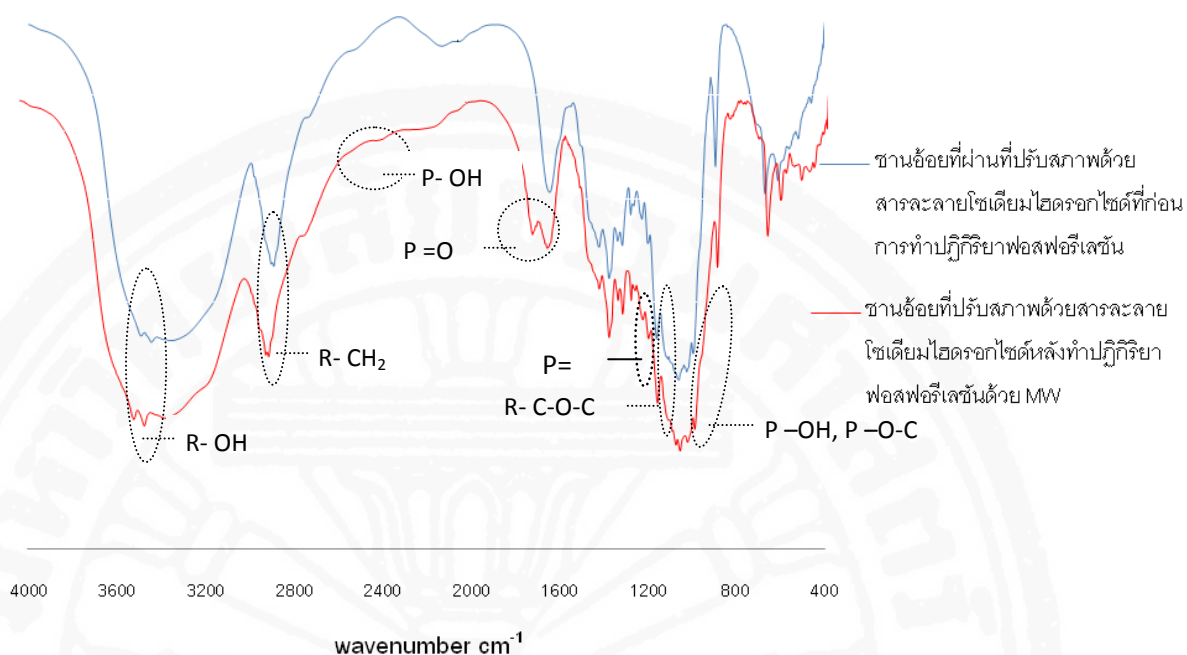
สเปกตรัมการผ่านรังสี IR ของขาน้อยก่อนการทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันด้วย MW, ขาน้อยหลังทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันด้วย MW และขาน้อยที่ผ่านการจัดการด้วย DMF หลังทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันด้วย MW

แสดงให้เห็นว่า ก่อนการทำปฏิกิริยาซานอ้อยจะมีการดูดกลืนขนาดใหญ่บริเวณ 3390 cm^{-1} อันเนื่องมาจากการสั่นของหมู่ OH และการดูดกลืนขนาดกลางบริเวณ 2900 cm^{-1} อันเนื่องมาจากหมู่ CH_2 , และการดูดกลืนที่บริเวณ 1164 cm^{-1} และ 1110 cm^{-1} อันเนื่องมาจาก C-O-C ของหน่วยกลูโคซิติกหรือพันธะ β -(1 \rightarrow 4)-กลูโคซิติก การดูดกลืนเหล่านี้ แสดงถึงองค์ประกอบเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในซานอ้อย นอกจากนี้ยังมีการดูดกลืนที่บริเวณ 1515 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ใช้ตรวจหาหน่วยอะโรมาติกซึ่งมาจากการสั่นของหมู่อะโรมาติกในโครงสร้างลิกนิน (lignin) ซึ่งเป็นองค์ประกอบส่วนน้อยในซานอ้อย

ในสเปกตรัมของซานอ้อยหลังทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันพบว่าการเปลี่ยนแปลงดังนี้คือ มีการดูดกลืนขนาดเล็กเพิ่มขึ้นที่บริเวณ 2400 cm^{-1} และเกิดไหล่ของการดูดกลืนที่ 2700 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ P-OH มียอดของการดูดกลืนเกิดขึ้นใหม่ที่บริเวณ 1710 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ P=O, บริเวณประมาณ $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ เกิดไหล่ของการดูดกลืนซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ P=O ของฟอสเฟตเอสเทอร์ และที่บริเวณประมาณ $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ เกิดไหล่ของการดูดกลืนซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ P-OH และ พันธะ P-O-C

ส่วนสเปกตรัมของซานอ้อยที่ผ่านการจัดการด้วย DMF หลังทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันนั้น มีลักษณะเช่นเดียวกับสเปกตรัมของซานอ้อยหลังทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชัน จึงกล่าวได้ว่า DMF ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างระดับโมเลกุลของซานอ้อยแต่อย่างใด

ชำนาญกานท์หอสมุด



ภาพที่ 4.2

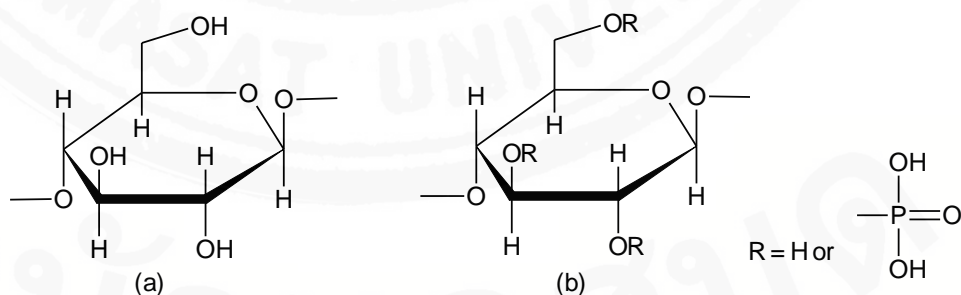
สเปกตรัมการผ่านรังสี IR ของขาน้อยที่ผ่านที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์
 ที่ก่อนการทำปฏิกิริยาและขาน้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์
 หลังทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันด้วย MW

แสดงให้เห็นว่า ก่อนการทำปฏิกิริยาขาน้อยจะมีการดูดกลืนขนาดใหญ่บริเวณ 3350-3500 cm^{-1} อันเนื่องมาจากการสั่นของหมู่ OH และการดูดกลืนขนาดกลางบริเวณ 2900-2890 cm^{-1} อันเนื่องมาจากหมู่ CH₂, และการดูดกลืนที่บริเวณ 1160 cm^{-1} และ 1110 cm^{-1} อันเนื่องมาจาก C-O-C ของหน่วยกลูโคซิดิกหรือพันธะ β -(1 \rightarrow 4)-กลูโคซิดิก การดูดกลืนเหล่านี้แสดงถึงองค์ประกอบเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในขาน้อย นอกจากนี้การดูดกลืนที่บริเวณ 1515 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของโครงสร้างลิกนินนั้นหายไป เนื่องจากการจัดการด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกจากขาน้อย ดังนั้นจึงมีเพียงเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลักของขาน้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ในสเปกตรัมของขาน้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันพบว่าการเปลี่ยนแปลงดังนี่คือ มีการดูดกลืนขนาดเล็กเพิ่มขึ้นที่บริเวณ 2400 cm^{-1} และเกิดไหล่ของการดูดกลืนที่ 2700 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ P-OH มียอดของการดูดกลืนเกิดขึ้นใหม่ที่บริเวณ 1717 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ P=O, บริเวณ

