



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเตรียมกลุ่มโคสจากเซลลูโลสด้วยกระบวนการพลาสมาวิฆู
ภาคของเหลว

โดย ผศ.ดร.อิสราวุธ ประเสริฐสังข์

เดือน มิถุนายน ปี 2560

สัญญาเลขที่ TRG5880028

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเตรียมกลุ่มโคสจากเซลล์โลสด้วยกระบวนการพลาสมาไว้
ภาคของเหลว

ผู้วิจัย ผศ.ดร.อิศราวุธ ประเสริฐสังข์ สังกัด มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและต้นสังกัด

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย
สกว.และต้นสังกัดไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : TRG5880028

ชื่อโครงการ : การเตรียมกลูโคสจากเซลลูโลสด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร.อิศราวุธ ประเสริฐสังข์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

อีเมลล์ : isarawut_nui@hotmail.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (วันที่ 1 กรกฎาคม 2558 ถึงวันที่ 30 มิถุนายน 2560)

ปัจจุบันพลังงานจากชีวมวลเป็นพลังงานทางเลือกที่มีบทบาทสำคัญในการทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมที่เริ่มลดลง น้ำตาลกลูโคสที่ได้จากการย่อยสลายเซลลูโลสเป็นหนึ่งในวัตถุดิบหลักในการผลิตเอทานอลเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก ทำให้กระบวนการย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเล็กได้รับความสนใจมากขึ้น งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์จากเซลลูโลสด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวซึ่งเป็นวิธีใหม่ โดยทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายในสารแขวนลอยเซลลูโลส ชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการทรีทพลาสมา ผลของการเพิ่มความถี่ไฟฟ้าของพลาสมา และผลของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณต่างๆ จากผลการศึกษานี้พบว่าชนิดของตัวทำละลายในสารแขวนลอยเซลลูโลส และชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในระหว่างการทรีทพลาสมา พบว่าสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลาย และใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรดในการทรีทด้วยพลาสมา มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงที่สุด สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นในระบบระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมา ซึ่งพบว่าสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลาย และใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรดในการทรีทด้วยพลาสมา มีปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลมากที่สุด โดยอนุมูลไฮดรอกซิลจะเข้าทำลายพันธะไกลโคซิดิกของเซลลูโลส ทำให้เกิดการย่อยสลายเซลลูโลสได้ดี การศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงความถี่ที่ให้ในระบบระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาที่ความถี่ต่างๆ พบว่ากรณีความถี่ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเช่นกัน และเมื่อพิจารณาการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณต่างๆ ในสารแขวนลอยเซลลูโลส พบว่าสารแขวนลอยเซลลูโลสที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.075% โดยปริมาตร มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงที่สุด จากผลการศึกษานี้สรุปได้ว่า การเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์จากเซลลูโลสด้วยพลาสมาวิภาคของเหลวโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลาย ใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด ความถี่ของพลาสมา 30 กิโลเฮิร์ตซ์ และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.075% โดยปริมาตร เป็นสภาวะที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงที่สุด

คำหลัก : กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว; เซลลูโลส; อัตราการย่อยสลาย; น้ำตาลรีดิวซ์

Abstract

Project Code : TRG5880028

Project Title : Preparation of glucose from cellulose by solution plasma process (SPP)

Investigator : Asst.Prof.Dr.Isarawut Prasertsung, Naresuan University

E-mail Address : isarawut_nui@hotmail.com

Project Period : 2 Years (July 1, 2015 - June 30, 2017)

Energy from biomass, plays an important role as renewable energy to replace petroleum energy. Cellulose can be degraded into reducing sugar, predominantly glucose. Reducing sugar can be further fermented into ethanol. Therefore, the degradation of cellulose to reducing sugar has received a lot of research interest. This work aimed to prepare reducing sugar from cellulose by solution plasma, a novel method. The investigated parameters are treatment time, type of solvents, type of electrodes, the frequency of solution plasma, and the addition of hydrogen peroxide. The results showed that %yield of total reducing sugar (TRS) was greatly enhanced by plasma treatment using Fe electrode and sulfuric acid as a solvent. This corresponded to the results of the high amount of hydroxyl radical detected in the system. Glycosidic bonds of cellulose were destroyed by hydroxyl radicals, generated by solution plasma, resulting in the degradation of cellulose. The effects of various frequency of plasma used to treat cellulose suspensions showed that, the %TRS was increased with increasing frequency of plasma. In the case of adding hydrogen peroxide into cellulose suspensions, it was found that the %TRS was the highest when 0.075% (v/v) of hydrogen peroxide was added. Possibly it was the amount of hydrogen peroxide added in the system that was sufficient to enhance to Fenton reaction, resulting in more hydroxyl radicals. From the result, it could be concluded that, the solution plasma process was successfully introduced to treat cellulose suspensions in order to prepare reducing sugar. The highest %TRS was achieved when sulfuric acid was used as solvent with Fe electrode, at the frequency of 30 kHz, and the addition of 0.075% (v/v) of hydrogen peroxide.

Keywords : Solution Plasma Process; Cellulose; Degradation rate; Reducing Sugar

เนื้อหาทางวิจัย

บทนำ

ปัจจุบันพลังงานจากชีวมวลเป็นพลังงานทางเลือกที่มีบทบาทสำคัญในการทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมที่เริ่มลดน้อยลงและยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ดังนั้นการพัฒนาการผลิตวัตถุดิบสำหรับ การผลิตพลังงานชีวมวล อาทิ การผลิตแป้งจากมันสำปะหลัง การผลิตน้ำมันปาล์ม การผลิตน้ำตาลทรายจากอ้อย เป็นต้น ในปัจจุบันพลังงานชีวมวลที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก อาทิ การผลิตเอทานอล ซึ่งการผลิตเอทานอลสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบประเภทน้ำตาล แป้ง และเซลลูโลส [1-3] เนื่องจากเซลลูโลสเป็นวัตถุดิบที่ได้จากธรรมชาติ ไม่นิยมนำไปผลิตเป็นอาหารของมนุษย์ ไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม และให้ประสิทธิภาพการผลิตน้ำตาลกลูโคสสูง น้ำตาลกลูโคสที่ได้จากการย่อยสลายเซลลูโลสยังเป็นหนึ่งในวัตถุดิบหลักที่ใช้ในกระบวนการผลิตเอทานอลเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก ทำให้กระบวนการย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเล็กจึงได้รับความนิยมมากขึ้น ตามความต้องการในการใช้พลังงานและการลดลงของแหล่งเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ [3-8]

เซลลูโลสเป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ที่เชื่อมต่อกันด้วยมोनอแซ็กคาไรด์ซึ่งมีน้ำตาลกลูโคสเป็นโมเลกุลที่เล็กที่สุด แต่ละโมเลกุลของน้ำตาลกลูโคสจะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิก มีแรงยึดเหนี่ยวของพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ ทำให้สายโซ่ของเซลลูโลสเรียงขนานกัน มีลักษณะเป็นเส้นใยสะสมในผนังเซลล์พืชทุกชนิด มักอยู่รวมกันกับเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ทำให้โครงสร้างของพืชมีความแข็งแรง เซลลูโลสไม่สามารถละลายน้ำ ทนต่อปฏิกิริยาของเอนไซม์ กรด และด่างที่เจือจาง ไม่พบในเซลล์สัตว์ ร่างกายของมนุษย์ไม่สามารถย่อยสลายได้ แต่ในกระเพาะของวัว กระบือ ม้า และสัตว์ที่แทะมีกีบ ซึ่งมีเอนไซม์เซลลูเลสที่ได้จากแบคทีเรียสามารถย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลกลูโคสได้ โดยน้ำตาลกลูโคสเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอเอทานอลซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกที่มีความสำคัญและได้รับความนิยมภายในประเทศ ดังนั้นจึงมีนักวิจัยให้ความสนใจที่จะศึกษาวิธีการผลิตน้ำตาลกลูโคสจากการย่อยสลายเซลลูโลสเป็นจำนวนมาก [5]

กระบวนการย่อยสลายเซลลูโลสที่นิยมนำมาใช้ในปัจจุบันมี 2 วิธี คือ การย่อยสลายทางเคมีด้วยกรดหรือด่างเข้มข้น และกระบวนการย่อยสลายด้วยเอนไซม์เซลลูเลส [1-14] ในกระบวนการย่อยสลายเซลลูโลสด้วยกรดหรือด่างเข้มข้น อาทิ กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก และไฮโดรอกไซด์ เป็นต้น นิยมดำเนินการในสภาวะที่รุนแรงและอุณหภูมิสูง ส่งผลให้เกิดการย่อยสลายน้ำตาลกลูโคสไปด้วย เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและต้นทุนสูง เนื่องจากวัสดุที่ใช้ต้องทนต่อการกัดกร่อน การกำจัดกรดออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยากและหลายขั้นตอน สำหรับกระบวนการย่อยสลายเซลลูโลสด้วยเอนไซม์เซลลูเลส เป็นกระบวนการผลิตน้ำตาลกลูโคสที่มีประสิทธิภาพ เนื่องจากเอนไซม์มีความจำเพาะเจาะจงในการเข้าทำปฏิกิริยา การ

เกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ในสภาวะไม่รุนแรง อุณหภูมิที่ใช้ไม่สูงมาก แต่การย่อยสลายด้วยเอนไซม์ต้องใช้ เวลาหลายวัน การทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์และได้ผลิตภัณฑ์น้ำตาลกลูโคสมากจำเป็นต้องผ่านขั้นตอน การพรีทรีทเซลลูโลสด้วยกรดเข้มข้นสูง ทำให้มีหลายขั้นตอนและมีความยุ่งยาก

กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวเป็นกระบวนการที่ค้นพบโดย O.Takai [9] และได้มีการ ประยุกต์ใช้พลาสมาในด้านต่างๆ อาทิ การสังเคราะห์อนุภาคนาโน การปรับปรุงพื้นผิวของโลหะ และการ บำบัดน้ำเสีย เนื่องจากกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวเป็นกระบวนการที่ใช้แรงดันและความถี่ไฟฟ้า กระตุ้นให้สารละลายเกิดเป็นอนุภาคลิขระที่มีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาได้ดี [9] นอกจากนี้ชนิดของ ขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ยังส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมา จากงานวิจัย ของ I. Prasertsung และคณะ [15] ซึ่งได้ศึกษาการย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาค ของเหลว โดยพบว่า โคโตซานที่ผ่านการพรีทรีทด้วยพลาสมาจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง เนื่องจากกระบวนการ พลาสมาสามารถสร้างอนุมูลไฮดรอกซิลที่มีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยา ทำให้ความเป็นผลึกลดลง ส่งผลให้โคโตซานเกิดการย่อยสลายได้ ในงานวิจัยของ O. Pornsunthorntawe และคณะ [16] ได้ศึกษา การย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวร่วมกับเติมโลหะเชิงซ้อน พบว่าการเติม โลหะเชิงซ้อนชนิดคอปเปอร์ (II) (Cu^{2+}) และไอออน (III) (Fe^{3+}) ส่งผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลและค่าความหนืด ของ โคโตซานลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้เติมโลหะเชิงซ้อนที่ผ่านการพรีทรีท ด้วยพลาสมา ซึ่งให้เห็นว่าการเติมโลหะเชิงซ้อนทำให้เกิดการย่อยสลายโคโตซานด้วยพลาสมาเพิ่มขึ้น จาก งานวิจัยทั้งสอง แสดงให้เห็นว่าพลาสมาสามารถย่อยสลายโคโตซานซึ่งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่ง ทำให้ เกิดแนวคิดในผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวซ์จากการย่อยสลายเซลลูโลสด้วยพลาสมา

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการย่อยสลายเซลลูโลสซึ่งมีอยู่เป็นจำนวนมากในธรรมชาติด้วย พลาสมาวิภาคของเหลว โดยวิธีการย่อยสลายเซลลูโลสด้วยพลาสมาวิภาคของเหลวจะเกิดขึ้นภายใต้ สภาวะที่ไม่รุนแรง โดยใช้กรดเจือจาง นอกจากนี้พลาสมาวิภาคของเหลวยังเป็นระบบที่ใช้แรงดันไฟฟ้า เพื่อทำให้ของเหลวสามารถนำไฟฟ้าได้ และของเหลวเกิดการแตกตัวเป็นอนุภาคลิขระที่มีความว่องไวในการ เข้าทำปฏิกิริยากับเซลลูโลส ชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการพรีทรีทเซลลูโลสด้วยพลาสมาจะมีผลต่อชนิด ของอนุภาคที่เกิดขึ้นในระบบ และความสามารถในการย่อยสลายเซลลูโลส งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาปัจจัยที่ ส่งผลต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายในสารแขวนลอยเซลลูโลส ชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการพรีทรีทพลาสมา ผลของการเพิ่มความถี่ไฟฟ้าของพลาสมา และผลของการ เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารแขวนลอยเซลลูโลสก่อนการพรีทรีทด้วยพลาสมา นอกจากนี้ยังศึกษา โครงสร้างความเป็นผลึกของเซลลูโลสที่ผ่านการพรีทรีทด้วยพลาสมา และลักษณะสัณฐานของอนุภาคที่เกิด

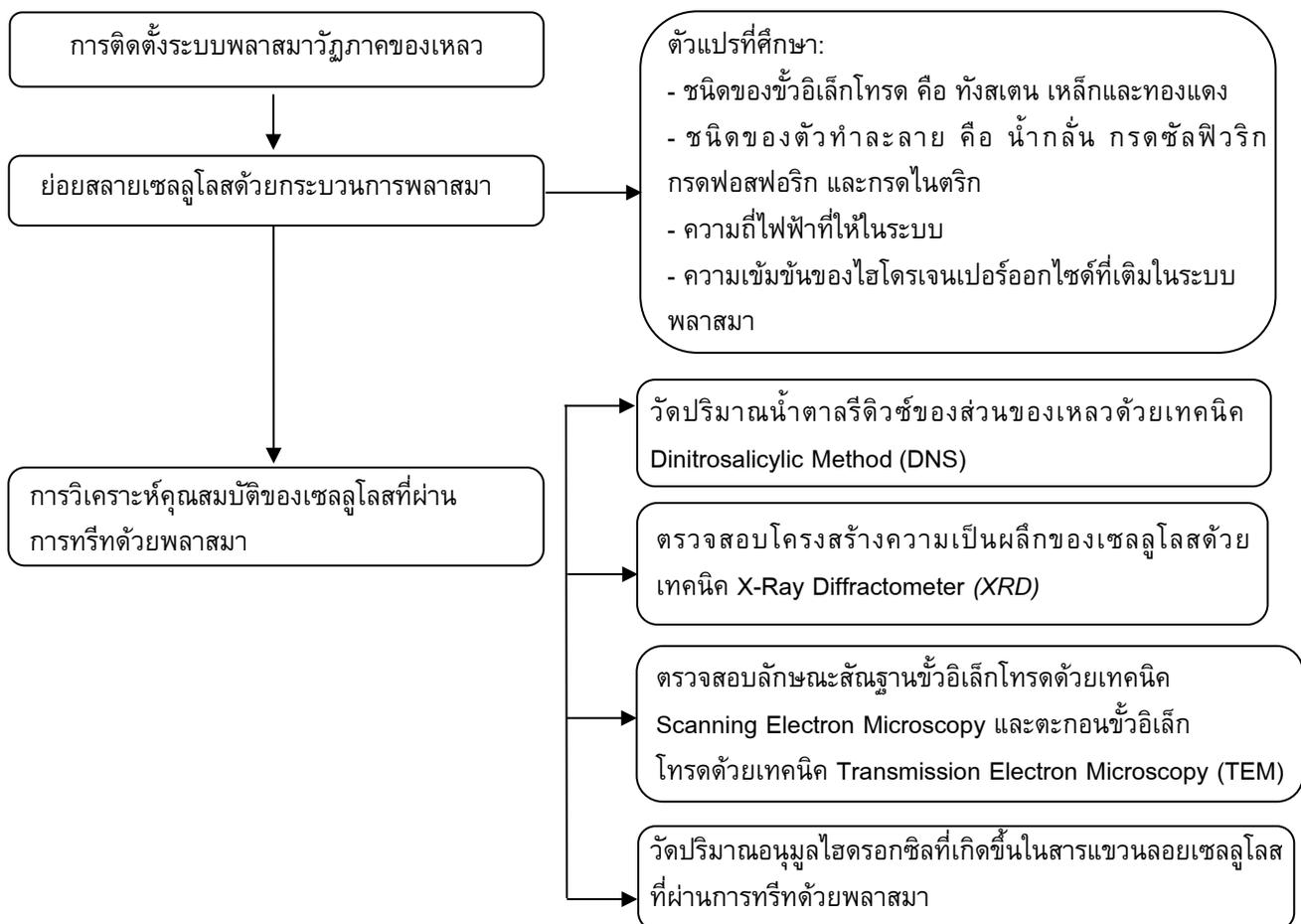
จากการศึกษาของข้อผิดพลาดในระหว่างการทรีตด้วยพลาสมา เพื่อพัฒนากระบวนการใหม่ที่จะสามารถเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์จากเซลลูโลส และพัฒนาพลังงานทางเลือกจากชีวมวลให้เกิดประโยชน์สูงสุดต่อไป

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาผลของชนิดของตัวทำละลายในสารแขวนลอยเซลลูโลส ชนิดของข้อผิดพลาดที่ใช้ในการทรีตพลาสมา ผลของการเพิ่มความถี่ไฟฟ้าของพลาสมา และผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่มีต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์

วิธีการทดลอง

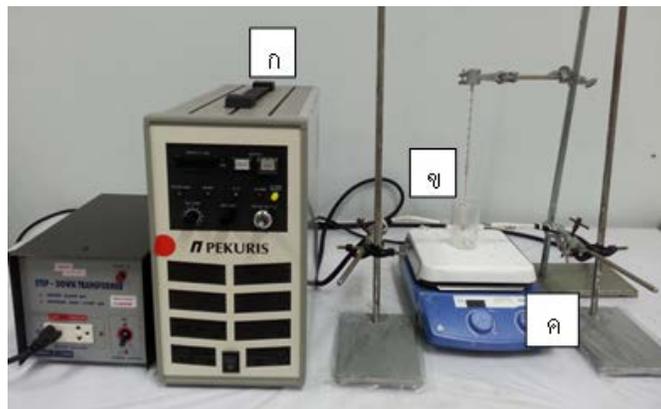
ในการศึกษาการย่อยสลายเซลลูโลสโดยการทรีตด้วยพลาสมา ภูมิภาคของเหลวสามารถสรุปขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยดังแสดงในรูปที่ 1



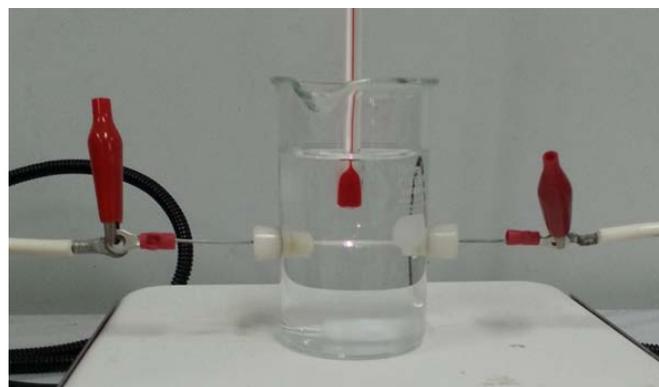
รูปที่ 1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

การติดตั้งระบบพลาสมาวัฏภาคของเหลว

พลาสมาวัฏภาคของเหลวจะเกิดขึ้นภายในถังปฏิกรณ์พลาสมาระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่เป็นขั้วบวกและขั้วลบที่มีระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 เท่ากับ 0.2 มิลลิเมตร โดยจะทำการเปลี่ยนชนิดของขั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทังสเตน เหล็ก และทองแดง ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองด้านจะเชื่อมต่อกับแหล่งจ่ายไฟ (Power supply) ซึ่งทำหน้าที่จ่ายกระแสไฟฟ้าตรงแบบพัลส์ โดยใช้แรงดันไฟฟ้าในช่วง 2 ถึง 3 กิโลโวลต์ ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ต และ Pulse width 3 ไมโครวินาที สำหรับการทรีทเซลล์ูโลสด้วยพลาสมา ระบบพลาสมาวัฏภาคของเหลว (ก. แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า ข. ถังปฏิกรณ์พลาสมา ค. ขั้วอิเล็กโทรด) แสดงในรูปที่ 2 และ ถังปฏิกรณ์พลาสมาและขั้วอิเล็กโทรด แสดงในรูปที่ 3 [15]



รูปที่ 2 ระบบพลาสมาวัฏภาคของเหลว



รูปที่ 3 ถังปฏิกรณ์พลาสมาและขั้วอิเล็กโทรด

การย่อยสลายเซลลูโลสด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลว

เซลลูโลสที่จะใช้ในการย่อยสลายเซลลูโลสด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลวจะถูกเตรียมให้มีความเข้มข้น 1% โดยน้ำหนัก ในตัวทำละลายต่างชนิดกัน 4 ชนิด คือ น้ำกลั่น กรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ กรดไนตริก 0.04 โมลาร์ และกรดฟอสฟอริก 0.04 โมลาร์ ซึ่งสารละลายที่ได้มีลักษณะเป็นสารแขวนลอย สารแขวนลอยเซลลูโลสจะถูกทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดต่างกัน 3 ชนิด คือ ทังสเตน เหล็ก และทองแดง เวลาในการทรีทตั้งแต่ 0 ถึง 300 นาที เก็บสารตัวอย่างที่เวลา 0 30 60 90 120 180 240 และ 300 นาที ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาที่แตกต่างกัน 3 ค่าคือ 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ต การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างกัน 3 ค่า 0.1% 0.05% และ 0.075% โดยปริมาตร จากนั้นนำสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทและไม่ได้ผ่านการทรีทไปปั่นเหวี่ยงเป็นเวลา 5 นาที เพื่อแยกส่วนของแข็งและของเหลว จากนั้นนำของแข็งและของเหลวมาทำการวิเคราะห์สมบัติต่อไป

การวิเคราะห์สมบัติส่วนของของแข็งที่ผ่านการทรีทและไม่ทรีทด้วยพลาสมา

การตรวจสอบความเป็นผลึกของเซลลูโลสด้วยเทคนิค XRD

การตรวจสอบความเป็นผลึกของเซลลูโลสด้วยเทคนิค XRD จะใช้สารตัวอย่างที่เป็นของแข็งบดเป็นผงให้มีขนาดประมาณ 10 ไมโครเมตร จากนั้นนำไปใส่ในภาชนะแล้วกดด้วยแรงพอประมาณที่จะทำให้ผงเกาะติดกันโดยไม่ต้องใช้ตัวประสานและปาดผิวหน้าให้เรียบได้ระดับ เพื่อให้ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD ไม่คลาดเคลื่อน ตรวจสอบโดยใช้ความเข้มการแผ่รังสีของ $\text{Cu K}\alpha$ ที่แรงดัน 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ และมุมที่ใช้ 2-theta ระหว่าง 5° และ 45° หลังจากทำการวิเคราะห์จะได้ค่าความเป็นผลึกและความเป็นอสัณฐาน จากนั้นนำมาคำนวณหาความเป็นผลึกสัมพัทธ์ Relative crystallinity ดังแสดงในสมการต่อไปนี้ [22]

$$\text{ความเป็นผลึกสัมพัทธ์ (\%)} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

เมื่อ I_{002} คือ ค่าความเข้มแสงที่มุมซึ่งแสดงความเป็นผลึกสูงสุดของเซลลูโลส (22.4°)

I_{am} คือ ค่าความเข้มแสงที่มุมซึ่งแสดงความเป็นอสัณฐานของเซลลูโลส (18°)

การศึกษาลักษณะการสีกกร่อนของขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิค SEM

นำขั้วอิเล็กโทรดชนิดเหล็กที่ผ่านการทรีทและไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาไปตรวจสอบลักษณะการสีกกร่อนด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) โดยใช้ค่าความต่างศักย์ในการดำเนินการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ 10 กิโลโวลต์

การศึกษาลักษณะพื้นฐานของตะกอนที่สีกร่อนจากซั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิค TEM

การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของตะกอนที่สีกร่อนจากซั้วอิเล็กโทรดจะทำโดยนำสารแขวนลอยปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนตะกอนของแข็งและของเหลว ออบตะกอนของแข็งให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 °C แยกตะกอนของซั้วอิเล็กโทรดออกจากเซลล์โดยใช้แท่งแม่เหล็ก ซึ่งตะกอนที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งละเอียดเกิดจากซั้วอิเล็กโทรดที่สีกร่อนออกมาระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลล์ด้วยพลาสมา จากนั้นทำให้กระจายตัว (disperse) ในสารละลาย เช่น เอทานอล อะซิโตน น้ำ เป็นต้น นำมาหยดลงบน Grid ที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ ประมาณ 1-2 หยด ปล่อยให้แห้ง จากนั้นนำมาวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การวิเคราะห์คุณสมบัติของส่วนของเหลวที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยวิธี DNS

การเตรียมสารละลาย DNS Reagent จะทำโดยละลายฟีนอล 0.2 กรัม กรดไตโนโตรซาลิไซลิก 1 กรัม และโซเดียมซัลไฟต์ 0.05 กรัม ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร จะได้สารละลายสีเหลือง จากนั้นเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 กรัม สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีส้ม สารละลายที่ได้มีปริมาณรวมทั้งหมด 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเตรียมสารละลาย Sochelle salt ความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก การวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยวิธี DNS โดยนำของเหลวตัวอย่างประมาณ 3 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลาย DNS Reagent ปริมาณ 3 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปต้มในน้ำเดือดเป็นเวลา 5-6 นาที จากนั้นนำสารละลายออกจากความร้อนและเติมสารละลาย Sochelle salt ปริมาณ 1 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน ทิ้งไว้ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง นำสารละลายตัวอย่างที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร จากนั้นนำไปคำนวณหาปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์โดยใช้น้ำตาลกลูโคสเป็นสารละลายมาตรฐาน และคำนวณหาร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ (Total reducing sugar, TRS) จากสมการ [11]

ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ = (ความเข้มข้นน้ำตาลรีดิวซ์ที่วัดได้/ความเข้มข้นเซลล์ทั้งหมดในสารละลาย) x 0.9x100

การวิเคราะห์ปริมาณอนุภาคไฮดรอกซิลด้วยกรดซาลิไซลิก

การวิเคราะห์ปริมาณอนุภาคไฮดรอกซิลด้วยกรดซาลิไซลิก โดยละลายกรดซาลิไซลิกในน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างที่ผ่านการปั่นเหวี่ยงแล้วปริมาณ 2 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายกรดซาลิไซลิก 2 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน ทิ้งไว้เพื่อให้สารละลายทั้งสองทำปฏิกิริยากันประมาณ 8-10 นาที หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 303 นาโนเมตร โดยใช้กรดซาลิไซลิกเป็นสารละลายมาตรฐาน

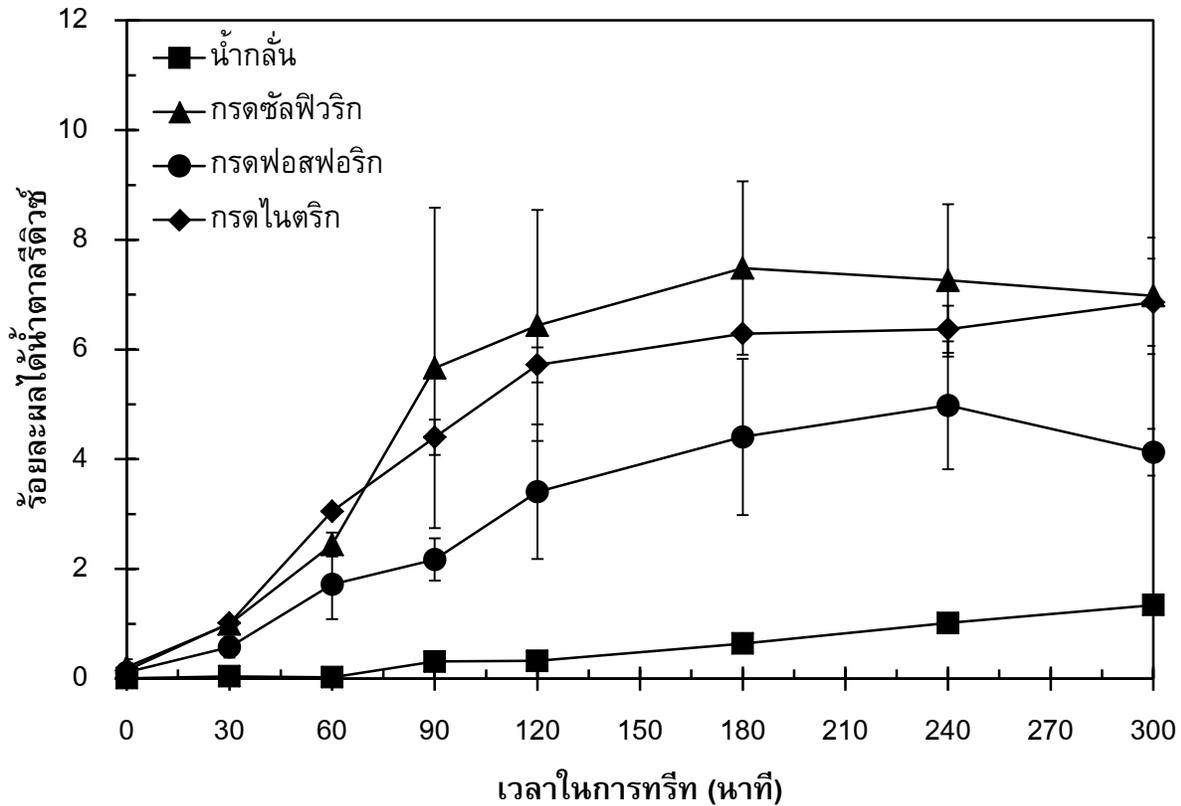
เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นที่ลดลงของกรดซาลิไซลิกภายหลังการเข้าทำปฏิกิริยากับอนุมูลไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นในสารละลายตัวอย่าง [17]

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ผลของชนิดตัวทำละลายในสารแขวนลอยเซลลูโลสและเวลาในการทรีทด้วยพลาสมาวิภาคของเหลว

ผลการวิเคราะห์ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนักในตัวทำละลาย 4 ชนิด คือ น้ำกลั่น กรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ กรดไนตริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ และกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ ที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาเป็นเวลา 0-300 นาที ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยใช้ทั้งสแตนเป็นขั้วอิเล็กโทรด แสดงดังรูปที่ 4

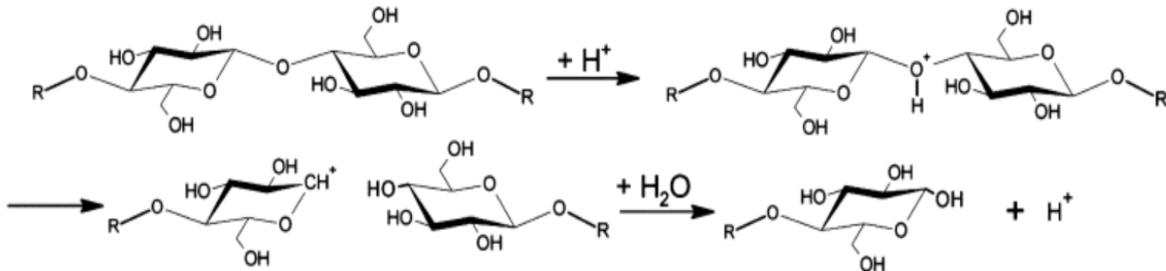
จากผลร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ของสารแขวนลอยเซลลูโลสในตัวทำละลายต่างชนิดกัน ที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา พบว่าเมื่อผ่านการทรีทด้วยพลาสมา สารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายในช่วงเวลา 90 นาทีแรก มีค่าร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ต่ำมาก จึงไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณได้ และค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ตั้งแต่เวลาที่ 90 นาที จนมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1% เมื่อเวลา 300 นาที ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบกับร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้กรดเป็นตัวทำละลาย พบว่าร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้กรดชนิดต่างๆ เป็นตัวทำละลาย มีค่ามากกว่ากรณีใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าสารแขวนลอยเซลลูโลสที่อยู่ในตัวทำละลายกรดสามารถถูกย่อยสลายเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้ดีกว่าในน้ำกลั่น และเมื่อเปรียบเทียบชนิดของกรดที่ใช้ พบว่า สารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นตัวทำละลาย มีร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดตั้งแต่เวลา 30 นาที จนถึง 120 นาที และสูงสุดเท่ากับ 5% ที่เวลา 240 นาที ในขณะที่เมื่อทรีทด้วยพลาสมาครบ 300 นาที ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์กลับลดลงเล็กน้อยเหลือ 4% ทั้งนี้อาจเนื่องจากการดฟอสฟอริกเป็นกรดอ่อน และมีความเข้มข้นต่ำ จึงอาจทำให้เกิดการย่อยสลายเซลลูโลสอย่างช้าๆ จากผลการวิเคราะห์สารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้ตัวทำละลายกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นกรดแก่ พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้ตัวทำละลายกรดไนตริกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดตั้งแต่เวลา 30 นาที จนถึง 120 นาที และค่อนข้างคงที่จนถึงเวลา 300 นาที โดยค่าร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์กรณีใช้กรดไนตริกมีค่าสูงสุดเท่ากับ 7 ในขณะที่สารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้ตัวทำละลายกรดซัลฟิวริกมีร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์สูงกว่ากรณีใช้กรดไนตริกเล็กน้อย โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของผลได้สูงที่สุดในช่วงเวลา 30 นาที ถึง 90 นาที จากนั้นจะมีอัตราการเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนถึงนาทีที่ 180 ซึ่งให้ค่าร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 8 ภายหลังจากที่ 180 ค่าร้อยละผลได้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนจนถึงนาทีที่ 300 นาที



รูปที่ 4 ร้อยละผลได้น้ำตาลรีตวาร์ชที่ได้จากสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในตัวทำละลาย 4 ชนิด คือ น้ำกลั่น กรดฟอสฟอริก กรดไนตริก และกรดซัลฟิวริก ซึ่งผ่านการทรีทด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลวที่ เวลา 0-300 นาที ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยใช้ทั้งสแตนเป็นขั้วอิเล็กโทรด