ประมาณ 1202 cm^{-1} เกิดการดูดกลืนซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ P=O ของฟอสเฟตเอสเตอ์ และที่บริเวณประมาณ $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ เกิดโหล่ของการดูดกลืนซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ P-OH และ พันธะ P-O-C

ผลจากสเปกตรัมแสดงการผ่านรังสี IR แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของเซลลูโลสใน โครงสร้างซันอ้อย พบว่าซันอ้อยที่ผ่านการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันโดยการใช้อกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) จะได้เซลลูโลสฟอสเฟตที่มีโครงสร้างโดยย่อเป็น Cel-O-P(O)(OH)_2 เป็นไดเบสิกแอซิด (ภาพที่ 4.3 (b)) ซึ่งมีโครงสร้างเช่นเดียวกับเซลลูโลสฟอสเฟตที่เตรียมได้จากฟางข้าวซึ่งมีการทำ ปฏิกิริยาในแบบสภาวะแบบเดียวกันที่รายงานโดย Rungrodmitchai (2009) หากพิจารณา สเปกตรัมของการผ่านรังสี IR จะพบการดูดกลืนรังสีอันเนื่องมาจากการสั่นของพันธะต่างๆ ได้แก่ พันธะ P=O , P-OH ซึ่งแสดงถึงพันธะต่างๆของเซลลูโลสฟอสเฟตแบบไดเบสิกแอซิด ซึ่งมี โครงสร้างแตกต่างไปจากเซลลูโลสฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยอื่นๆที่รายงานโดย Inagaki และคณะ (1976) Dana และคณะ (2006) รวมถึงรายงานอื่นๆ ซึ่งใช้อกรดฟอสฟอรัส (H_2PO_3) เนื่องจากสารประกอบฟอสฟอรัสที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีความแตกต่างกัน ถึงแม้ว่าผลิตภัณฑ์จาก ทั้งสองกรณีจะเรียกว่า เซลลูโลสฟอสเฟตก็ตาม แต่ในกรณีที่ใช้ กรดฟอสฟอรัส (H_2PO_3) ในการทำ ปฏิกิริยาจะได้เซลลูโลสฟอสเฟตที่มีโครงสร้างโดยย่อเป็น Cel-O-PH(O)OH ซึ่งเป็นโมโนเบสิกแอ ซิด ซึ่งจะพบการดูดกลืนรังสี IR ขนาดกลางในช่วง 1370 cm^{-1} อันเนื่องมาจากการสั่นของพันธะ P-H



ภาพที่ 4.3

(a) โครงสร้างของเซลลูโลสก่อนทำปฏิกิริยา (b) โครงสร้างของเซลลูโลสหลังทำปฏิกิริยา ฟอสฟอริเลชันโดยการใช้อกรดฟอสฟอริก (เซลลูโลสฟอสเฟตแบบไดเบสิกแอซิด)

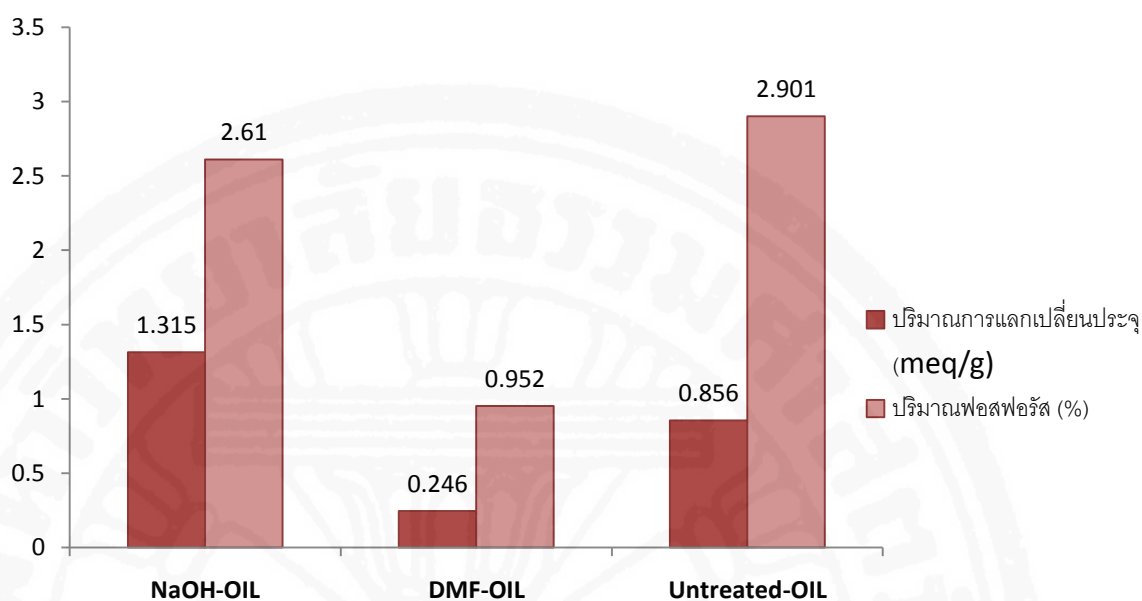
4.2 วิเคราะห์วิธีการปรับสภาพวัตถุดิบก่อนทำปฏิกิริยาต่อปริมาณฟอสฟอรัสในเซลลูโลสฟอสเฟต

ตารางที่ 4.1

ปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุและปริมาณฟอสฟอรัสของตัวอย่างชานอ้อยในการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชัน

ตัวอย่าง	สารละลายที่ใช้ในการปรับสภาพวัตถุดิบก่อนทำปฏิกิริยา	วิธีการให้ความร้อน	สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	ปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุ (meq/g)	ปริมาณฟอสฟอรัส (%)
NaOH-OIL	NaOH	อ่างน้ำมัน	150°C, 120 นาที	1.315	2.610
DMF-OIL	DMF			0.246	0.952
Untreated-OIL	-			0.856	2.901
NaOH-MW300	NaOH	ไมโครเวฟ	300 W, 5 นาที	2.381	5.806
NaOH-MW450			450 W, 3 นาที	3.501	7.185
NaOH-MW600			600 W, 2 นาที	3.623	7.757
NaOH-MW800			800 W, 1.5 นาที	3.078	6.888
DMF-MW300	DMF	ไมโครเวฟ	300 W, 5 นาที	1.261	3.369
DMF-MW450			450 W, 3 นาที	1.834	4.830
DMF-MW600			600 W, 2 นาที	1.596	4.639
DMF-MW800			800 W, 1.5 นาที	1.590	4.584
Untreated-MW300	-	ไมโครเวฟ	300 W, 5 นาที	1.509	4.037
Untreated-MW450			450 W, 3 นาที	2.166	4.695
Untreated-MW600			600 W, 2 นาที	1.363	3.816
Untreated-MW800			800 W, 1.5 นาที	0.852	2.627