จากการวิเคราะห์ผลของร้อยละผลได้น้ำตาลรีตวาร์ชจะเห็นได้ว่า สารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายมีร้อยละผลได้น้ำตาลรีตวาร์ชที่ต่ำกว่าตัวทำละลายกรด เนื่องจากความสามารถในการแตกตัวของน้ำกลั่นให้ H^+ น้อยกว่าความสามารถในการแตกตัวให้ H^+ ของกรด จึงส่งผลให้การไฮโดรไลซิสเซลลูโลสซึ่งเป็นกระบวนการในการย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลรีตวาร์ชต่ำกว่ากรณีใช้กรดเป็นตัวทำละลาย หรือแทบจะไม่สามารถไฮโดรไลซิสเซลลูโลสด้วยน้ำได้ ทั้งนี้เพราะโครงสร้างส่วนใหญ่ของเซลลูโลสเป็นผลึก ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความแข็งแรง ย่อยสลายได้ยาก และเมื่อใช้ตัวทำละลายกรด จะเห็นได้ว่า ร้อยละผลได้น้ำตาลรีตวาร์ชมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลายน้ำกลั่น เนื่องจากกรดแตกตัวให้ H^+ ได้ดี จึงเพียงพอต่อการเข้าทำลายโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส เมื่อพิจารณาสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้ กรดฟอสฟอริกเป็นตัวทำละลาย พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีตวาร์ชต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริก เนื่องจากกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นกรดอ่อนสามารถแตกตัวให้ H^+ ได้เพียงบางส่วนเมื่อเปรียบเทียบกับกรดไนตริก (HNO_3) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ซึ่งเป็นกรดแก่ทั้ง 2 ชนิด ซึ่งสามารถแตกตัวให้ H^+ ได้ทั้งหมด ทั้งนี้เมื่อเปรียบกรดแก่ทั้งสองชนิด จะเห็นว่า กรดไนตริกมีจำนวน

ไฮโดรเจน 1 ตัว และกรดซัลฟิวริกมีจำนวนไฮโดรเจน 2 ตัว กรดซัลฟิวริกจึงสามารถแตกตัวให้ H^+ มากกว่า ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ในสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้กรดซัลฟิวริกมีค่าสูงกว่ากรดไนตริก และสูงที่สุดในกลุ่มตัวทำละลายทั้งสี่ชนิดที่ใช้ในการศึกษานี้ ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ L. Kupiainen และคณะ [18] ที่ได้ศึกษาเปรียบเทียบผลของการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสด้วยกรด 2 ชนิด คือ กรดฟอร์มิก ($HCOOH$) ความเข้มข้น 5-20% โดยน้ำหนัก และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 0.09-0.5% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 180-220 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซลลูโลสด้วยเทคนิค XRD พบว่าเซลลูโลสที่ไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5% มีค่าดัชนีความเป็นผลึกต่ำกว่าเซลลูโลสที่ไฮโดรไลซิสด้วยกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 20% แสดงให้เห็นว่า กรดซัลฟิวริกสามารถทำลายโครงสร้างความเป็นผลึกของเซลลูโลสได้ดีกว่ากรดฟอร์มิก ซึ่งเป็นผลจากการแตกตัวให้ H^+ ที่ดีกว่า เนื่องจากจำนวนของไฮโดรเจนของกรดซัลฟิวริกมีมากกว่ากรดฟอร์มิก ทำให้สามารถไฮโดรไลซิสเซลลูโลสได้ดีกว่า โดยกลไกการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสด้วยกรด แสดงดังรูปที่ 5



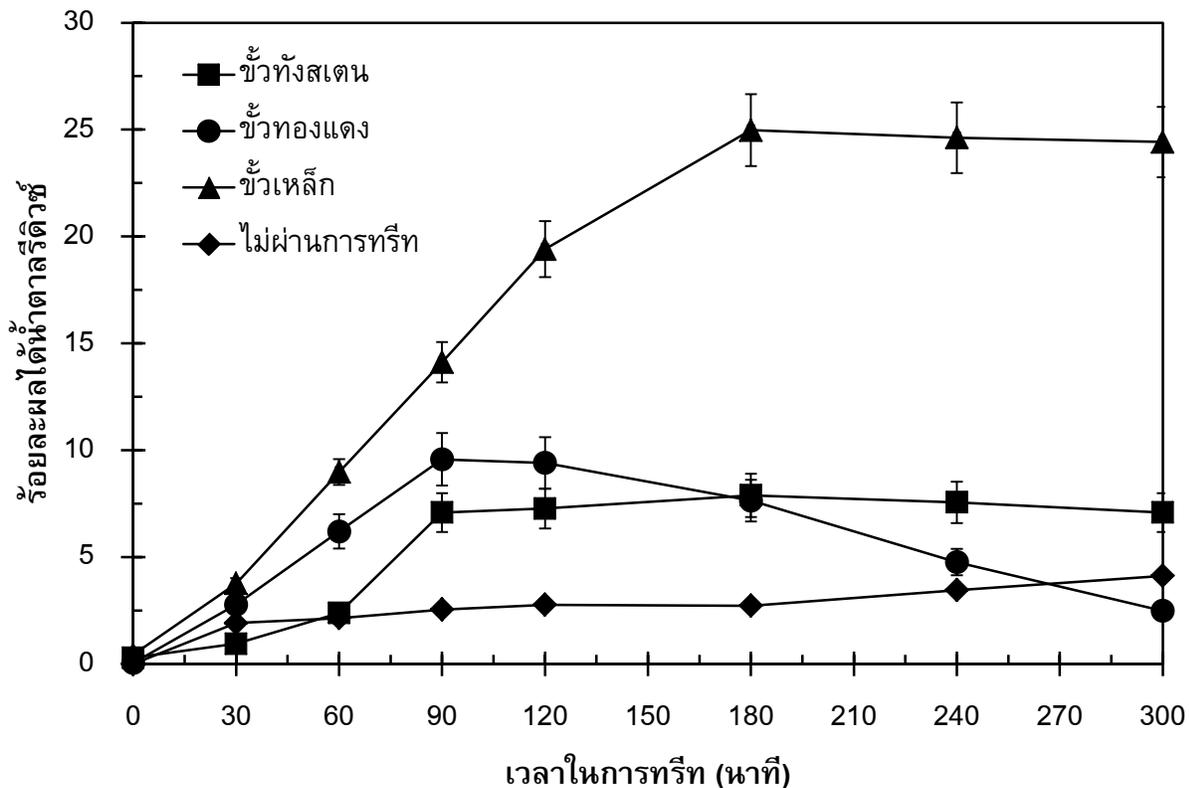
รูปที่ 5 กลไกการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสด้วยกรด [17]

จากรูปที่ 5 กลไกการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสด้วยกรดที่เกิดจากการแตกตัวของกรดในตัวทำละลายน้ำ ทำให้เกิด H^+ ที่มีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยา โดย H^+ จะเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะ β 1-4 ไกลโคซิดิกของเซลลูโลส ทำให้พันธะแยกออก เกิดหมู่คาร์โบเนียมไอออน ซึ่งโมเลกุลของน้ำในตัวทำละลายจะทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์โบเนียมไอออนของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส และเกิด H^+ ออกมา กลไกที่เกิดขึ้นจะทำให้เซลลูโลสเกิดการย่อยสลายเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการแตกตัวและปริมาณ H^+ ที่ได้จากการแตกตัวของกรดแต่ละชนิดด้วย

ผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรดและเวลาในการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลว

ผลการวิเคราะห์ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในตัวทำละลายกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดต่างกัน 3 ชนิด คือ ทั้งสแตน ทองแดง และเหล็ก ที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาเป็นเวลา 0-300 นาที ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และเปรียบเทียบกับร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ด้วยกระบวนการไฮโดรไล

ซิสที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา ในตัวทำละลายกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ (เนื่องจากระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลล์ูโลสในกรดซัลฟิวริกด้วยพลาสมา โดยใช้ขั้วเหล็กเป็น อิเล็กโทรดจะมีความร้อนเกิดขึ้นทำให้มีอุณหภูมิสูงสุด 60 องศาเซลเซียส ที่เวลา 300 นาที จึงเลือกใช้กรณี ให้ความร้อน 60 องศาเซลเซียส เป็นกรณีเปรียบเทียบ) แสดงดังรูปที่ 6



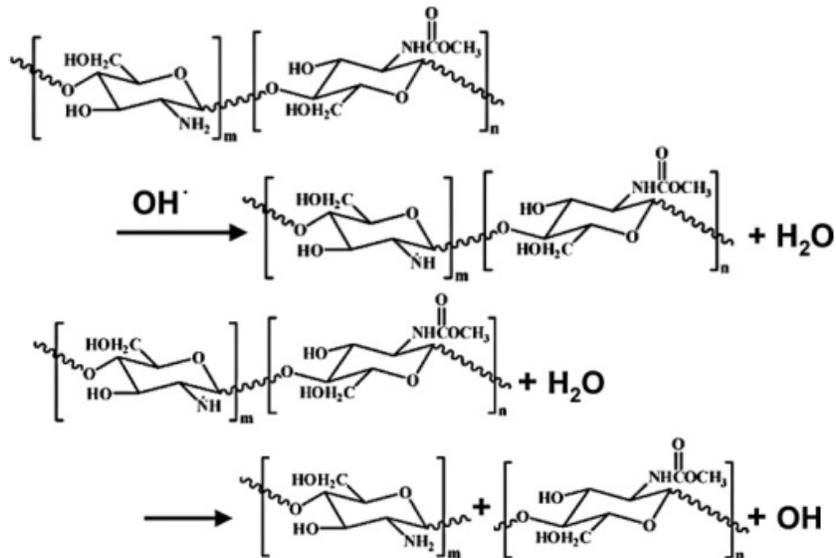
รูปที่ 6 ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัซที่ได้จากสารแขวนลอยเซลล์ูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทั้งสแตน ทองแดง และเหล็ก ทรีทด้วยพลาสมาเป็นเวลา 0-300 นาที ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิรตซ์ และร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัซที่ได้จากสารแขวนลอยเซลล์ูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ ด้วยการให้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียส (ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา)

จากผลร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัซของสารแขวนลอยเซลล์ูโลสเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างสารแขวนลอยเซลล์ูโลสที่ได้รับความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียส (ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา) และกรณีที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา พบว่าสารแขวนลอยเซลล์ูโลสที่ได้รับความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียส (ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา) มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัซน้อยมาก มีค่าสูงสุดเท่ากับ 3% นาทีที่ 300 ในกรณีสารแขวนลอยเซลล์ูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัซของสารแขวนลอยเซลล์ูโลส

ที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดต่าง ๆ มีค่ามากกว่ากรณีสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ได้รับความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียส (ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา) แสดงให้เห็นว่าสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาถูกย่อยสลายเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้มากกว่ากรณีเซลลูโลสที่ได้รับความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียส (ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา) เมื่อเปรียบเทียบสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด พบว่า สารแขวนลอยเซลลูโลสที่ใช้ทั้งสแตนเป็นขั้วอิเล็กโทรด มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตั้งแต่เวลา 30 นาที จนถึง 90 นาที ประมาณ 6-7% หลังจากนั้นค่าร้อยละผลได้จะค่อนข้างคงที่จนถึง 300 นาที ส่วนกรณีสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาที่ใช้ขั้วทองแดง พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์มีอัตราการเพิ่มขึ้นของผลได้ต่อเนื่องในช่วงเวลา 30 นาที ถึง 90 นาที โดยมีร้อยละผลได้สูงสุด 10 ภายหลังจากที่ 90 ร้อยละผลได้ลดลงอย่างช้าๆ จนถึงนาทีที่ 300 ในขณะที่สารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงที่สุดเมื่อเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดชนิดอื่น โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของผลได้สูงที่สุดในช่วงเวลา 30 นาที ถึง 180 นาที โดยมีร้อยละผลได้สูงที่สุด 25 จากนั้นค่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ค่อนข้างคงที่จนถึงนาทีที่ 300

จากการวิเคราะห์ผลเปรียบเทียบร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ได้รับความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียส (ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา) และกรณีที่ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมามีค่าสูงกว่ากรณีที่ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา เนื่องจากพลาสมาซึ่งเกิดจากการป้อนกระแสไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายไฟฟ้า เชื่อมต่อกับขั้วอิเล็กโทรดของถังปฏิกรณ์พลาสมาที่บรรจุสารแขวนลอยเซลลูโลส กระแสไฟฟ้าจะทำให้เกิดพลังงานกระตุ้นให้สารละลายแตกตัวเป็นอนุภาคต่างชนิดกัน โดยเฉพาะอนุมูลไฮดรอกซิลเป็นอนุมูลอิสระที่มีความว่องไว ทำให้เข้าทำปฏิกิริยาที่ β 1-4 ไกลโคไลติกของเซลลูโลสส่งผลให้เกิดการย่อยสลายเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ สอดคล้องกับรายงานของ Prasertsung I. และคณะ [15] ซึ่งแสดงกลไกการย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว โดยสารละลายเมื่อได้รับพลังงานจากพลาสมาจะทำให้เกิดอนุมูลออกซิเจน จากนั้นอนุมูลออกซิเจนทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัวกลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งเป็นปัจจัยในการลดน้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานหลังผ่านการทรีทแล้ว โดยพันธะไกลโคไลติกของโคโตซานถูกทำลายด้วยอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งเป็นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการทรีทด้วยพลาสมา ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลถูกตัดขาดทำให้โคโตซานมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง แสดงในสมการ 1 และรูปที่ 7

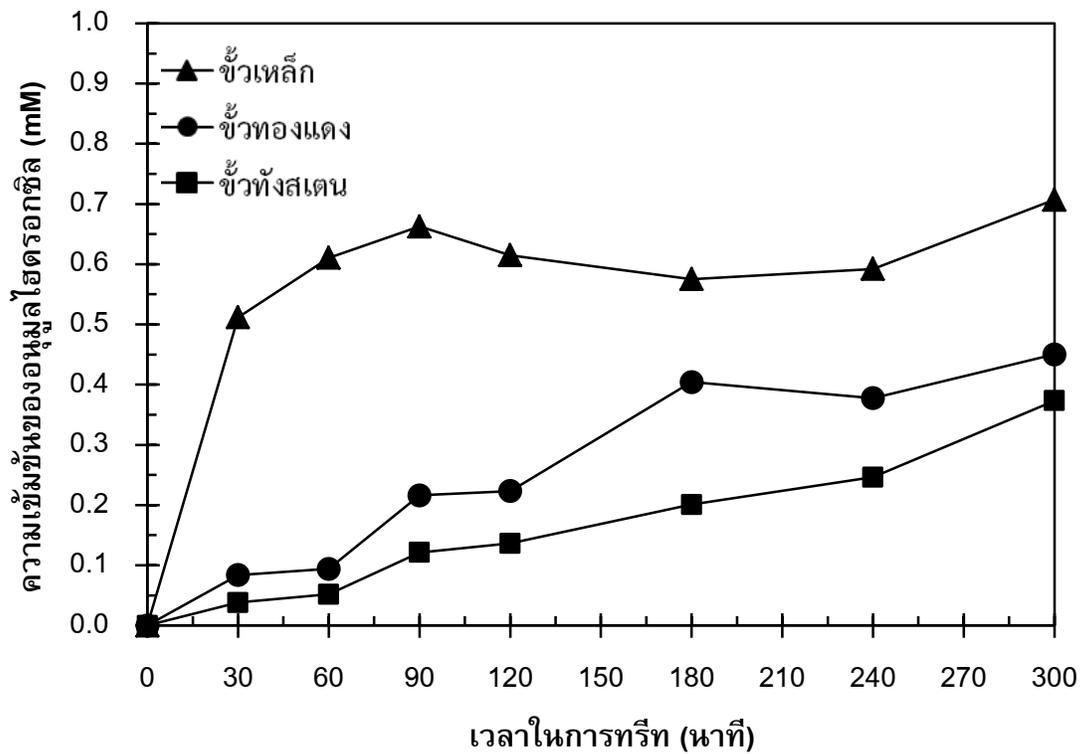




รูปที่ 7 แสดงกลไกการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว [15]

เนื่องจากไคโตซานเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิกเช่นเดียวกับเซลลูโลส จึงทำให้มีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน ดังนั้นกลไกการย่อยสลายเซลลูโลสด้วยพลาสมาจึงมีความเป็นไปได้ที่จะมีลักษณะกลไกแบบเดียวกันกับการย่อยสลายไคโตซานด้วยพลาสมา อนุโมลที่เกิดขึ้นระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาจะสามารถทำปฏิกิริยากับธาตุในระบบเกิดเป็นอนุโมลไฮดรอกซิล ซึ่งตรวจวัดในระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาที่เวลาต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 8

ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของอนุโมลไฮดรอกซิลในสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทังสเทน ทองแดง และเหล็ก เป็นเวลา 0-300 นาที ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วทังสเทน มีความเข้มข้นของอนุโมลไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ตั้งแต่เวลา 0 นาที จนถึงเวลา 300 นาที โดยมีค่าความเข้มข้นของอนุโมลไฮดรอกซิลสูงที่สุด 0.4 มิลลิโมลาร์ ที่เวลา 300 นาที และเมื่อใช้ทองแดงเป็นขั้วอิเล็กโทรดในการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลส พบว่าความเข้มข้นของอนุโมลไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง คล้ายกับกรณีที่ใช้ทังสเทนเป็นขั้วอิเล็กโทรด แต่มีค่าความเข้มข้นมากกว่าเล็กน้อย ในขณะที่เมื่อพิจารณาความเข้มข้นอนุโมลไฮดรอกซิลของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด พบว่าความเข้มข้นอนุโมลไฮดรอกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วภายใน 30 นาทีแรกของการทรีทพลาสมา โดยมีค่า 0.5 มิลลิโมลาร์ จากนั้นความเข้มข้นอนุโมลไฮดรอกซิลจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนถึงเวลา 90 นาที ภายหลังจาก 90 นาทีความเข้มข้นจะไม่มีเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนจนถึงนาทีที่ 300 โดยมีค่าสูงสุด 0.7 มิลลิโมลาร์



รูปที่ 8 ความเข้มข้นของอนุมูลไฮดรอกซิลที่ตรวจพบในสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ ทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ชั่วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทั้งสแตน ทองแดง และ เหล็ก เป็นเวลา 0-300 นาที ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์

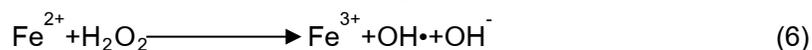
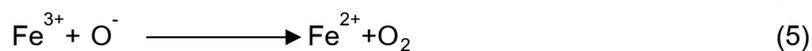
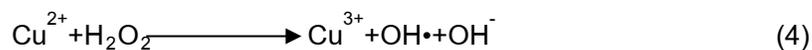
การเกิดอนุมูลไฮดรอกซิลในสารแขวนลอยเซลลูโลสระหว่างการทรีทด้วยพลาสมามีความสำคัญต่อการย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวิซ เนื่องจากอนุมูลไฮดรอกซิลมีความว่องไวในการเข้าทำลายพันธะไกลโคซิดิกของเซลลูโลส โดยอนุมูลไฮดรอกซิลเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระที่เกิดจากแตกตัวของสารละลายและไอออนโลหะของชั่วอิเล็กโทรด เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากพลาสมา โดยชนิดของอนุมูลที่หลุดออกจากชั่วอิเล็กโทรดสามารถตรวจสอบได้ด้วย OES ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ T. Tantiplapol และคณะ [19] ซึ่งศึกษาการย่อยสลายโคโตซานด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลวที่เวลา 0-300 นาที ความถี่ไฟฟ้า 15-30 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยได้ทำการตรวจวัดความยาวคลื่นในช่วงสมบัติการปล่อยพลังงานของอนุมูลภายในสารละลายโคโตซานระหว่างทรีทด้วยพลาสมา พบว่าอนุมูลทองแดงที่เกิดจากการแตกตัวของชั่วทองแดงเมื่อได้รับพลังงานระหว่างการทรีทด้วยพลาสมา มีสมบัติการปล่อยพลังงานที่ความยาวคลื่น 324.5 และ 521.8 นาโนเมตร และอนุมูลเหล็กที่เกิดขึ้นเมื่อชั่วเหล็กได้รับพลังงานระหว่างการทรีทโคโตซานด้วยพลาสมามีสมบัติการปล่อยพลังงานที่ความยาวคลื่น 259.941 และ 425.8 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังตรวจพบอนุมูลของไฮโดรเจนซึ่งมีสมบัติการปล่อยพลังงานที่ความยาวคลื่น 656.3 นาโนเมตร และอนุมูลของออกซิเจนมีสมบัติการปล่อยพลังงานที่ความยาวคลื่น 777 นาโนเมตร ซึ่งอนุมูลของไฮโดรเจนและ

ออกซิเจนเกิดขึ้นจากการแตกตัวของสารละลาย ในขณะที่สารละลายโคโตซานที่ทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ ทั้งสแตนเป็นขั้วอิเล็กโทรดมี การตรวจพบเพียงอนุมูลของไฮโดรเจนและออกซิเจน ไม่พบอนุมูลของ ทั้งสแตน อาจเนื่องจากขั้วทั้งสแตนมีการสึกกร่อนน้อยในระหว่างการทำทรีทด้วยพลาสมา ทำให้ไม่เกิดการแตก ตัวของอนุมูลทั้งสแตนในระบบทั้งนี้การเกิดอนุมูลแต่ละชนิดที่ขึ้นอยู่กับชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ โดยส่งผล ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปในระบบและสามารถสร้างอนุมูลไฮดรอกซิลเพื่อย่อยสลายเซลล์โลส

จากผลการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของอนุมูลไฮดรอกซิลในสารแขวนลอยเซลล์โลสที่ทรีทด้วย พลาสมา พบว่าสารแขวนลอยเซลล์โลสที่ทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วทั้งสแตน ตรวจพบความเข้มข้นของ อนุมูลไฮดรอกซิลน้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับสารแขวนลอยเซลล์โลสที่ทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้ว ทองแดงและเหล็ก เนื่องจากพลาสมาจะกระตุ้นให้ขั้วทองแดงและขั้วเหล็กเกิดกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส ทำให้เกิดอนุภาคของทองแดงและอนุภาคของเหล็ก ซึ่งอนุภาคเหล่านี้จะสามารถเกิดเป็นไอออนของ ทองแดง (Cu^{2+}) และไอออนของเหล็ก (Fe^{2+}) จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังแสดงในสมการ (2) และสมการ (3) [14,20] ตามลำดับ



ไอออนของทองแดงและไอออนของเหล็กที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะสามารถสร้างอนุมูลไฮดรอกซิลได้ เมื่อไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาเฟนตอนที่เกิดจากการสึกกร่อนของขั้ว ทองแดงและขั้วเหล็ก แสดงดังสมการ (4) และสมการ (5) ตามลำดับ



ปฏิกิริยาเฟนตอนของเหล็ก (สมการ (5)) ประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อย 2 ปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่า Fe^{3+} ทำปฏิกิริยากับ O^- เกิดเป็น Fe^{2+} จากนั้น Fe^{2+} จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ได้ Fe^{3+} ซึ่ง Fe^{3+} จะสามารถทำปฏิกิริยาสร้าง Fe^{2+} ต่อไปได้ ดังนั้นการทำทรีทพลาสมาด้วยขั้วเหล็กจึง สามารถเกิด Fe^{2+} ได้ 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาเฟนตอน ทำให้สารแขวนลอย เซลล์โลสที่ทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วเหล็กมีอนุมูลไฮดรอกซิลมากกว่าขั้วอิเล็กโทรดชนิดอื่น สอดคล้องกับ ผลการวิเคราะห์ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลล์โลสที่ทรีทพลาสมาด้วยขั้วเหล็กซึ่งมี ค่าสูงสุด แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเฟนตอนสามารถส่งเสริมให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลได้เพิ่มขึ้น ดังเห็นได้จาก

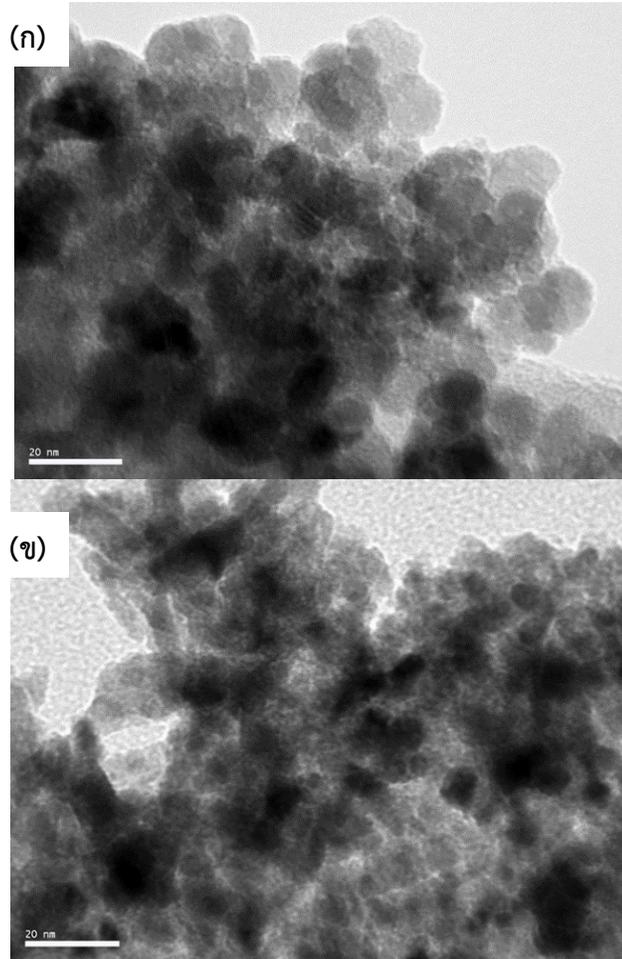
การตรวจพบความเข้มข้นของอนุภาคไฮดรอกซิลที่เกิดจากการใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด ที่มากกว่ากรณีใช้ขั้วทองแดงและขั้วทังสเตน

ลักษณะสัญญาณของอนุภาคที่สึกกร่อนจากขั้วอิเล็กโทรดระหว่างทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาวิภาคของเหลว

ภายหลังการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทังสเตน ทองแดง และเหล็ก ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์เป็นเวลา 300 นาที ได้นำสารตัวอย่างไปแยกส่วนด้วยการปั่นเหวี่ยง จากนั้นนำส่วนของแข็งไปแยกผงอนุภาคของขั้วอิเล็กโทรดด้วยการใช้แม่เหล็กไฟฟ้าดูดออก และทำการวิเคราะห์เพื่อยืนยันขนาดและการมีอยู่ของอนุภาคโลหะในสารแขวนลอยเซลลูโลสระหว่างการทรีทด้วยพลาสมา กรณีที่ใช้ขั้วทังสเตนไม่สามารถเก็บตัวอย่างอนุภาคของทังสเตน เพื่อวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณได้ เนื่องจากส่วนของแข็งที่แยกได้จากสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ ทรีทด้วยพลาสมา มีปริมาณน้อยและไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาจึงไม่สามารถนำมาวิเคราะห์ได้ ซึ่งเป็นเหตุให้มีเพียงผงอนุภาคของทองแดงและเหล็ก ที่ถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังแสดงผลในรูปที่ 6

กรณีใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด (รูปที่ 6 (ก)) จะสังเกตว่า อนุภาคเหล็กมีรูปร่างคล้ายทรงกลม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 10 นาโนเมตร ในขณะที่ขั้วทองแดงที่สึกกร่อนมีลักษณะอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอน มีขนาดเล็กเฉลี่ยประมาณ 5 นาโนเมตร (รูปที่ 6 (ข))

เมื่อพิจารณาลักษณะสัญญาณของอนุภาคที่สึกกร่อนออกจากขั้วเหล็กและขั้วทองแดง ในระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาจากรูปที่ 6 อนุภาคเหล่านี้มีขนาดเล็กมาก จึงคาดว่าจะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอภายในสารแขวนลอยเซลลูโลส เนื่องจากการปั่นกวนสารแขวนลอยภายในถังปฏิกรณ์พลาสมาระหว่างการทรีทจะช่วยส่งเสริมให้เกิดอนุภาคไฮดรอกซิลในระบบได้เพิ่มขึ้น เกิดปฏิกิริยาเฟนตอนขึ้นระหว่างผิวสัมผัสของอนุภาคโลหะและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่กระจายอยู่ในระบบ จากรายงานของ A.R. Tehrani และคณะ [21] ซึ่งได้ศึกษาการย่อยสลายสีย้อมผ้าในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์เฟอไรต์ (Copper ferrite nanoparticles, CFNs) ที่มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนจากการวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณด้วยเทคนิค TEM พบว่าลักษณะอนุภาคส่วนใหญ่เป็นทรงกลมขนาดเล็กเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 21 นาโนเมตร ซึ่งเป็นลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ทำให้ช่วยส่งเสริมการย่อยสลายสีย้อมผ้าจากน้ำเสียที่ปล่อยจากโรงงาน เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนสามารถกระจายในของเหลวได้อย่างสม่ำเสมอ และมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 6 ลักษณะสัณฐานของอนุภาคที่สกัดจากข้าวโอ๊ตระหว่างการทำรีดสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ด้วยพลาสมาในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ โดยใช้เหล็กและทองแดงเป็นขั้วอิเล็กโทรด ที่เวลา 300 นาที ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก) เมื่อใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด (ข) เมื่อใช้ทองแดงเป็นขั้วอิเล็กโทรด (สเกลบาร์เท่ากับ 20 นาโนเมตร)

ผลของพลาสมาวิฤภาคของเหลวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างความเป็นผลึกของเซลลูโลส

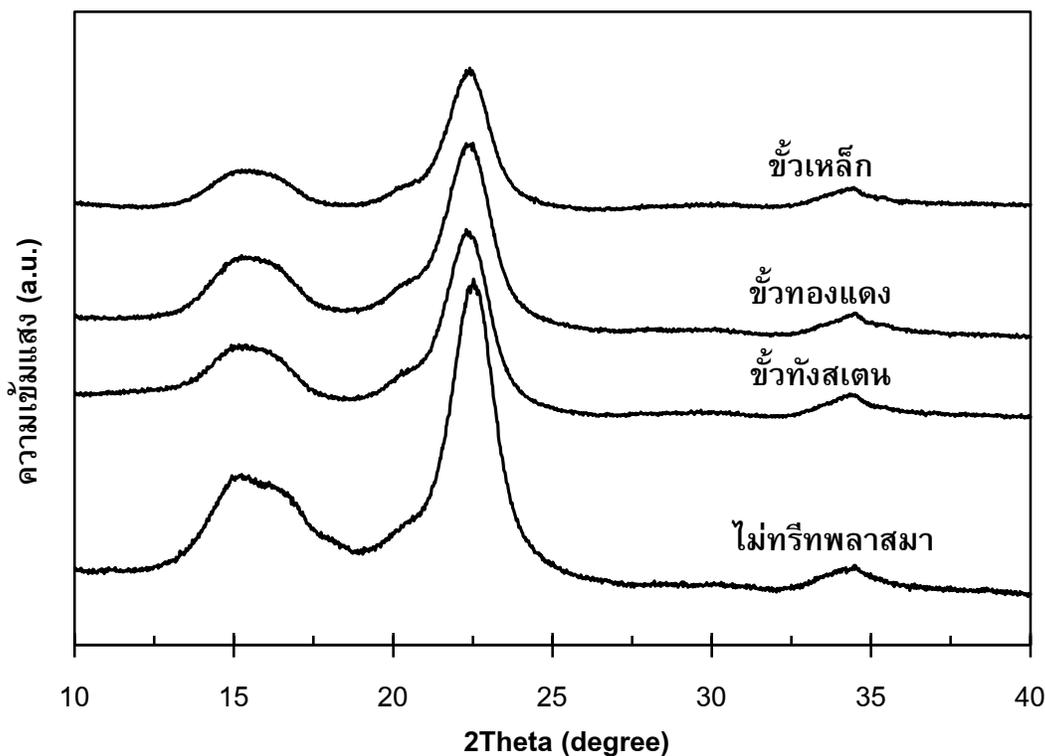
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสในสารแขวนลอยเซลลูโลส ที่ผ่านการรีดด้วยพลาสมา ในกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทั้งสแตน ทองแดง และเหล็ก ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 300 นาที เปรียบเทียบกับเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการรีดด้วยพลาสมา แสดงดังรูปที่ 7

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซลลูโลสในสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการรีดและไม่รีดด้วยพลาสมา พบว่าเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการรีดด้วยพลาสมาจะแสดงพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 15.1 และ 22.5 องศา ซึ่งพีคดังกล่าวแสดงความเป็นผลึกของเซลลูโลส [21-22] ภายหลังจากผ่านการรีดด้วย