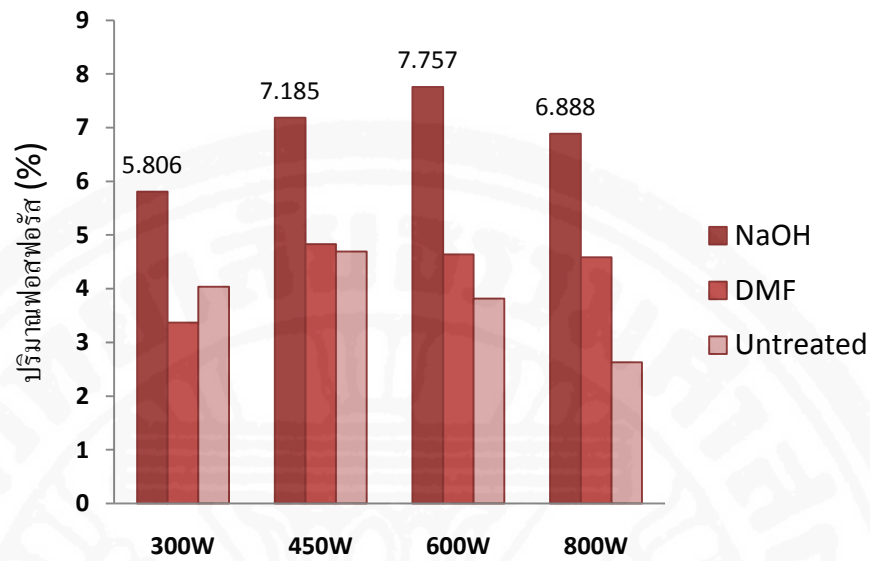
ในการศึกษาถึงวิธีการปรับสภาพวัตถุดิบข่อยก่อนการทำปฏิกิริยา ได้มีการใช้ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไรไมด์ในการปรับสภาพวัตถุดิบข่อยก่อน การทำปฏิกิริยาฟอสฟอไรเซชัน และทำการเปรียบเทียบผลของวิธีการปรับสภาพวัตถุดิบข่อยที่มี ต่อปริมาณฟอสฟอรัสในเซลล์ของข่อยหลังจากทำปฏิกิริยา จากตารางที่ 4.1 พบว่าข่อยที่ ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาด้วยวิธีการให้ความร้อนทั้งแบบ ไมโครเวฟและอ่างนํ้ามัน มีปริมาณฟอสฟอรัสและการแลกเปลี่ยนประจุมากกว่าข่อยที่ปรับ สภาพด้วยสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไรไมด์และข่อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ ทั้งนี้เนื่องจาก การปรับสภาพวัตถุดิบด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถละลายหรือทำลายเฮมิ เซลลูโลสและลิกนินที่ติดอยู่กับเส้นใยเซลลูโลส จึงเกิดปฏิกิริยาอย่างทั่วถึง นอกจากนี้ยังสามารถ ทำให้โครงสร้างของเซลลูโลสขยายตัวซึ่งทำให้พันธะไฮโดรเจน (ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา) ที่มีอยู่ แยกออก เป็นเหตุทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาและความสามารถในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่วนข่อย ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไรไมด์นั้นพบว่าปริมาณฟอสฟอรัสและการ แลกเปลี่ยนประจุใกล้เคียงกับข่อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพก่อนทำปฏิกิริยา สารละลายไดเม ทิลฟอร์มาไรไมด์เป็นตัวทำละลายชนิดหนึ่งที่เคยคาดว่าจะสามารถเพิ่มความสามารถในการ เกิดปฏิกิริยา โดยการทำให้เซลลูโลสเกิดการบวมตัวและลดความเป็นผลึก หรือให้แปรสภาพเป็น เซลลูโลสในรูปแบบใหม่ที่ไม่มีผลึก เมื่อพิจารณาปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุและปริมาณ ฟอสฟอรัสของข่อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไรไมด์ร่วมกับผลจากสเปกตรัม ของการผ่านรังสี IR แสดงให้เห็นว่าการปรับสภาพวัตถุดิบด้วยตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไรไมด์ ไม่สามารถลดความเป็นผลึกของเซลลูโลสได้ และไม่สามารถละลายหรือทำลายเฮมิเซลลูโลสและ ลิกนินที่ติดอยู่กับเส้นใยเซลลูโลส ทำให้ปริมาณฟอสฟอรัสและการแลกเปลี่ยนประจุมีค่าใกล้เคียง กับข่อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพก่อนการทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.4.

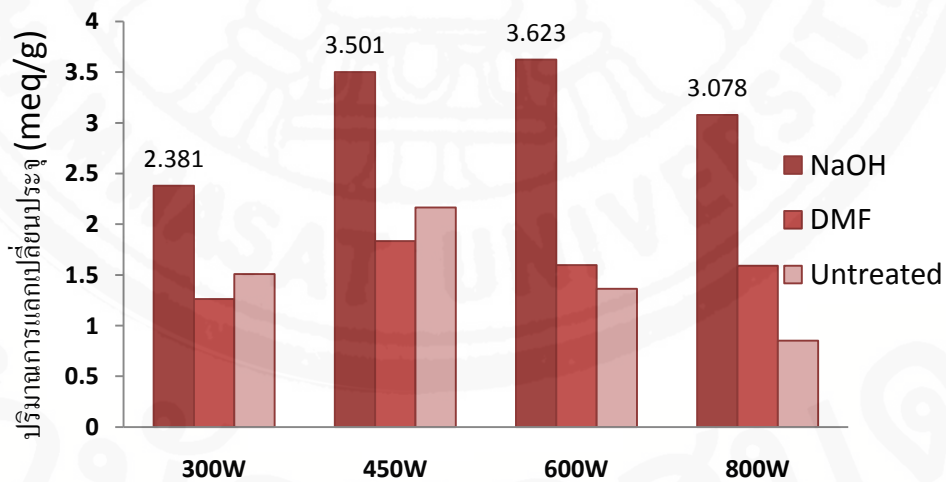
กราฟแสดงปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุและปริมาณฟอสฟอรัสของตัวอย่างชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ไดเมทิลฟอร์มามิด (DMF) และไม่ได้ปรับสภาพ (Untreated) ก่อนการทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันด้วยอ่างน้ำมัน

จากภาพที่ 4.4 จะเห็นถึงประสิทธิภาพของการปรับสภาพวัตถุดิบชานอ้อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งส่งผลให้เซลล์ลูโลสฟอสเฟตที่ทำปฏิกิริยากับอ่างน้ำมันมีปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุเท่ากับ 1.315 meq/g ซึ่งมีค่ามากที่สุด เมื่อเทียบกับการปรับสภาพด้วยตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มามิด (0.246 meq/g) และชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (0.856 meq/g) แสดงให้เห็นว่าการปรับสภาพวัตถุดิบด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ เนื่องจากทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาและความสามารถในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมากกว่าการใช้ตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มามิด แต่เมื่อพิจารณาปริมาณฟอสฟอรัสของตัวอย่างชานอ้อยต่างๆ พบว่าชานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพมีปริมาณฟอสฟอรัสมากที่สุด (2.901%) เมื่อเทียบกับการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (2.610%) และตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มามิด (0.952%) ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปได้ที่การทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันอาจทำให้เกิดสารประกอบฟอสฟอรัสในรูปแบบอื่นเกิดขึ้นในเซลล์ลูโลส เนื่องจากผลของปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุไม่สอดคล้องกับปริมาณฟอสฟอรัสที่ได้