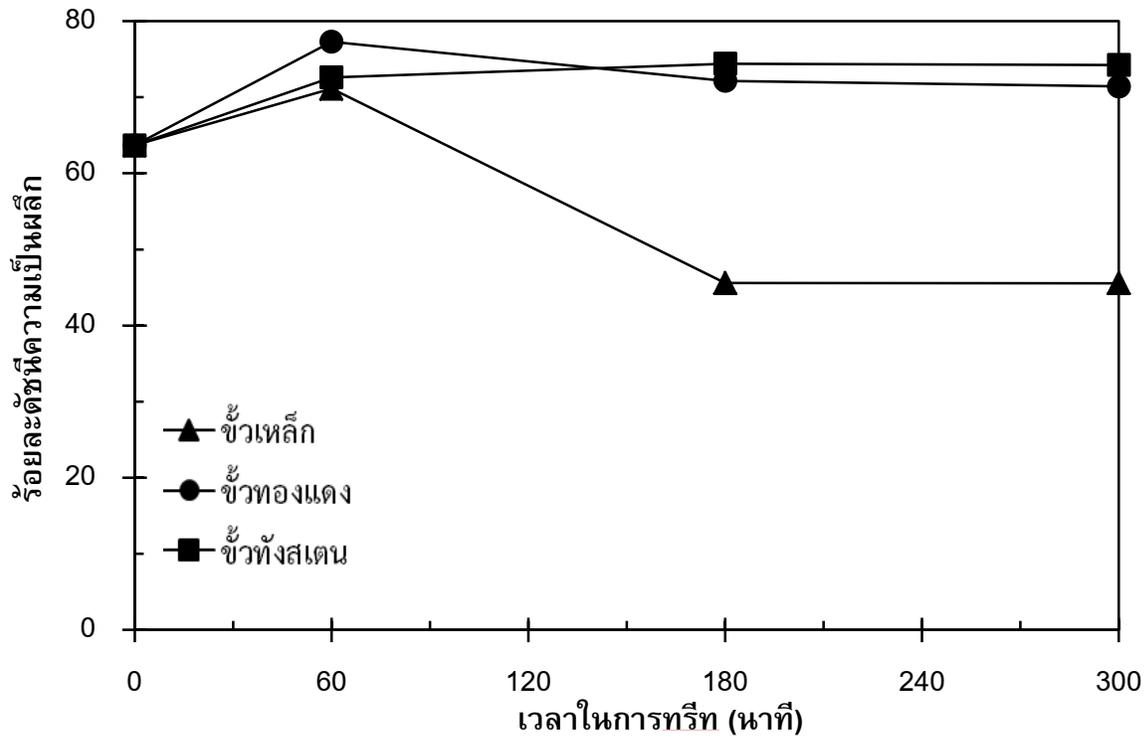
พลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทั้งสแตน ทองแดง และเหล็ก เป็นเวลา 300 นาที พบว่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 15.1 และ 22.5 องศา ลดต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งให้เห็นว่าพลาสมาสามารถทำลายโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสได้ ทำให้เกิดโครงสร้างแบบอสัณฐานเพิ่มขึ้น ซึ่งโครงสร้างแบบอสัณฐานของเซลลูโลสจะถูกย่อยสลายได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าลักษณะของพีคที่แสดงถึงโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสที่ผ่านการทรีท ด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด ยังไม่แสดงความแตกต่างกันอย่างชัดเจน เมื่อคำนวณร้อยละดัชนีความเป็นผลึกของเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด เป็นเวลา 0-300 นาที ในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 8 พบว่าเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมามีร้อยละดัชนีความเป็นผลึก 63 ในขณะที่เซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาที่ใช้ขั้วทั้งสแตนและทองแดง พบว่าร้อยละดัชนีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นโดยมีค่าประมาณ 75-79 ที่เวลา 60 นาที และค่อนข้างคงที่จนเวลาในการทรีทครบ 300 นาที ทั้งนี้ร้อยละดัชนีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเนื่องจากโครงสร้าง อสัณฐานของเซลลูโลสถูกทำลายด้วยการทรีทพลาสมา ทำให้ส่วนโครงสร้างของเซลลูโลสส่วนใหญ่ที่คงอยู่เป็นโครงสร้างแบบผลึก ส่วนเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด พบว่าร้อยละดัชนีความเป็นผลึกของเซลลูโลสที่เวลา 60 นาที มีค่าสูงสุดเท่ากับ 72 จากนั้นลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยมีค่าร้อยละดัชนีความเป็นผลึกประมาณ 48 เมื่อทรีทด้วยพลาสมาเป็นเวลา 180 นาที จากนั้นค่าร้อยละดัชนีความเป็นผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนจนถึงเวลา 300 นาที เมื่อเปรียบเทียบกับ การทรีทโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดอื่น

จากการวิเคราะห์ร้อยละดัชนีความเป็นผลึกของเซลลูโลสในสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการทรีท และผ่านการทรีทด้วยพลาสมา พบว่าเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมามีร้อยละความเป็นผลึกค่อนข้างสูง (โครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยโครงสร้างผลึกมากกว่าโครงสร้างอสัณฐาน) หลังจากเซลลูโลสผ่านการทรีทด้วยพลาสมาที่ใช้ขั้วทั้งสแตนและทองแดงเป็นขั้วอิเล็กโทรด พบว่าร้อยละดัชนีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเข้าสู่เวลาที่ 60 และค่อนข้างคงที่จนถึงเวลาครบ 300 นาที ซึ่งมีค่าร้อยละดัชนีความเป็นผลึกสูงกว่าเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา เนื่องจากโครงสร้างอสัณฐานของเซลลูโลสถูกทำลาย ทำให้เซลลูโลสมีเพียงโครงสร้างผลึกซึ่งมีความแข็งแรงกว่าอสัณฐาน สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณของอนุมูลไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมา (รูปที่ 5) จะเห็นได้ว่าปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นระหว่างการทรีทด้วยพลาสมาที่ใช้ขั้วทั้งสแตนและขั้วทองแดงมีน้อย ทำให้ไม่เพียงพอต่อการเข้าทำลายโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสได้ เมื่อพิจารณากรณีที่ใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด พบว่าร้อยละดัชนีความเป็นผลึกต่ำสุดเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดชนิดอื่น เนื่องจากสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาที่ใช้ขั้วเหล็กสามารถสร้างอนุมูลไฮดรอกซิลในระบบได้มากกว่าขั้วทั้งสแตนและ ขั้วทองแดง ทำให้มีปริมาณเพียงพอในการเข้าทำลายพันธะ β 1-4 ไกลโคซิดิกของเซลลูโลส ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง ส่งผลให้เซลลูโลสถูกย่อยสลายได้ดีกว่าขั้วอิเล็กโทรดชนิดอื่น สอดคล้องกับงานวิจัยของ W. Zhong และคณะ [14] ศึกษาการย่อยสลายเซลลูโลสด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี ที่ดำเนินการโดยใช้ชนิดของขั้วอิเล็กโทรด คือ กราไฟต์และพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลิน (PTFE) และเติม 2 - เอทิลแอนทราควิ

โนน (2-ethylanthraquinone : EAQ) ลงในสารละลายเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยาเฟนตัน (Fenton reaction) จากผลการตรวจวัดปริมาณ H_2O_2 ด้วยเทคนิค Molybdate โดยใช้เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectroscopy) พบว่า อนุมูลไฮดรอกซิลที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาเฟนตันและการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระบบ ทำให้ดีกรีแสดงความเป็นผลึกทั้งหมดของเซลลูโลส (Total degree of crystalline) ลดลงจาก 22,452 เป็น 15,272 เมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการย่อยสลาย จากการศึกษาค้นคว้าวิจัยที่เกิดขึ้นหลังผ่านการย่อยสลายเซลลูโลส พบว่า ผลได้ของน้ำตาลที่ละลายน้ำและ 5-HMF มีปริมาณสูงสุดเท่ากับ 10.2% และ 5.6% ตามลำดับ



รูปที่ 7 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซลลูโลสในสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการทรีทและผ่านการทรีทด้วยพลาสมาในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทั้งสแตน ทองแดง และเหล็ก ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 300 นาที



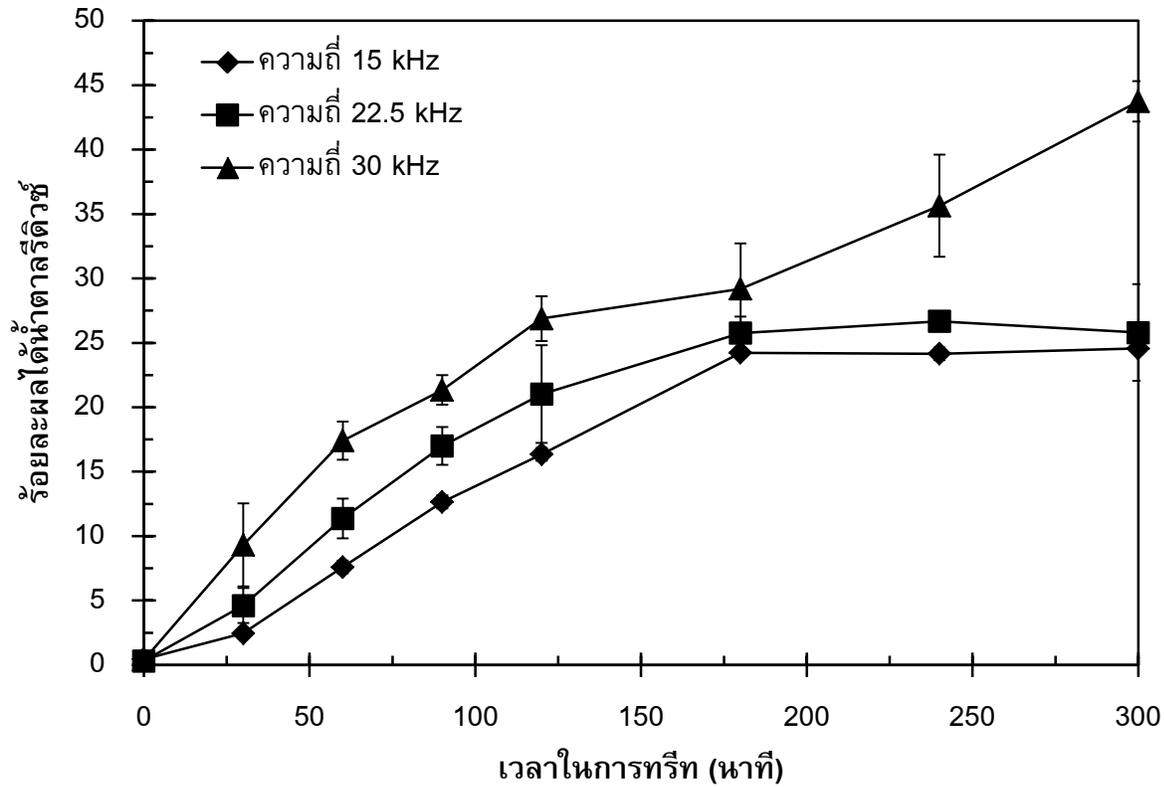
รูปที่ 8 ร้อยละดัชนีความเป็นผลึกของเซลลูโลสในสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการทรีทและผ่านการทรีทด้วยพลาสมาในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ โดยใช้ข้าวเปลือกโทรด 3 ชนิด คือ ทั้งสเด้น ทองแดง และเหล็ก ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 0-300 นาที

ผลของการเปลี่ยนแปลงความถี่ที่มีต่อร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์

จากผลการวิเคราะห์ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ ที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา โดยใช้ข้าวเปลือก ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 0-300 นาที พบว่ามีค่าร้อยละผลได้สูงสุด (รูปที่ 3) เมื่อเปรียบเทียบกับกรณี ที่ทรีทพลาสมาด้วยข้าวเปลือกโทรดชนิดอื่น ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาผลของการเพิ่มความถี่พลาสมาที่มีต่อร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ โดยศึกษาที่ความถี่แตกต่างกัน 3 ค่า คือ 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ แสดงในรูปที่ 9

จากผลของร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากสารแขวนลอยเซลลูโลส ที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาที่ความถี่เพิ่มขึ้นในรูป 9 พบว่าสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ทรีทด้วยพลาสมาความถี่ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดตั้งแต่ 30 นาที จนมีร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 28 ที่เวลา

180 นาที และค่อนข้างคงที่จนครบ 300 นาที ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบสารแขวนลอยเซลล์ูโลสที่ทรีทด้วย พลาสมาความถี่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัชเพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มการทรีท (เวลา 0 นาที) จน มีค่าร้อยละผลได้สูงสุดที่เวลา 300 นาที เท่ากับ 43 ซึ่งมีค่าสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารแขวนลอยเซลล์ูโลส ที่ทรีทด้วยความถี่ต่ำกว่า (ความถี่ 15 และ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์)



รูปที่ 9 ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัชที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลล์ูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในสารละลายกรด ซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ ซึ่งผ่านการทรีทด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลว ความถี่ไฟฟ้า 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 0-300 นาที โดยใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด

จากการวิเคราะห์ผลของร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัชจะเห็นได้ว่า สารแขวนลอยเซลล์ูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาเมื่อเพิ่มความถี่จาก 15 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นความถี่ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวัชเพิ่มมากกว่ากรณีที่ใช้พลาสมาความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งเริ่มต้นเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดตั้งแต่นาทีที่ 30 จนถึงนาทีที่ 180 จากนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนจนถึงนาทีที่ 300 เนื่องจากความถี่ของพลาสมาที่สูงขึ้นจะทำให้พลังงานภายในระบบสูงขึ้น ส่งผลให้พลังงานที่เกิดขึ้นกระตุ้นให้สารละลายแตกตัวเป็นอนุมูล

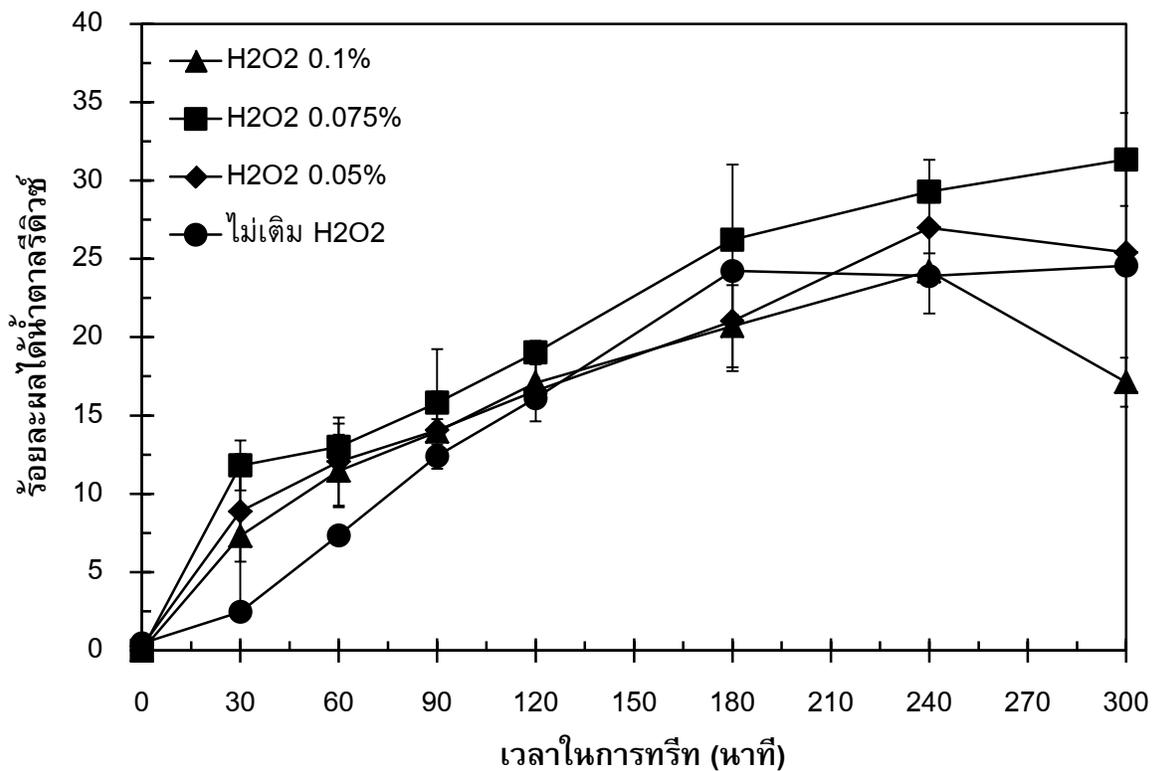
อิสระได้มากยิ่งขึ้น อนุมูลอิสระจะทำปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งสามารถเข้าย่อยสลาย เซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้ จะเห็นได้ว่าช่วงเวลาในการทรีทที่มีค่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ค่อนข้างคงที่ อาจจะเป็นผลมาจากพลังงานที่เกิดในระบบไม่เพียงพอต่อการกระตุ้นให้สารละลายแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระได้ทั้งหมด ในขณะที่สารแขวนลอยเซลลูโลสที่ทรีทด้วยพลาสมาที่เพิ่มความถี่เป็น 30 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนและต่อเนื่องตั้งแต่เวลา 0 นาที จนถึง 300 นาที โดยมีค่าร้อยละผลได้สูงสุด 43 ซึ่งสูงกว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ทรีทด้วยพลาสมาความถี่ 15 และ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ เนื่องจากพลังงานที่เกิดขึ้นในระบบมีมากกว่า ส่งผลให้พลังงานที่เกิดขึ้นกระตุ้นให้สารละลายแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระได้มาก อาจเป็นผลให้เกิดการย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้ดีกว่า จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวจึงคาดว่า ถ้าทำการเพิ่มความถี่ให้ระบบพลาสมามากกว่า 30 กิโลเฮิร์ตซ์ ในระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลส อาจส่งผลให้มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มมากขึ้น แต่เนื่องจากอุปกรณ์กำเนิดพลาสมาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีข้อจำกัดคือ ความถี่ต่ำสุดที่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และสูงสุดที่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์

ผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารแขวนลอยเซลลูโลสที่มีต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์

จากผลการวิเคราะห์ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ ที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วเหล็ก ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 0-300 นาที (จากรูปที่ 3) พบว่าค่าร้อยละผลได้สูงสุด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาที่ใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด มีการเกิดปฏิกิริยาเฟนทอน (จากสมการที่ 4 และ 5) ซึ่งส่งผลให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลที่สามารถย่อยสลายเซลลูโลสดังได้กล่าวไว้แล้วก่อนหน้านี้ ดังนั้นจึงได้ศึกษาผลของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.1% 0.05% และ 0.075% โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากผลร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ของสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา โดยทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แสดงในรูปที่ 10 พบว่าร้อยละผลได้ในกรณีที่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนในช่วงเวลาเริ่มต้นของการทรีทเทียบกับกรณีที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบสารแขวนลอยเซลลูโลสที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.1% 0.075% และ 0.05% โดยปริมาตร ที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา พบว่าการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารแขวนลอยเซลลูโลสทั้ง 3 ปริมาณ มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนในช่วงเวลา 0-60 นาที ภายหลังจากที่ 90 มีแนวโน้มผลได้น้ำตาล

รีดิวซ์ที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.075% โดยปริมาตร มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดประมาณ 32 ที่เวลา 300 นาที ซึ่งมีค่าสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีอื่น เมื่อพิจารณาสารแขวนลอยเซลลูโลสที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.05% โดยปริมาตร พบว่ามีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดประมาณ 27 ที่เวลา 240 นาที จากนั้นผลได้ลดลงจนมีค่าเท่ากับกรณีที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่เวลา 300 นาที และที่น่าสังเกตคือ สารแขวนลอยเซลลูโลสที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.1% โดยปริมาตร มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ลดลงต่ำกว่ากรณีที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์



ออกไซด์ที่เวลา 300 นาที โดยมีค่าร้อยละผลได้ประมาณ 17

รูปที่ 10 ร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดจากสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.04 โมลาร์ ซึ่งผ่านการทรีทด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลว ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 0-300 นาที ใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด โดยมีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.1% 0.05% และ 0.075% โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากผลการวิเคราะห์สารแขวนลอยเซลล์โลสที่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงกว่ากรณีที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วงเวลาเริ่มต้นของการทรีทด้วยพลาสมา แสดงให้เห็นว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมลงในระบบมีส่วนช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเฟนตอนเพิ่มขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาเฟนตอนจะทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล ทำให้สามารถย่อยสลายเซลล์โลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้มาก เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกรณีสารแขวนลอยเซลล์โลสที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ จะเห็นว่ากรณีที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.1% โดยปริมาตร ที่เวลา 300 นาที มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ต่ำกว่ากรณีที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้อาจเนื่องจากปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีในระบบมากเกินไป ทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาเฟนตอนในระบบ เมื่อพิจารณากรณีที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.05% และ 0.075% โดยปริมาตร จะเห็นว่ามีค่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ไม่ต่างกันมาก ซึ่งการเติมเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.075% โดยปริมาตร ในสารแขวนลอยเซลล์โลสจะส่งผลให้มีค่าร้อยละได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุด ที่เวลาในการทรีท 300 นาที ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมในระบบเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาเฟนตอน แสดงให้เห็นว่าการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.075% โดยปริมาตร ในสารแขวนลอยเซลล์โลสเป็นปริมาณที่เหมาะสม ซึ่งจะสามารถช่วยเพิ่มการย่อยสลายเซลล์โลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้มากขึ้นในกระบวนการทรีทด้วยพลาสมา

จากผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลทั้งหมด แสดงให้เห็นว่าการย่อยสลายสารแขวนลอยเซลล์โลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยพลาสมาวิฤภาคของเหลวมีปัจจัยที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ คือ ชนิดของตัวทำละลายในสารแขวนลอยเซลล์โลส ชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการทรีทสารแขวนลอยเซลล์โลสด้วยพลาสมา ความถี่ของพลาสมาที่ใช้ระหว่างการทรีท และการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ผลจากการศึกษาพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดที่ส่งผลให้มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุด คือ สารแขวนลอยเซลล์โลสที่ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลาย และมีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.075% โดยปริมาตร ใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด และความถี่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ ในการทรีทด้วยพลาสมา ซึ่งสภาวะดังกล่าวทำให้ระบบเกิดการสีก่อนของขั้วเหล็กและเกิดปฏิกิริยาเฟนตอนได้มาก ส่งผลให้ปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลในระบบสูงจึงย่อยสลายเซลล์โลสได้ดี

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว ซึ่งทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลส 1% โดยน้ำหนัก ด้วยพลาสมา เมื่อทำการวิเคราะห์ผลของชนิดตัวทำละลายในสารแขวนลอยเซลลูโลสที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ 4 ชนิด ได้แก่ น้ำกลั่น กรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ กรดไนตริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ และกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ พบว่าสารแขวนลอยเซลลูโลสใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลายมีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายชนิดอื่น ดังนั้นจึงเลือกกรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลายในสารแขวนลอยเซลลูโลส เพื่อศึกษาชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ ชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการวิเคราะห์ ได้แก่ ทังสเตน ทองแดง และเหล็ก พบว่าร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดเมื่อใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรดในการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมา ซึ่งสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้นอนุมลไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมา โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลาย และใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด พบว่ามีอนุมลไฮดรอกซิลเกิดขึ้นในระบบสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้อิเล็กโทรดชนิดอื่น

ในระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทองแดงและเหล็ก ซึ่งเกิดการสึกกร่อนของขั้วอิเล็กโทรดเป็นอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในสารแขวนลอยเซลลูโลสที่ถูกปั่นกววนตลอดเวลาในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมา จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของอนุภาคที่สึกกร่อนจากขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง พบว่าอนุภาคที่สึกกร่อนออกจากขั้วเหล็กและทองแดงมีขนาดเล็กมาก จึงคาดว่าเกิดการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอในระหว่างที่ถูกปั่นกววนในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมา ทำให้เกิดปฏิกิริยาเฟนตอนระหว่างผิวสัมผัสของอนุภาคโลหะและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้เกิดอนุมลไฮดรอกซิลในระบบเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาในส่วนของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา พบว่าเซลลูโลสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาที่ใช้เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด มีร้อยละดัชนีความเป็นผลึกลดลงจาก 63 เหลือ 48 ซึ่งลดลงต่ำสุดเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดชนิดอื่น เนื่องจากกรณีเซลลูโลสที่ถูกทรีทด้วยพลาสมาที่ใช้ขั้วเหล็ก ทำให้เกิดอนุมลไฮดรอกซิลในระบบมากกว่าจึงสามารถเข้าทำลายโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส ส่งผลให้เกิดการย่อยสลายเซลลูโลสได้ดี

จากการศึกษาผลของชนิดของตัวทำละลายและชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมา สรุปได้ว่ากรณีที่ใช้ตัวทำละลายกรดซัลฟิวริกและเหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรดมีความเหมาะสมในการนำมาใช้เพื่อย่อยสลายเซลลูโลสที่สุด จึงได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความถี่ที่ให้ในระบบระหว่างการทรีทสารแขวนลอยเซลลูโลสด้วยพลาสมาที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ โดยทำการเพิ่มความถี่ให้แก่ระบบ 3 ค่า ได้แก่ 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่ากรณีที่ความถี่ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้

ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งกรณีที่ใช้ความถี่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ ส่งผลให้มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุด เนื่องจากการเพิ่มความถี่ให้ระบบ ทำให้พลังงานพลาสมาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้สารละลายภายในและอนุภาคที่เกิดจากเกิดการสีกกร่อนของขั้วอิเล็กโทรดแตกตัวให้อนุมูลไฮดรอกซิลในระบบเพิ่มขึ้น ทำให้เซลล์ลอสย่อยสลายเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้ดียิ่งขึ้น ผลการศึกษาการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารแขวนลอยเซลล์ลอสก่อนนำไปทรีทด้วยพลาสมา โดยเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ ได้แก่ 0.05% 0.075% และ 0.1% โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่าสารแขวนลอยเซลล์ลอสที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.075% โดยปริมาตร มีร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณอื่น เนื่องจากปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมในระบบเพียงพอและเหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาเฟนตอน ทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลมากขึ้น ส่งผลให้เกิดการย่อยสลายเซลล์ลอสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้ดี

จากผลการวิจัยสามารถสรุปได้ว่าการเตรียมน้ำตาลรีดิวซ์จากเซลล์ลอสด้วยพลาสมาวิภูภาคของเหลวโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลาย เหล็กเป็นขั้วอิเล็กโทรด ความถี่ของพลาสมา 30 กิโลเฮิร์ตซ์ และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.075% โดยปริมาตร ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ส่งเสริมให้เกิดการย่อยสลายเซลล์ลอสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ได้ดี ทำให้อัตราผลได้น้ำตาลรีดิวซ์สูงที่สุด

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

1. ควรศึกษาตัวทำละลายกรดที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารแขวนลอยเซลล์ลอสที่ทรีทด้วยพลาสมาที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้น
2. ควรทำการวิเคราะห์ชนิดของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นในสารแขวนลอยเซลล์ลอสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาเพิ่มเติมด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) เพื่อทราบว่าพลาสมาสามารถย่อยสลายเซลล์ลอสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์ชนิดใด
3. ควรศึกษาเทคนิคการพรีทเพื่อลดความเป็นผลึกของเซลล์ลอสก่อนที่จะนำไปทรีทด้วยกระบวนการพลาสมาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายเซลล์ลอส

เอกสารอ้างอิง

- [1] N. Jinping, W. Hailiang, A novel facile two-step method for producing glucose from cellulose, *Bioresource Technology*, 2013;137:106–110
- [2] M. Badiei, N. Asim, J. Jahim, Comparison of chemical pretreatment methods for cellulosic biomass, *APCBEE Procedia*, 2014;9:170 – 174
- [3] S. Ye, C. Jiayang, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production, *Bioresource Technology*, 2002;83:1–11
- [4] S. Baccaro, M. Carewska, Structure modifications and interaction with moisture in γ -irradiated pure cellulose by thermal analysis and infrared spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, 2013;98:2005-2010
- [5] Z. Junhua, Z. Jingqiang, Dissolution of Microcrystalline Cellulose in Phosphoric Acid -Molecular Changes and Kinetics, *Molecules*, 2009;14:5027-5041
- [6] Q. Qian, Y. Long, Optimization and kinetic analysis on the sulfuric acid – Catalyzed depolymerization of wheat straw, *Carbohydrate Polymers*, 2015;129:79–86
- [7] Q. Minxie, S. Silvia, Structure of a pancreatic amylase bound to a substrate analogue at 2.03 Å resolution, *Protein Science*, 1997:2285-2296.
- [8] P. Huadong, L. Hongqiang, L. Hao, A novel combined pretreatment of ball milling and microwave irradiation for enhancing enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose, *Bioresource Technology*, 2013;130:81–87
- [9] O. Takai, Solution plasma processing (SPP)*, *Pure Appl. Chem.*, 2008;80:2003–2011
- [10] P. Baroch, N. Saito, O. Takaia, Bipolar pulsed electrical discharge for decomposition of organic compounds in water, *Journal of Electrostatics*, 2008;66:294–299
- [11] G. Miller, Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar, *Analytical Chemistry*, 1959
- [12] C. Yang, Z. Shen, G. Yu, Effect and aftereffect of radiation pretreatment on enzymatic hydrolysis of wheat straw, *Bioresource Technology*, 2008;99:6240–6245
- [13] Z. Juanhua, Z. Beixiao, Z. Jingqiang, Effect of phosphoric acid pretreatment on enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose, *Biotechnology Advances*, 2010;28:613–619
- [14] W. Zhong, L. Gang, Y. Fang, Electro-Fenton degradation of cellulose using graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone, *Carbohydrate Polymers*, 2011;86:1807– 1813
- [15] I. Prasertsung, S. Damrongsakkul, N. Saito, Degradation of β -chitosan by solution plasma process (SPP), *Polymer Degradation and Stability*, 2013;98:2089-2093

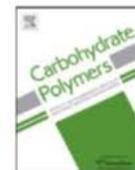
- [16] O. Pornsunthorntawe, Depolymerization of chitosan–metal complexes via a solution plasmatechnique, *Carbohydrate Polymers*, 2014;102:504 – 512
- [17] E. Peraltaa,b, G. Roab, Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry, *Electrochimica Acta*, 2014;129:137–141
- [18] L. Kupiainen, J. Ahola, J. Tanskanen, Distinct Effect of Formic and Sulfuric Acids on Cellulose Hydrolysis at High Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012;51:3295–3300
- [19] T. Tantiplapol, Y. Singsawat, N. Narongsil, S. Damrongsakkul, N. Saito, I. Prasertsung, Influences of solution plasma conditions on degradation rate and properties of chitosan, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2015;32:116–120
- [20] R. Zhang, X. Lu, Y. Sun, X. Wang, Modeling and optimization of dilute nitric acid hydrolysis on corn stover, *J Chem Technol Biotechnol*, 2011;86:306-314
- [21] A.R. Tehrani-Bagha, M. Gharagozloub, F. Emami, Catalytic wet peroxide oxidation of a reactive dye by magnetic copper ferrite nanoparticles, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016;4:1530–1536
- [22] L. Segal, J.J. Greely, A.E. Martin, An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer, *Tex. Res. J.*, 1959;29:786-794

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ
ผลการวิจัยที่ได้สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ 1 เรื่องคือ
I. Prasertsung, P. Chutinate, A. Watthanaphanit, N. Saito, S. Damrongsakkul, Conversion of cellulose into reducing sugar by solution plasma process (SPP), *Carbohydrate Polymers* (2017) 172: 230-236 (Impact Factor 2016 = 4.811, Q1)
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - เชิงพาณิชย์ (มีการนำไปผลิต/ขาย/ก่อให้เกิดรายได้ หรือมีการนำไปประยุกต์ใช้โดยภาคธุรกิจ/บุคคลทั่วไป)
ไม่มี
 - เชิงนโยบาย (มีการกำหนดนโยบายอิงงานวิจัย/เกิดมาตรการใหม่/เปลี่ยนแปลงระเบียบข้อบังคับหรือวิธีทำงาน)
ไม่มี
 - เชิงสาธารณะ (มีเครือข่ายความร่วมมือ/สร้างกระแสความสนใจในวงกว้าง)
เกิดความร่วมมือกับนักวิจัยจากสถาบันการศึกษาอื่น ในการต่อยอดองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยเพื่อพัฒนากระบวนการพลาสมาวิฤภาคของเหลวให้สามารถใช้งานได้ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป
 - เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)
สามารถสร้างนักวิจัยในระดับมหาบัณฑิตทางวิศวกรรมเคมี 1 คน
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)
นำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 1 เรื่องคือ
P. Chutinate, I. Prasertsung, N. Saito and S. Damrongsakkul, Conversion of Cellulose to Reducing Sugar by Solution Plasma Process (SPP). The 5th International Conference on Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference, Pattaya, Thailand, 8-10 November 2015

ภาคผนวก

Manuscript ที่ได้รับการตอบรับตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติและนำเสนอในที่ประชุมวิชาการ
ระดับนานาชาติ



Conversion of cellulose into reducing sugar by solution plasma process (SPP)



I. Prasertsung^{a,c,*}, P. Chutinathe^{b,c}, A. Watthanaphanit^d, N. Saito^e, S. Damrongsakkul^{b,c,*}

^a Chemical Engineering Program, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^c Plasma Technology and Nuclear Fusion Research Unit, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^d Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

^e Department of Materials, Physics, and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 December 2016

Received in revised form 5 May 2017

Accepted 7 May 2017

Available online 20 May 2017

Keywords:

Solution plasma process

Cellulose

Degradation rate

Reducing sugar

Nanoparticles

ABSTRACT

In the present study, cellulose colloids are treated with the solution plasma process in order to prepare reducing sugar. The investigated parameters are treatment time, type of electrodes, and applied pulse frequency of the bipolar supply. The reducing sugar was characterized by DNS method and the yield of total reducing sugar (TRS) was then calculated. The crystal structure and chemical structure of plasma-treated cellulose was measured by XRD and FT-IR, respectively. The yield of TRS was greatly enhanced by solution plasma treatment using Fe electrode. SEM and TEM micrograph indicated that Fe electrode yield the incidental Fe nanoparticles, hypothesized to catalyze the cellulose degradation during SPP treatment. The crystal structure of cellulose was destroyed. Solution plasma treatment of cellulose using Fe electrode at the high applied frequency pulse provided the highest TRS.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Due to increasing population, industry, agricultural, and transportation, the demand of energy is increasing. The primary source of energy is the fossil fuel such as natural gas, oil and coal. The consumption of energy has caused the depletion of fossil fuels as well as the resulting high price of petrochemicals (Laser, Schulman, Allen, Lichwa, & Antal, 2002; Liu & Zhang, 2016; Peng, Li, & Luo, 2013; Sarkar, Ghosh, Bannerjee, & Aikat, 2012). Therefore, people are approaching towards the use of renewable source of energy. One of an alternative source of energy is biofuel such as ethanol. Ethanol can be produced synthetically from petroleum or by microbial conversion of biomass materials through fermentation. In 1995, about 93% of the ethanol in the world was produced by the fermentation method and about 7% by the synthetic method (Gupta & Verma, 2015). The ethanol production from fermentation is based from sucrose (e.g. sugar cane, sugar beet, sweet sorghum and fruits)

and starch (e.g. corn (maize) grain, milo, wheat, rice, potatoes, cassava, sweet potatoes and barley) (Gupta & Verma, 2015). However, sugar-based and starch-based materials are parts of human food chain, and thus expensive. Cellulose is the most abundant and renewable biopolymer in nature. It is a polysaccharide consisting of a linear chain of several hundred to many thousands of $\beta(1 \rightarrow 4)$ linked D-glucose units. Cellulose can be degraded into reducing sugar, predominantly glucose. The reducing sugar can be further fermented into ethanol. Therefore, degradation of cellulose to reducing sugar has received a lot of research interests. It is considered as a promising starting material for the production of ethanol (Badger, 2002; Demirbas, 2005; Taherzadeh & Karimi, 2007; Uihlein & Schbek, 2009; Xiong, Zhang, Wang, Liu, & Lin, 2014).