ภาพที่ 4.5

กราฟแสดงปริมาณฟอสฟอรัสของตัวอย่างชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ไดเมทิลฟอรัมาไรไมด์ (DMF) และไม่ได้ปรับสภาพ (Untreated) ก่อนการทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันด้วยไมโครเวฟ



ภาพที่ 4.6

กราฟแสดงปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุของตัวอย่างชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ไดเมทิลฟอรัมาไรไมด์ (DMF) และไม่ได้ปรับสภาพ (Untreated) ก่อนการทำปฏิกิริยาฟอสฟอรีเลชันด้วยไมโครเวฟ

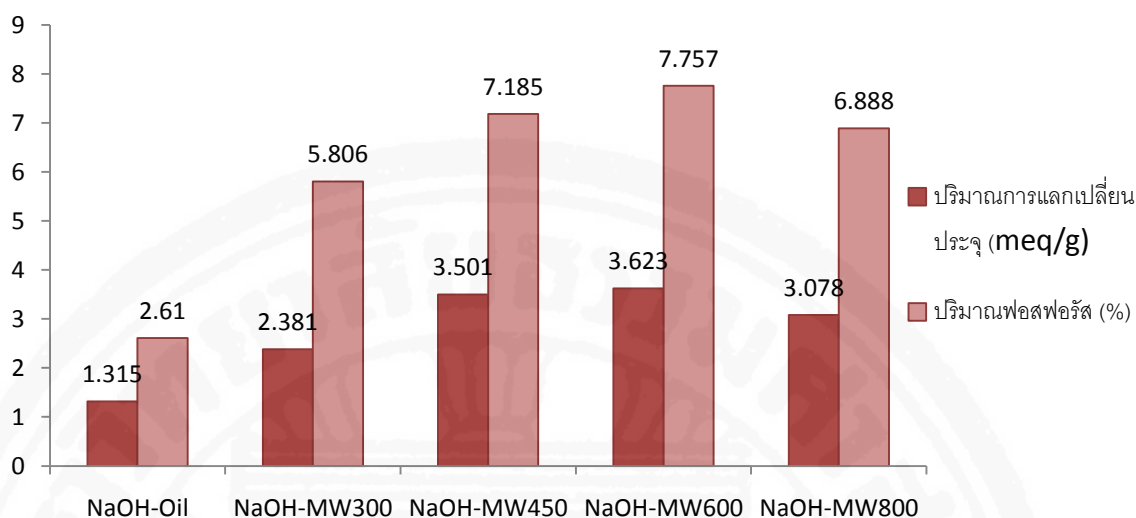
จากภาพที่ 4.5 และ 4.6 แสดงปริมาณฟอสฟอรัสและการแลกเปลี่ยนประจุของตัวอย่างชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ไดเมทิลฟอรั่มาริไมด์ และไม่ผ่านการปรับสภาพ พบว่าที่กำลังไฟฟ้า 300, 450, 600 และ 800 วัตต์ ที่ใช้ทำปฏิกิริยาด้วยไมโครเวฟ ชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีปริมาณฟอสฟอรัส 5.806, 7.185, 7.757 และ 6.888 % และการแลกเปลี่ยนประจุมากที่สุด 2.381, 3.501, 3.623 และ 3.078 meq/g ตามลำดับ เมื่อพิจารณาการใช้ตัวทำละลายไดเมทิลฟอรั่มาริไมด์ จะสังเกตเห็นว่าปริมาณฟอสฟอรัสและการแลกเปลี่ยนประจุจะมีค่าสูงกว่าวัตถุดิบที่ไม่ผ่านการปรับสภาพเล็กน้อย และจะมีค่าคงที่เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากตัวทำละลายไดเมทิลฟอรั่มาริไมด์ ทำให้วัตถุดิบชานอ้อยทนความร้อนได้สูงขึ้น เนื่องจากการอุณหภูมิที่สูงไปนั้น ทำให้ชานอ้อยเสียสภาพหรือไหม้ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ (Rungrodnimitchai, 2009)

4.3 การวิเคราะห์ผลของวิธีให้ความร้อนต่อปริมาณฟอสฟอรัสในเซลลูโลสฟอสเฟต

ตารางที่ 4.2

แสดงวิธีและสภาวะในการให้ความร้อนของการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันของชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เปรียบเทียบการให้ความร้อนระหว่างการใช้อ่างน้ำมัน และการใช้คลื่นไมโครเวฟ

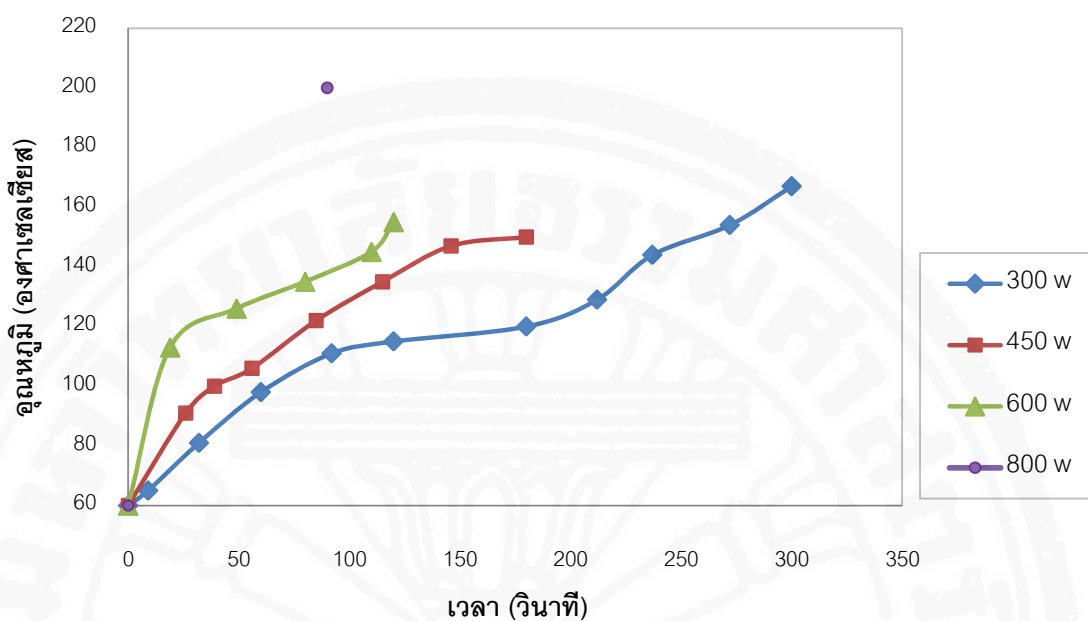
ตัวอย่าง	วิธีการให้ความร้อน	สภาวะในการทำปฏิกิริยา	ปริมาณฟอสฟอรัส (%)	ความจุของการแลกเปลี่ยนประจุ (meq/g)
NaOH-Oil	อ่างน้ำมัน	150°C, 2 ชั่วโมง	2.610	1.315
NaOH-MW300	ไมโครเวฟ	300 W, 5 นาที	5.806	2.381
NaOH-MW450		450 W, 3 นาที	7.185	3.501
NaOH-MW600		600 W, 2 นาที	7.757	3.623
NaOH-MW800		800 W, 1.5 นาที	6.888	3.078



ภาพที่ 4.7

กราฟแสดงปริมาณฟอสฟอรัสและการแลกเปลี่ยนประจุของชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเปรียบเทียบวิธีการให้ความร้อนในการทำปฏิกิริยาระหว่างการใช้อ่างน้ำมันและการใช้คลื่นไมโครเวฟ

จากภาพที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าวิธีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300, 450, 600 และ 800 วัตต์ ในการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันจะให้ปริมาณฟอสฟอรัส 5.806, 7.185, 7.757 และ 6.888 % และการแลกเปลี่ยนประจุ 2.381, 3.501, 3.623 และ 3.078 meq/g ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าการให้ความร้อนด้วยอ่างน้ำมันมาก (2.610 %, 1.315 meq/g) เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟจะทำให้เกิดความร้อนในสารไดอิเล็กตริก ในปฏิกิริยานี้คือ ยูเรียและกรดฟอสฟอริกซึ่งเป็นสารมีขั้ว โดยโมเลกุลเหล่านี้จะถูกเหนี่ยวนำและหมุนขั้วจึงส่งผลให้โมเลกุลหมุนกลับไปมา จึงทำให้ของผสมในปฏิกิริยาได้ความร้อนเท่าเทียมกันทุกส่วนในเวลาอันสั้น ซึ่งแตกต่างจากการให้ความร้อนด้วยอ่างน้ำมัน เพราะการให้ความร้อนแบบวิธีปกตินี้เป็นการให้ความร้อนแบบพาความร้อน โดยความร้อนจะส่งผ่านจากผิวของโมเลกุลไปยังภายในโมเลกุล การกระจายความร้อนในปฏิกิริยาซึ่งเป็นแบบเนื้อผสมจึงไม่สมบูรณ์ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่ทั่วถึง ด้วยเหตุนี้วิธีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟจึงเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพและมีความสะดวกที่จะสามารถเตรียมเซลล์โลสฟอสเฟตจากชานอ้อยในเวลาอันสั้นและเป็นการประหยัดพลังงานอีกด้วย



ภาพที่ 4.8

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันในไมโครเวฟของชานอ้อยกับเวลา

อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อปริมาณฟอสฟอรัสและความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ จากงานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวกับการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันของเซลลูโลสนิยมใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาประมาณ 150°C จากภาพที่ 4.8 เมื่อพิจารณากำลังไฟฟ้า 800 วัตต์ อุณหภูมิในระบบเพิ่มขึ้นถึง 200°C อย่างรวดเร็วภายในเวลาเพียง 90 วินาที จะสังเกตเห็นว่าอุณหภูมิสุดท้ายของระบบสูงกว่าอุณหภูมิที่เหมาะสม (150°C) ในการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันเช่นเดียวกับที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ ใช้เวลาประมาณ 250 วินาทีในการไปถึงอุณหภูมิ 150°C หลังจากนั้นอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 170°C อย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่สูงไปนั้นจะทำให้ชานอ้อยเสียสภาพหรือไหม้ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์แต่ในทางกลับกันที่กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ 5 นาที และ 600 วัตต์ 2 นาที พบว่าอุณหภูมิสุดท้ายของระบบประมาณ 150°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้ทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชัน ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของฟอสฟอรัสและการแลกเปลี่ยนประจุของเซลลูโลสฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ จากตารางที่ 4.3 จึงสรุปได้ว่า เซลลูโลสฟอสเฟตซึ่งมีปริมาณฟอสฟอรัสและการแลกเปลี่ยนประจุสูงสุดนั้น สามารถ

เตรียมได้จากการใช้กำลังไฟฟ้า 600 W และ 450 W ตามลำดับ ดังนั้นจะเห็นว่ากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อปริมาณฟอสฟอรัสและการแลกเปลี่ยนประจุของเซลลูโลสฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากกำลังไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปจะส่งผลต่ออุณหภูมิของระบบด้วย

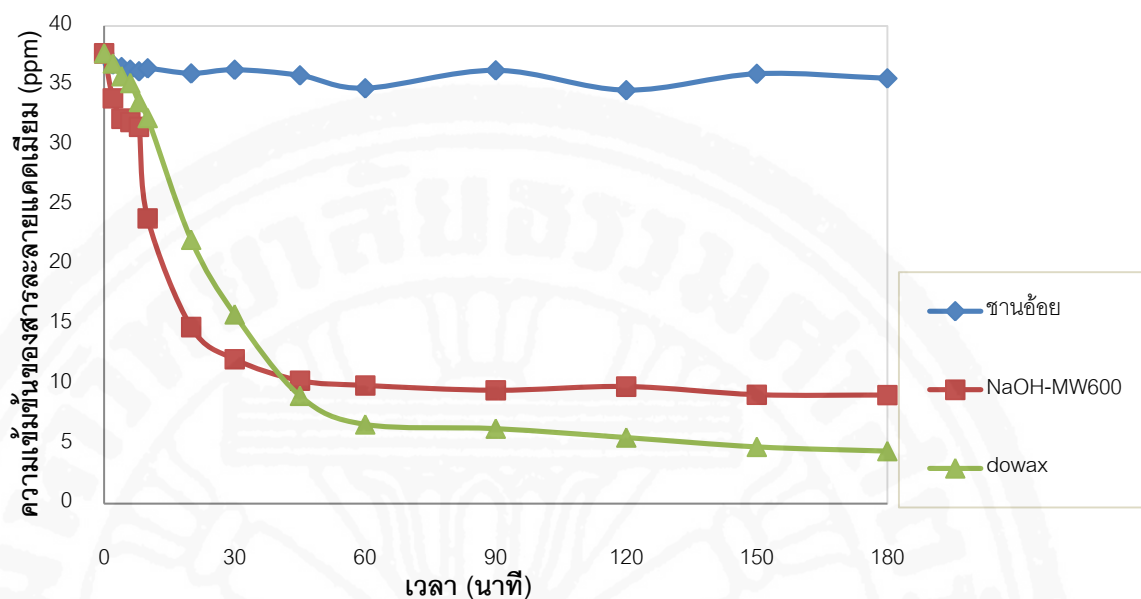
4.4 การประเมินประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักของเซลลูโลสฟอสเฟตที่เตรียมได้จากชานอ้อย

ในการประเมินประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักแคดเมียม โครเมียม และตะกั่ว ได้มีการนำเอาตัวอย่างชานอ้อยที่มีปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุและปริมาณฟอสฟอรัสที่เหมาะสมที่สุดมาทดสอบการดูดซับ ได้แก่ ชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ ที่กำลังไฟฟ้า 600 วัตต์ 2 นาที (NaOH-MW600) โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักชนิดต่างๆกับชานอ้อยที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันและเรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax)