Recently, several methods including chemical treatment and enzymatic treatment have been reported to prepare reducing sugar (Cantero, Bermejo, & Cocero, 2013; Shuai & Pan, 2012; Wyman et al., 2005; Yang, Zhang, Liu, Li, & Xing, 2011). Among these, chemical treatment using acid is an easy process. Essentially, acid hydrolysis can be performed using both dilute and concentrated acid (Jones et al., 1984; Taherzadeh & Karimi, 2007). Dilute acid hydrolysis of cellulose requires high temperatures and long reaction time (Xiong et al., 2014). In case of concentrated acid, the process could be conducted at lower temperatures and shorter reaction times but more glucose degradation takes place (Iranmahboob, Nadim, & Monemi, 2002). Nevertheless, the chemical waste, contamination, and

* Corresponding authors at: Chemical Engineering Program, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

E-mail addresses: isarawutp@nu.ac.th (I. Prasertsung), siriporn.d@chula.ac.th (S. Damrongsakkul).

corrosion of equipment are the main drawback of acid hydrolysis. For enzymatic treatment, it is an effective method to achieve the specific cleavage of cellulose to monosaccharide. High percentage of reducing sugar was obtained (Jain & Vigneshwaran, 2012). However, the main problem of enzymatic treatment is its high cost (Orozco, Ahmand, Rooney, & Walker, 2007).

Plasma in liquid-phase or solution plasma process (SPP) technology has been recognized as an advanced oxidation process. SPP is able to produce highly active species especially hydroxyl radical (OH•). It has been widely used in many applications such as nanomaterial synthesis and water treatment (Potocký, Saito, & Takai, 2009; Takai, 2011). Our previous studies have first introduced SPP to degrade polysaccharide such as chitosan and found that the SPP treatment could reduce molecular weight of chitosan significantly and strongly promote water soluble chitosan and chitoooligosaccharide products (Prasertsung, Damrongsakkul, Terashima, Saito, & Takai, 2012; Prasertsung, Damrongsakkul, & Saito, 2013). This was due to the degradation process of chitosan mainly caused by OH• radical occurred during plasma treatment. The results also showed that the crystallinity of chitosan was destroyed, resulting in amorphous structure (Pornsunthorntawe, Katepetch, Vanichvattanadecha, Saito, & Rujiravanit, 2014). As the solution plasma can be preceded using a high voltage electricity supply under mild conditions such as low temperature, atmospheric pressure and no strong chemical reagents, it is attractive to explore the possibility of using SPP to degrade cellulose, another type of polysaccharides, into monosaccharides such as sugar.

It is therefore of our interest to apply solution plasma to treat cellulose in order to investigate the effects of solution plasma on the preparation of reducing sugar. The investigated parameters are treatment time, type of electrodes, and applied pulse frequency of the bipolar supply. Several types of electrodes materials including tungsten (W), copper (Cu), and iron (Fe) are employed. The morphology of electrode surface and sputtered solid metal particles are characterized by SEM and TEM, respectively. The plasma-treated cellulose was characterized including total reducing sugar by DNS method, hydroxyl radicals content by salicylic acid method, crystal structure by XRD, and chemical structure by FT-IR.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Microcrystalline cellulose powder (particle size of 150 μm) was purchased from Hemidia, India. Salicylic Acid (SA) was purchased from Sigma Aldrich. Phosphoric acid, nitric acid, sulfuric acid, and hydrogen peroxide were used as received. All of the chemicals, reagents, and solvents used were of analytical grades.

2.2. Solution plasma experiment

The setup of solution plasma system, modified from our previous study products (Prasertsung et al., 2012; Prasertsung et al., 2013), is shown in Fig. 1. Briefly, one gram of cellulose powder was suspended in 100 mL of 0.04 M sulfuric acid to obtain cellulose colloid in a glass reactor. The solution plasma is generated at the voltage, and pulse width of 1.6 kV, and 3 μs, respectively. The different type of electrodes including tungsten, copper, and iron were used. The treatment time of solution plasma and applied pulse frequency were varied in the range of 0–300 min and 15–30 kHz, respectively. During plasma treatment, the cellulose colloid was continuously stirred and the temperature of the colloid was 60°C. In addition, hydrolysis of cellulose colloid without plasma treatment using sulfuric acid at 60°C was conducted as a control.

2.3. Characterization of plasma-treated cellulose

After hydrolysis, the liquid fraction (hydrolysate) was separated from the solid by vacuum filtration. The remained cellulose was washed with water and dried for further analysis. The XRD analysis of cellulose powder before and after SPP treatment was performed using X-ray diffractometer (Shimadzu Lab XRD-6000, Japan). Each sample was pressed into a lamellar container (20 mm in diameter). X-ray diffraction patterns of the plasma-treated and untreated cellulose were measured over diffraction angle (2θ) of 10° to 40° with a CuKα target at 40 kV and 50 mA. The degree of relative crystallinity of cellulose samples was calculated as follows (Zhang, Liu, & Zhao, 2012).

$$\text{Degree of relative crystallinity(\%)} = \frac{I_{(200)} - I_{(am)}}{I_{(200)}} \times 100 \quad (1)$$

where $I_{(200)}$ is the adsorption peak intensity of the (200) reflection (at $2\theta = 22.3^\circ$), and $I_{(am)}$ is the minimum adsorption intensity between (110) and (200) peaks (at $2\theta \approx 18^\circ$).

FT-IR (Digilab, FTS 7000 Series, USA) was used to characterize the chemical composition of plasma-treated and untreated cellulose powder. FT-IR spectra of samples prepared with KBr were collected using 64 scans in the range of 4000–400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} .

The hydrolysate of plasma-treated cellulose was centrifuged to recover the sputtered metal particles. The obtained particles were dried overnight prior to characterize the morphology by transmission electron microscope (TEM) using a Philips EM208 microscope operating at an accelerating voltage of 120 kV. The morphology of electrodes surface was studied using scanning electron microscopy (SEM, JEOL, JSM-6400). The remained hydrolysate was then analyzed for total reducing sugar, degraded product and hydroxyl radicals.

In order to determine the total reducing sugar, DNS method was used. The DNS reagent was prepared as described elsewhere (Zhang et al., 2012). In brief, dinitrosalicylic acid (DNS), potassium sodium tartrate, and 2 M NaOH were mixed in hot deionized water (50°C). After the mixture was completely dissolved, phenol and sodium sulfite were added. The solution was used as DNS reagent. In order to determine the total reducing sugar of plasma-treated cellulose, 0.5 mL of DNS reagent and 0.5 mL of hydrolysate sample was mixed and heated for 5 min. Then the mixture was cooled to room temperature. The absorbance intensity of the final solution was measured using a Shimadzu UV-9100 spectrophotometer at 540 nm. The calibration curve was performed using glucose as standard reagent. The percentage of total reducing sugar (%TRS) was calculated as follows:

$$\%TRS = \frac{\text{amount of total reducing sugar}}{\text{amount of cellulose}} \times 0.9 \times 100 \quad (2)$$

For sugar determination, the hydrolysate was filtered with a 0.45 μm syringe filter prior to analyze by High-performance liquid chromatography (HPLC) (Alltech ELSD 2000, USA). The chromatographic separations were carried out using a Rezex RPM-Monosaccharide Pb2+ column and RI detector. The mobile phase was deionized water with the flow rate of 0.6 mL/min and 20 μL of samples were injected.

To quantify hydroxyl radicals produced during plasma treatment, the modified salicylic acid (SA) method has been used according to previously reported (Peralta & Roa, 2014). 1 mL of a 1×10^{-3} M SA solution was mixed with 1 mL of liquid fraction of plasma-treated and untreated cellulose. The concentration of the hydroxylated products including 2,3-dihydroxybenzoic acid and 2,5-dihydroxybenzoic acid was determined using a UV-vis Spectrophotometer (Shimadzu UV-9100, Japan). The calibration curve

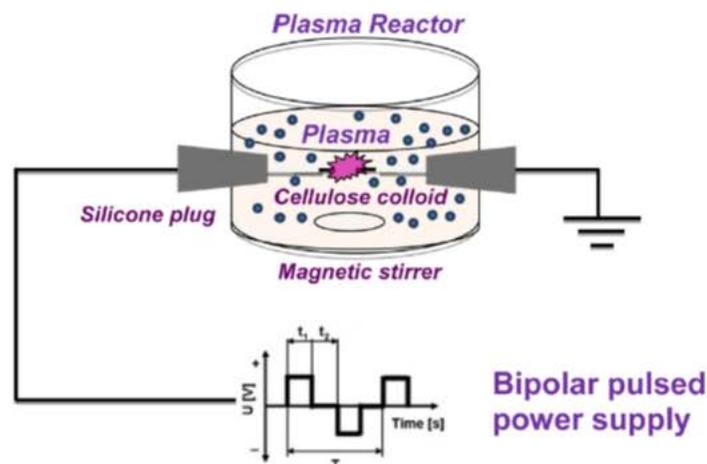


Fig. 1. Schematic diagram of solution plasma treatment of cellulose colloid.

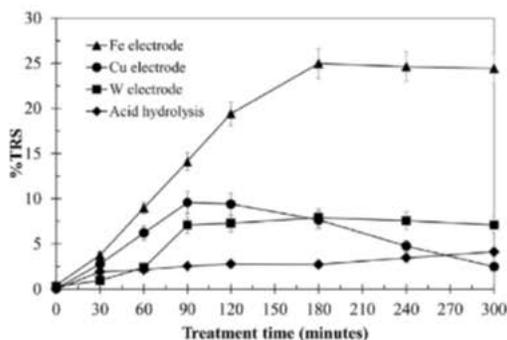


Fig. 2. Effects of types of electrodes on %TRS of plasma treatment of cellulose colloid using sulfuric acid as solvent.

was performed using SA solution as standard reagent. The concentration of hydroxyl radical was then calculated.

3. Results and discussion

In this study, the SPP was introduced to treat crystalline cellulose in diluted sulfuric acid in order to degrade cellulose and prepare reducing sugar. Fig. 2 shows the %total reducing sugar (TRS) analyzed by DNS method, as a function of treatment time and types of electrodes. The results showed that the %TRS of acid hydrolysis of cellulose without plasma treatment was measured to be 3%. However, the %TRS was increased when the SPP was applied. After solution plasma treatment using the tungsten (W) electrode for 90 min, the %TRS of plasma-treated cellulose was slightly increased up to 7.8%. Then, it seemed to be consistent until the treatment time reached 300 min. The degradation reaction can be predominantly induced by free radical such as hydroxyl generated by plasma treatment. As previously reported by Baroch, the generation of hydroxyl radical could be existed during solution plasma treatment via the reaction of oxygen radical and water in the system (Baroch, Anita, Saito, & Takai, 2008).



The degradation mechanism of cellulose in the presence of hydroxyl radical has been proposed (Wang, Li, Yang, Chen, & Gao, 2011). Hydroxyl radicals could react with glucose unit of cellulose

and generate a carbon radical. This led to a cleavage of glycosidic linkage by the oxidation reaction of superoxide anion and carbon radical. Thereafter, cellulose was subsequently degraded to reducing sugar. In addition, this result was in good agreement with our previous studies which found the degradation of polysaccharides polymer such as chitosan during solution plasma treatment (Prasertsung et al., 2012; Prasertsung et al., 2013). The β -1-4 glycosidic linkage of chitosan could be subsequently broken by the generated hydroxyl radicals, resulting in low molecular weight chitosan. As known that chitosan and cellulose material are recognized as polysaccharides, therefore cellulose could be degraded to reducing sugar by hydroxyl radical generated in the system with the similar degradation reaction to that of chitosan. When the solution plasma treatment using copper (Cu) electrodes was employed, it was found that the %TRS was slightly increased to 11% after plasma treatment for 90 min. After that a continuously decrease in %TRS was noticed until the treatment time reached 300 min. The %TRS of plasma-treated cellulose colloid using Cu electrode was higher than that of W. The improvement of %TRS caused by using Cu electrode could be attributed to the copper ions generated by the erosion of copper electrode via electrolysis during plasma treatment (Potocký et al., 2009). As previously reported by Friedrich, copper ions can also act as a catalyst and enhance the Fenton reaction (Cupro-Fenton reaction) (Friedrich, Silva Zanta, Machulek, Silva, & Quina, 2012). Therefore, the decomposition of the H_2O_2 , generated in the system during plasma treatment by recombination reaction of hydroxyl radical, could occur and provided high amount of hydroxyl radical as follow.



Considering the reduction of %TRS after plasma treatment using Cu electrode for 90 min, it could be caused by the side reaction which could exist during plasma treatment. The reducing sugar product obtained from the degradation of cellulose could react with copper ions (Cu^{2+}) and hydroxyl radical to produce copper oxide, as previously described by Chandrāju (Chandráju, Venkatesh, & ChidanKumar, 2014). As a result, the reducing sugar product in the system was consumed, resulting in lower %TRS.

Interestingly, the %TRS of plasma-treated cellulose colloid was dramatically enhanced when iron (Fe) electrode was used. The %TRS of plasma-treated cellulose using Fe electrodes was remarkably increased up to 27.0% after plasma treatment for 180 min and tended to be constant until the treatment time reached 300 min.

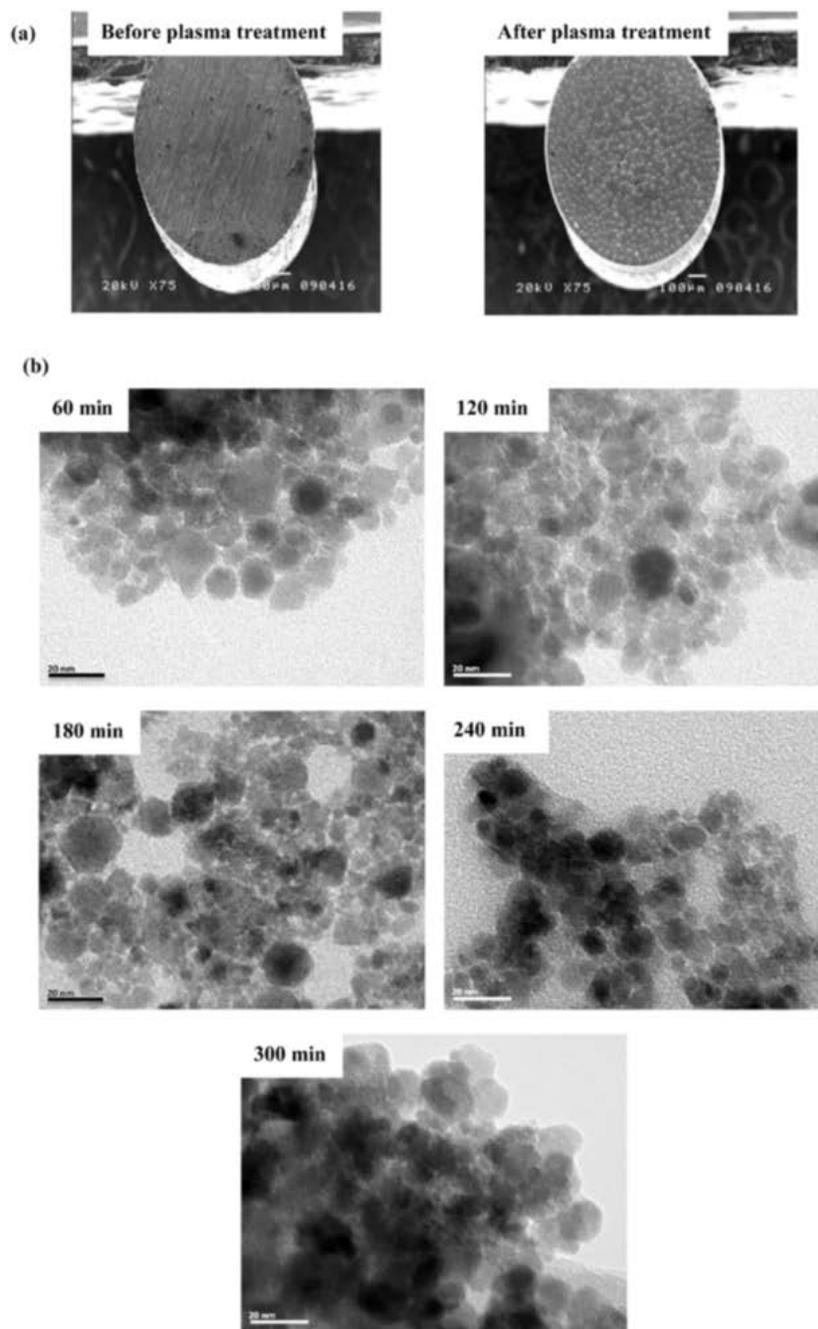


Fig. 3. (a) Scanning electron micrographs of iron electrode surface before and after plasma treatment, and (b) Transmission electron micrographs of sputtered iron nanoparticles during plasma treatment for 60–300 min.