ตารางที่ 4.3

แสดงค่าการแลกเปลี่ยนประจุของวัสดุที่ใช้ในการดูดซับโลหะหนักชนิดต่างๆ

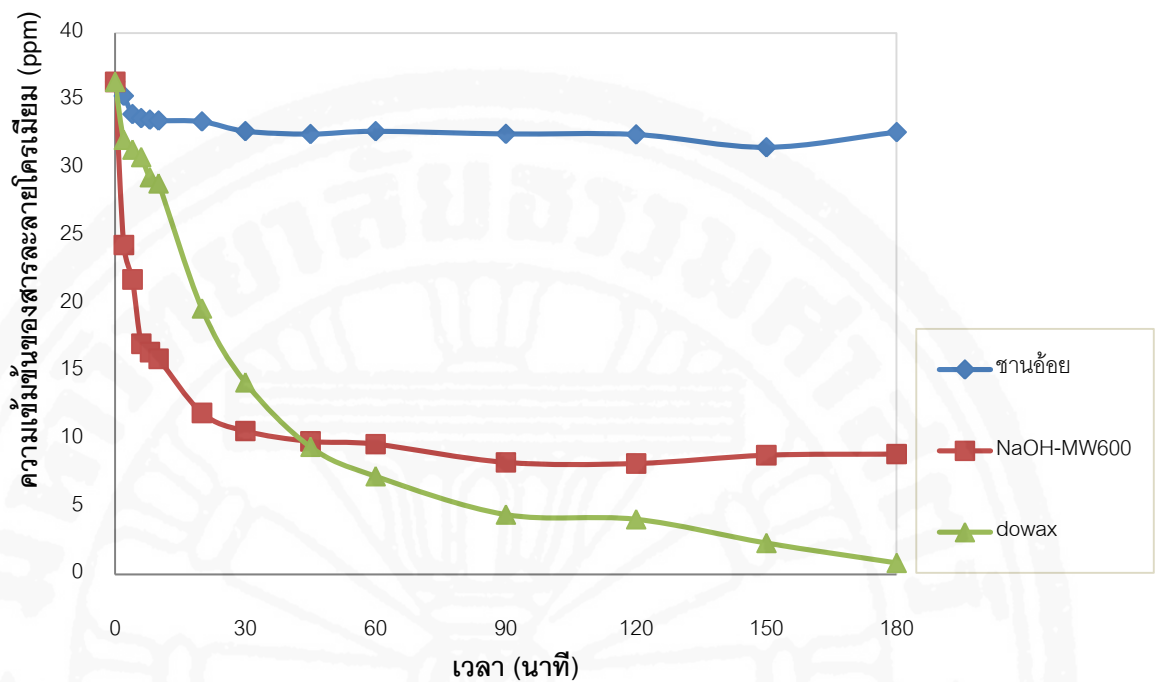
วัสดุที่ใช้ในการดูดซับโลหะหนัก	ความจุของการแลกเปลี่ยนประจุ (meq/g)
ชานอ้อยที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยา	0.110
NaOH-MW600	3.623
เรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax)	1.200



ภาพที่ 4.9

กราฟแสดงการดูดซับโลหะแคดเมียมของตัวอย่างตัวดูดซับต่างๆ

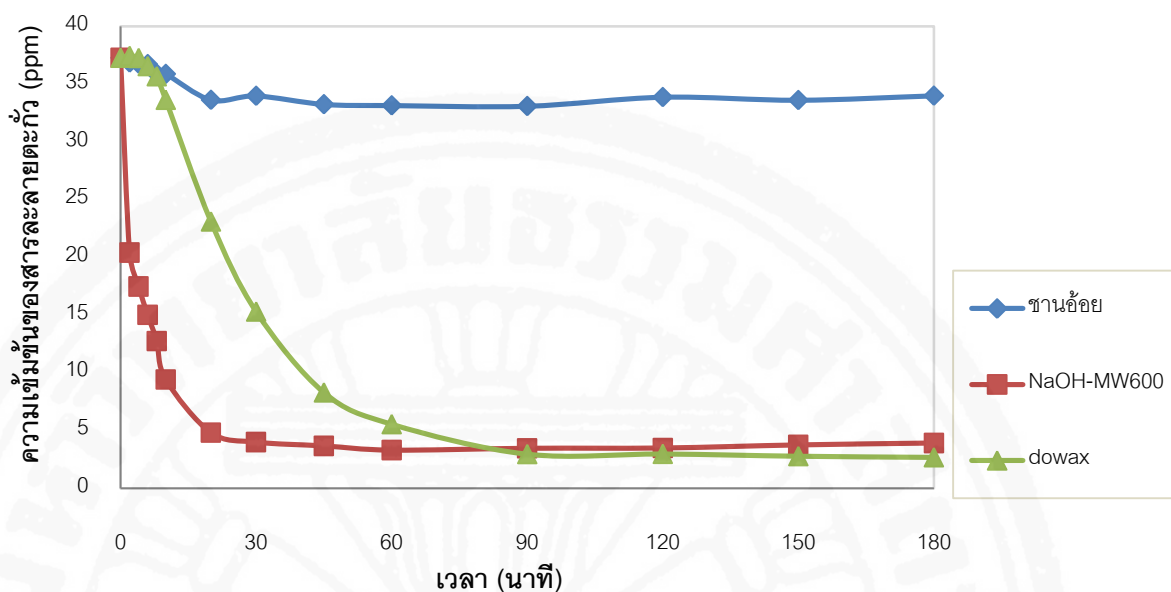
จากภาพที่ 4.9 จะเห็นว่าความสามารถในการดูดซับโลหะแคดเมียมของขาน้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) สามารถดูดซับโลหะแคดเมียมเหลือประมาณ 10 ppm ภายในเวลา 1 ชั่วโมง ในขณะที่ขาน้อยที่ไม่ผ่านปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันสามารถดูดซับโลหะแคดเมียมได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากธรรมชาติของโครงสร้างของขาน้อยจะประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งจะมีหมู่ไฮดรอกซิลิก และหมู่ฟีนอลิก เป็นองค์ประกอบ จึงทำให้ขาน้อยมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ แต่สามารถดูดซับได้เพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับขาน้อยที่มีการปรับปรุงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชัน โดยการเติมหมู่ฟอสฟอริกเข้าไปในเซลลูโลสกลายเป็นเซลลูโลสฟอสเฟตซึ่งมีความเป็นกรดแก่ จึงทำให้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุสูง ด้วยเหตุนี้ขาน้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) จึงมีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะแคดเมียมสูงกว่ามาก



ภาพที่ 4.10

กราฟแสดงการดูดซับโลหะโครเมียมของตัวอย่างตัวดูดซับต่างๆ

จากภาพที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) สามารถดูดซับโลหะโครเมียมเหลือประมาณ 10 ppm ในเวลา 1 ชั่วโมง ในขณะที่ชานอ้อยที่ไม่ได้ผ่านการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในช่วงแรกเท่านั้น หลังจากนั้นแทบจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเลย

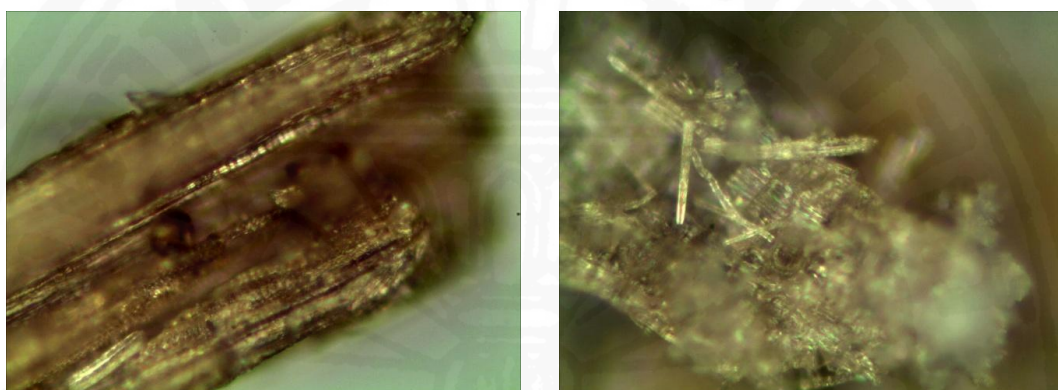


ภาพที่ 4.11

กราฟแสดงการดูดซับโลหะตะกั่วของตัวอย่างตัวดูดซับต่างๆ

จากภาพที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) สามารถดูดซับโลหะตะกั่วเหลือประมาณ 3-4 ppm ภายในเวลา 30 นาที ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับได้ดีใกล้เคียงกับเรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax) ในขณะที่ชานอ้อยที่ไม่ได้ผ่านการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันแทบจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเลย ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับผลของการดูดซับโลหะแคดเมียมและโครเมียมที่ได้กล่าวข้างต้น เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักชนิดเดียวกันของฟางข้าวที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ ที่กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ 3 นาที ที่รายงานโดย Rungrodnimitchai (2009) พบว่าตัวอย่างของฟางข้าวที่สังเคราะห์ได้ซึ่งมีปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุ 2.60 meq/g มีความสามารถในการดูดซับโลหะแคดเมียมโครเมียม และตะกั่ว ได้ดีกว่าตัวอย่างของชานอ้อยที่ผ่านการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันซึ่งมีปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุมากกว่า หากพิจารณารูปที่ 4.12 จะพบว่าลักษณะของเส้นใยฟางข้าวมีความละเอียดมากกว่าชานอ้อย จึงทำให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากกว่า ด้วยเหตุนี้ฟางข้าวจึงมีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักได้ดี ดังนั้นจะเห็นว่านอกจากความสำคัญในการ

สังเคราะห์วัสดุดูดซับให้มีค่าปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุสูงแล้ว ลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ เช่น ลักษณะของเส้นใย รูพรุนของวัสดุ ความแข็งแรงของเส้นใย น่าจะเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญที่จะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการดูดซับได้เช่นกัน



(a)

(b)

ภาพที่ 4.12

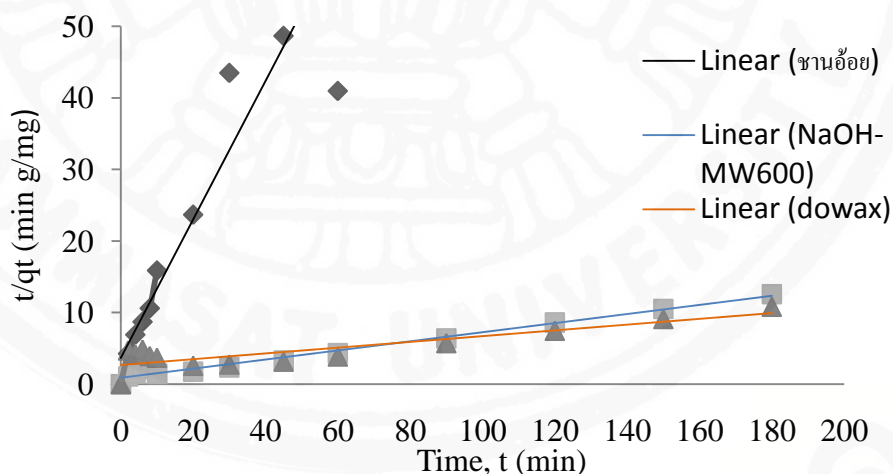
- (a) เส้นใยของชานอ้อยที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันด้วยไมโครเวฟ
 (b) เส้นใยของฟางข้าวที่ผ่านการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันด้วยไมโครเวฟ
 (ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงกำลังขยาย 200 เท่า)

4.5 วิเคราะห์ปัจจัยของตัวดูดซับที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (adsorption kinetics) ในการดูดซับโลหะแคดเมียม โครเมียม และตะกั่ว

การศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาการดูดซับโลหะหนักแคดเมียม โครเมียมและตะกั่วของตัวดูดซับสามชนิด ได้แก่ ชานอ้อยที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยา ชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) และเรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax) โดยใช้แบบจำลอง Ho's pseudo second order โดยตัวแปรที่มีอิทธิพลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการดูดซับมากที่สุด คือ ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักต่อน้ำหนัก

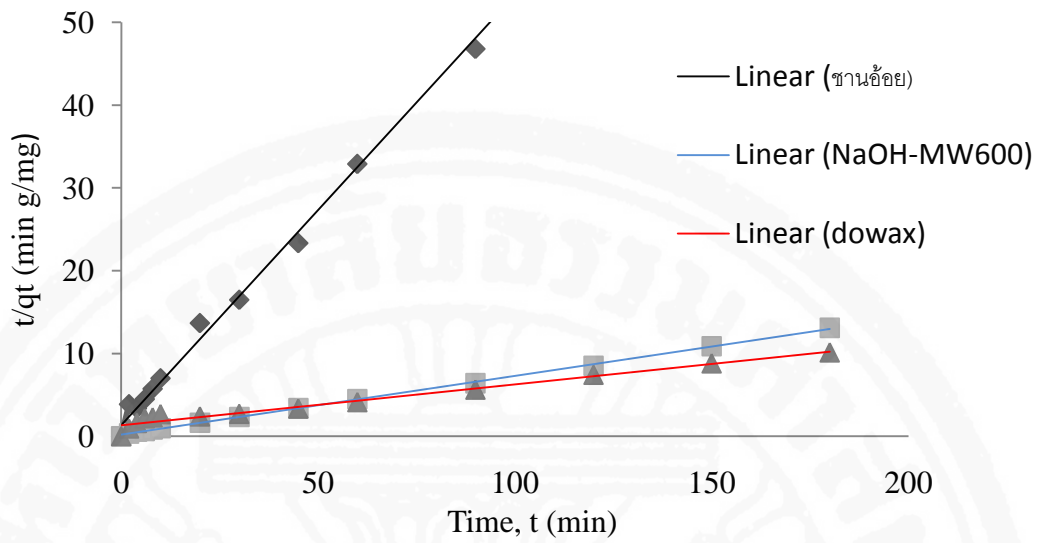
ของตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e) ซึ่งขึ้นอยู่กับ ระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ, pH, อุณหภูมิ, ปริมาณของตัวดูดซับ และความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก เป็นต้น

ในงานวิจัยได้ออกแบบการทดลองการดูดซับโลหะหนักสามชนิด ได้แก่ แคดเมียม โครเมียม และตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับสามชนิด คือ ชานอ้อยที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยา ชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) และเรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax) การนำตัวอย่างตัวดูดซับ 0.2 กรัมใส่ลงในสารละลายโลหะหนักที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นคงที่ 40 ppm ปริมาตร 100 มิลลิลิตร pH 5 ซึ่งถูกกวนด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้อง ดูดสารละลายโลหะหนักที่เวลาต่างๆ ดังนี้ 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 นาที นำสารละลายโลหะหนักที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic Adsorption เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักในการนำไปใช้วิเคราะห์ผลของอัตราเร็วในการดูดซับ



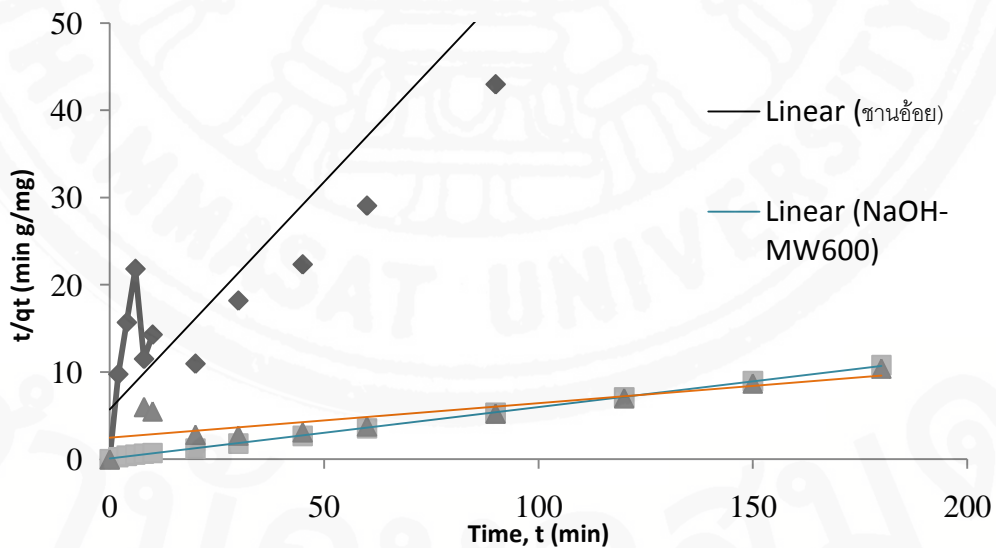
ภาพที่ 4.13

กราฟ pseudo second order แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t กับ t ของการดูดซับโลหะแคดเมียมโดยใช้ตัวดูดซับที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 4.14

กราฟ pseudo second order แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t กับ t ของการดูดซับโลหะโครเมียมโดยใช้ตัวดูดซับที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 4.15

กราฟ pseudo second order แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t กับ t ของการดูดซับโลหะตะกั่วโดยใช้ตัวดูดซับที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.4

แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากสมการเส้นตรง Pseudo second order

Ions	Sample	R ²	Q _e (mg/g)	q _e (mg/g)	k (g/ mg min)	h (mg/g min)
Cd ²⁺	bagasse	0.911	0.92	1.03	2.55 x 10 ⁻¹	0.273
	NaOH –MW600	0.980	14.12	15.87	4.52 x 10 ⁻³	1.139
	Dowax	0.758	16.66	25.00	5.98 x 10 ⁻⁴	0.374
Cr ³⁺	bagasse	0.998	1.94	1.93	2.03 x 10 ⁻¹	0.753
	NaOH –MW600	0.999	14.09	14.08	2.79 x 10 ⁻²	5.525
	Dowax	0.97	17.76	20.41	1.84 x 10 ⁻³	0.767
Pb ²⁺	Bagasse	0.952	2.10	1.92	4.75 x 10 ⁻²	0.175
	NaOH –MW600	0.999	17.00	17.24	3.78 x 10 ⁻²	11.236
	Dowax	0.679	17.30	25.64	6.18 x 10 ⁻⁴	0.407

หมายเหตุ เมื่อ Q_e คือปริมาณโลหะหนักที่อยู่บนผิวตัวดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับที่สภาวะสมดุลซึ่งคำนวณได้จากผลการทดลอง

ภาพที่ 4.13, 4.14 และ 4.15 คือกราฟ pseudo second order แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t กับ t ของการดูดซับโลหะแคดเมียม โครเมียม และตะกั่วโดยใช้ตัวดูดซับที่แตกต่างกันตามลำดับ และตารางที่ 4.4 ได้แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ได้แก่ ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักต่อน้ำหนักตัวดูดซับ (q_e) อัตราเร็วเริ่มต้นของปฏิกิริยาดูดซับ (h) และค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับสอง (k) ที่คำนวณได้จากสมการเส้นตรง pseudo second order และจากการวิเคราะห์ผลการดูดซับโลหะหนักแคดเมียม โครเมียมและตะกั่วของชานอ้อยที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันและชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) พบว่ามีความสอดคล้องเข้ากับแบบจำลอง pseudo second order ได้เป็นอย่างดี เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) สูงมาก ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ที่เกิดจากผลการดูดซับโลหะหนักของเรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax) มีค่าค่อนข้างแปรปรวน (0.679-0.970) ซึ่งจะมีค่าน้อยมากเมื่อดูดซับโลหะตะกั่ว ซึ่งจะมีความแปรปรวนมากในช่วง 30 นาทีแรก ในขณะที่ผลการดูดซับโลหะโครเมียมมีความสอดคล้องเข้ากับแบบจำลอง pseudo second order ได้เป็นอย่างดี เหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากความ

แตกต่างของแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับและไอออนของโลหะที่ต่างชนิดกัน จึงทำให้พฤติกรรมหรือกลไกในการดูดซับแตกต่างจากสมมติฐานของแบบจำลอง pseudo second order เป็นเหตุทำให้ผลการดูดซับโลหะหนักแคดเมียมและตะกั่วของเราซึ่งแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax) ไม่มีความสอดคล้องกับแบบจำลองดังกล่าว เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักแต่ละชนิดต่อน้ำหนักของตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e) พบว่าเรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax) มีค่ามากที่สุด 20.41-25.64 mg/g ในขณะที่ชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) มีค่าประมาณ 14.08-17.24 mg/g และชานอ้อยที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยามีค่าประมาณ 1.03-1.92 mg/g เท่านั้น เมื่อเปรียบเทียบกับความสามารถในการดูดซับโลหะหนักชนิดเดียวกันของฟางข้าวที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟซึ่งรายงานโดย Rungrodnimitchai (2009) พบว่ามีค่าประมาณ 15.87-17.54 mg/g จะเห็นว่ามีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักได้ดีกว่า ถึงแม้จะมีค่าปริมาณแลกเปลี่ยนประจุน้อยกว่าชานอ้อยที่ผ่านการทำปฏิกิริยา เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากฟางข้าวมีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากกว่า เนื่องจากมีเส้นใยที่ละเอียดกว่า เช่นเดียวกับเรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax) ที่มีรูพรุนขนาดเล็กมาก จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักมากกว่าฟางข้าวและชานอ้อยที่ผ่านการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจะเห็นว่านอกจากค่าปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุของตัวดูดซับที่มีส่งผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับแล้ว คุณสมบัติของตัวดูดซับ เช่น พื้นที่ผิว ชนิดของ functional group ยังส่งผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับอีกด้วย แต่หากพิจารณาอัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยาดูดซับ (h) จะพบว่าชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) มีค่ามากที่สุด (1.139-11.236 mg/g min) โดยเฉพาะในกรณีการดูดซับโลหะตะกั่ว (รูปที่ 4.11) จะพบว่าชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) มีอัตราการดูดซับโลหะตะกั่วได้อย่างรวดเร็วในช่วงแรกซึ่งสามารถดูดซับโลหะหนักได้ถึง 90% ของปริมาณโลหะหนักทั้งหมด ภายในเวลา 30 นาที ในขณะที่เรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax) ใช้เวลา 90 นาทีในการดูดซับโลหะหนักปริมาณดังกล่าว และแสดงให้เห็นว่าชานอ้อยที่ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาในไมโครเวฟ (NaOH-MW600) สามารถดูดซับโลหะหนักทั้งสามชนิดถึงสภาวะสมดุลเร็วกว่าเรซินแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากปิโตรเลียม (dowax)