The maximum%TRS of plasma-treated cellulose using Fe electrodes was relatively high in comparison to those using W and Cu electrodes. Fig. 3a shows SEM micrograph of iron electrodes before and after plasma treatment. The results showed that before plasma was applied, the smooth surface of iron electrode was observed. However, the electrode surface became rough when the plasma was

applied. This revealed that the erosion of iron electrode via material sputtering occurred during plasma treatment. Fig. 3b shows TEM micrographs of iron particles generated by electrode material sputtering during plasma treatment for 60–300 min. It was evident that the spherical shape of iron nanoparticles with the size of 10–20 nm was observed when solution plasma was applied for 300 min. In

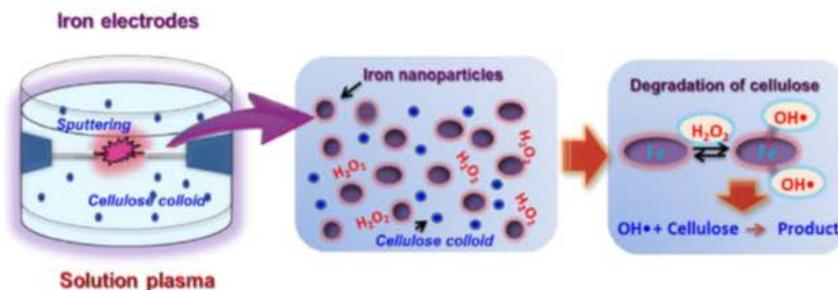


Fig. 4. Schematic diagram of degradation mechanism of cellulose colloid via iron nanoparticles.

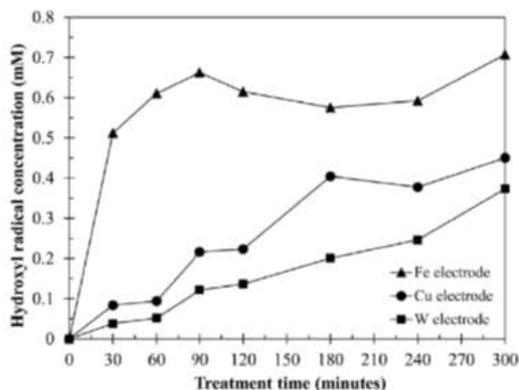


Fig. 5. Effects of types of electrodes on OH radical concentration of plasma treatment of cellulose colloid using sulfuric acid as solvent.

In addition, the aggregate of iron nanoparticles was noticed after plasma treatment for 120 min. The improvement of %TRS of plasma-treated cellulose colloid by iron nanoparticles could be described as follows. Firstly, oxidation reaction at the electrode surface could transform these nanoparticles into ferrous ions and induce Fenton reaction during plasma treatment. This could increase the amount of hydroxyl radicals in the system, as previously described by Tantiplapol (Tantiplapol et al., 2015). For the second reason, generated iron nanoparticles could act as a metal solid catalyst in cellulose degradation (Ndolomingo & Meijboom, 2015). The mechanism of cellulose degradation induced by iron nanoparticles was shown in Fig. 4. The degradation of cellulose is predominantly affected by the decomposition of hydrogen peroxide, which is generated during plasma treatment by the recombination reaction of hydroxyl radicals. The peroxide can react on the surface of iron nanoparticles leading to transform into the reactive species especially hydroxyl radicals. Thereafter, the cellulose can react with hydroxyl radicals, resulting in the decomposition of cellulose and providing reducing sugar product. Therefore, enhanced %TRS of plasma-treated cellulose colloid using iron electrode could be predominantly caused by the decomposition of H_2O_2 induced by ferrous ions and the presence of metal solid catalyst in system.

In order to confirm the degradation mechanism as described above, the amount of hydroxyl radical generated during plasma treatment was determined. Fig. 5 shows the concentration of hydroxyl radicals generated during plasma treatment as a function of type of electrode and treatment time. It was found that the amount of hydroxyl radical produced after plasma treatment using W and Cu electrodes were slightly increased with increasing treatment time. This result corresponds with the result on the %TRS of plasma-treated cellulose colloid, as showed in Fig. 2. The use

of both W and Cu electrodes provided low amount of hydroxyl radical. This led to a limit in the degradation reaction of cellulose induced by hydroxyl radicals in the system, resulting in low %TRS. Interestingly, the amount of hydroxyl radical generated during plasma treatment was dramatically enhanced when Fe electrode was applied. At the first 90 min of plasma treatment, the concentration of hydroxyl radical was rapidly increased. The increase of hydroxyl radicals could be attributed to the decomposition of H_2O_2 in the system. In other words, the generated H_2O_2 during plasma treatment could be reduced into hydroxyl radicals again by the mechanism described above. As a result, the amount of hydroxyl radical was greatly generated and subsequently the degradation of cellulose was enhanced. Therefore, the decomposition reaction of H_2O_2 could also be responsible for the enhancement of cellulose degradation. Considering the concentration of hydroxyl radicals after plasma treatment for 90 min, it was found that it seemed to be consistent until the plasma treatment time reached 300 min. This was possibly due to the decrease in catalyst efficiency. As observed in Fig. 3b, the iron nanoparticles were obviously accumulated at the treatment time in the range of 120–300 min. This could reduce the surface area and the active site of catalyst for H_2O_2 in the system (Liu & Zhang, 2016). As a result, the amount of the hydroxyl radical products was subsequently unchanged.

Generally, the crystalline structure of cellulose is one of important factors that affect the degradation of cellulose. In order to investigate an alteration of crystal structure of cellulose during plasma treatment, XRD was performed. Fig. 6a shows the X-ray diffraction patterns of untreated and plasma-treated cellulose at the treatment time of 300 min. It was observed that the untreated cellulose sample displayed two characteristic peaks at $2\theta = 15.1^\circ$ and 22.5° , which are referred to cellulose-I structure (Jinbao, Xiangrong, Meiyun, Huijuan, & Hang, 2015). After plasma treatment using W and Cu electrodes for 300 min, the diffraction peak located at both $2\theta = 15.1^\circ$ and 22.5° shows less intensity in comparison to those of untreated sample. This suggested that the crystalline region of the cellulose sample was destroyed during plasma treatment. When the Fe electrode was applied, the intensity of diffraction peak at $2\theta = 15.1^\circ$ and 22.5° of the degraded cellulose products was the lowest in comparison to those of W and Cu electrodes. The use of Fe electrodes could enhance the disruption of the crystalline structure of the cellulose more than W and Cu electrodes. Fig. 6b shows the calculated degree of relative crystallinity of untreated and plasma-treated cellulose as function of treatment time and type of electrodes. The degree of relative crystallinity of untreated cellulose was approximately 64%. The degree of relative crystallinity of cellulose was increased when the solution plasma treatment using W, Cu, and Fe electrodes were applied for 60 min. The increase of degree of relative crystallinity of plasma-treated cellulose could be attributed to the destruction of amorphous region of cellulose structure (Jinbao et al., 2015). After 60 min of plasma treatment, the degree of relative crystallinity of

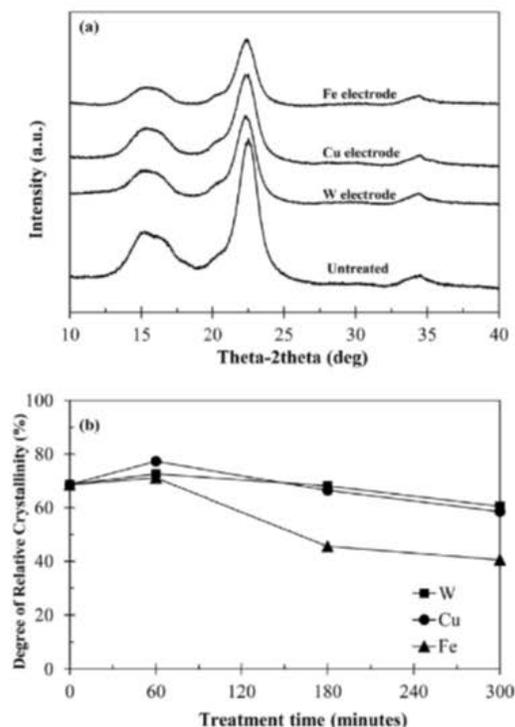


Fig. 6. (a) X-ray diffraction patterns of untreated and plasma-treated cellulose at the treatment time of 300 min and (b) degree of relative crystallinity of untreated and plasma-treated cellulose.

cellulose treated by W and Cu electrodes was slightly decreased. In case of Fe electrode, it tended to be decreased at the treatment time of 180 min and slightly decreased until the treatment time reached 300 min. A more disrupted crystal structure of cellulose treated by Fe electrode may be caused by the high amount of hydroxyl radical generated in the system, as showed in Fig. 5. As previously reported by Le, the hydroxyl radical could effectively break the hydrogen bonds and crystal structure of cellulose (Le et al., 2015). This also corresponds to the %TRS results, shown in Fig. 2. The reduced crystal structure of cellulose to amorphous favors the degradation process of cellulose by increasing an accessibility of hydroxyl radicals. As a result, the %TRS of plasma-treated cellulose product was increased.

The FT-IR spectra of untreated and plasma-treated cellulose samples are shown in Fig. 7. The characteristic peaks of untreated cellulose appeared at 2900, 1373 cm^{-1} , 1158 cm^{-1} , and 1158 cm^{-1} , which corresponded to C–H stretching, C–H deformation, and C–O–C stretching vibration at glycosidic linkage, respectively (Jinbao et al., 2015). After the solution plasma was applied, the characteristic peaks of plasma-treated cellulose mostly exhibited the same bands as the untreated sample. However, there was a new band at 1710 cm^{-1} , which corresponded to the C=O stretching vibration (Tong et al., 2013). This result indicated that aldehydes and ketones were formed after the degradation of cellulose by plasma treatment.

Fig. 8 shows the effects of applied pulse frequency on %TRS of plasma-treated cellulose colloid. It was evident that the %TRS of plasma treatment of cellulose at applied pulse frequencies of 15 kHz and 22.5 kHz were increased when the plasma treatment was applied for 180 min. Then it seemed to be constant. In case of the applied pulse frequency of 30 kHz, the %TRS was continuously increased until the treatment time reached 300 min. The

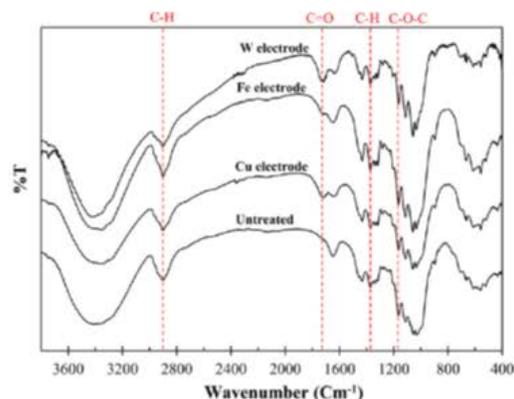


Fig. 7. FT-IR spectra of untreated and plasma-treated cellulose.

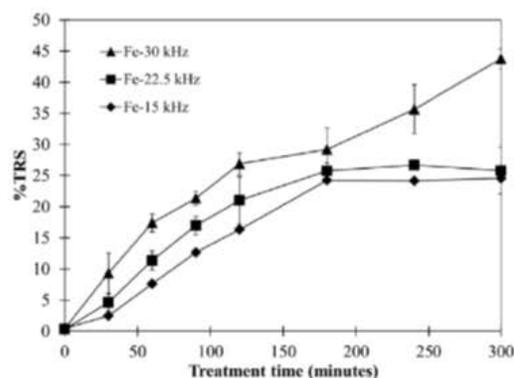


Fig. 8. Effects of applied pulsed frequency on %TRS of plasma treatment of cellulose colloid using sulfuric acid as solvent.

maximum %TRS of plasma-treated cellulose after plasma treatment at the applied pulse frequencies of 15 kHz, 22.5 kHz, and 30 kHz were measured to be 25, 27, and 42, respectively. The improvement on the %TRS at applied pulse frequencies of 30 kHz could be attributed to the increased energy input in the plasma system. An increase of energy may accelerate an erosion of iron electrodes during plasma treatment, provided high amount of solid particles. In addition, the amount of hydroxyl radical during plasma treatment could be enhanced by increasing the energy input of power supply in the plasma system (Kang, Li, & Saito, 2013). As a result, degradation process of cellulose could be enhanced, resulting in a high %TRS of plasma-treated cellulose.

Additionally, the result clearly suggested that high plasma energy strongly promoted the degradation of cellulose, but it might further cause the degradation of degraded products such as glucose as it is known that the glucose degradation into 5-hydroxymethylfurfural is the main side reaction during degradation of cellulose (Xiong et al., 2014). High reaction temperature can accelerate the degradation of glucose product (Xiong et al., 2014). In this work, HPLC analysis of plasma-treated cellulose hydrolysate showed that the sugar products in hydrolysate were mainly composed of maltose, glucose, xylose and mannose (see supported data). 5-hydroxymethyl furfural was not presented in hydrolysate product. This indicated that the degradation of cellulose by solution plasma treatment did not induce the degradation of glucose product, possibly due to low temperature of solution plasma treatment.

5. Conclusion

In this study, a solution plasma system was introduced to treat cellulose colloid in order to prepare reducing sugar. The plasma-treated cellulose colloid was degraded during plasma treatment and provided the reducing sugar product. The %TRS was greatly affected by the types of electrodes and the applied pulse frequency. The plasma treatment of cellulose colloid using Fe electrode and high pulse frequency strongly promoted the %TRS. We found that the incidentally co-generated iron (Fe) nanoparticles via Fe electrode erosion could be investigated during solution plasma treatment and strongly promoted the degradation of cellulose. Degradation process of cellulose caused by plasma treatment has an effect on the crystal structure. These results implied that the Fe was suitable electrode for degradation of cellulose by solution plasma treatment.

Acknowledgements

The solution plasma apparatus support from EcoTopia Science Institute and the Technology and Department of Materials Engineering, Nagoya University and the financial support from Thailand Research Fund (Contract no. TRG5880028) are gratefully acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.025>.

References

- Badger, P. C. (2002). *Ethanol from cellulose: A general review. Trend in crops and new uses*, pp. 17–21. Alexandria, VA: ASHS Press.
- Baroch, P., Anita, V., Saito, N., & Takai, O. (2008). Bipolar pulsed electrical discharge for decomposition of organic compounds in water. *Journal of Electrostatics*, 66, 294–299.
- Cantero, A. D., Bermejo, M. D., & Cocero, M. J. (2013). High glucose selectivity in pressurized water hydrolysis of cellulose using ultra-fast reactors. *Bioresource Technology*, 135, 697–703.
- Chandrasekhar, S., Venkatesh, R., & Chidan Kumar, C. S. (2014). Novel spectrophotometric technique for the estimation of reducing sugar from papaya (*Carica papaya*) peels. *International Journal of Advances in Pharmacy Medicine and Bioallied Sciences*, 2, 101–104.
- Demirbas, A. (2005). Bioethanol from cellulosic materials: A renewable motor fuel from biomass. *Energy Sources*, 27, 327–333.
- Friedrich, L. C., Silva Zanta, C. L., Machulek, A., Silva, V. O., & Quina, F. H. (2012). Interference of inorganic ions on phenol degradation by the Fenton reaction. *Scientia Agricola*, 69, 347–351.
- Gupta, A., & Verma, J. P. (2015). Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. *Renewable Sustainable Energy*, 41, 550–567.
- Iranmahboob, J., Nadim, F., & Monemi, S. (2002). Optimizing acid hydrolysis: A critical step for production of ethanol from mixed wood chips. *Biomass and Bioenergy*, 22, 401–404.
- Jain, P., & Vigneshwaran, N. (2012). Effect of Fenton pretreatment on cotton cellulosic substrates to enhance its enzymatic hydrolysis response. *Bioresource Technology*, 103, 219–226.
- Jinbao, L., Xiangrong, Z., Meiyun, Z., Huijuan, X., & Hang, H. (2015). Ultrasonic enhance acid hydrolysis selectivity of cellulose with HCl/FeCl₃ as catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 117, 917–922.
- Kang, J., Li, O. L., & Saito, N. (2013). Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. *Carbon*, 60, 293–298.
- Laser, M., Schulman, D., Allen, S., Lichwa, J., & Antal, M. A. (2002). Comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*, 81, 33–44.
- Le, G., Demao, L., Feng, G., Zhiyong, L., Yuyong, H., Shulin, C., et al. (2015). Hydroxyl radical-aided thermal pretreatment of algal biomass for enhanced biodegradability. *Biotechnol Biofuels*, 8, 194.
- Liu, B., & Zhang, Z. (2016). Catalytic conversion of biomass into chemicals and fuels over magnetic catalysts. *ACS Catalysis*, 6, 326–338.
- Ndolomingo, M. J., & Meijboom, R. (2015). Kinetic analysis of catalytic oxidation of methylene blue over γ -Al₂O₃ supported copper nanoparticles. *Applied Catalysis A General*, 506, 33–43.
- Orozco, A., Ahmand, M., Rooney, D., & Walker, G. (2007). Dilute acid hydrolysis of cellulose and cellulosic bio-waste using a microwave reactor system. *Transactions IChemE Part B*, 85, 446–449.
- Peng, H., Li, H., Luo, H., & Xu, (2013). A novel combined pretreatment of ball milling and microwave irradiation for enhancing enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose. *Bioresource Technology*, 130, 81–87.
- Peralta, E., & Roa, G. (2014). Hydroxyl radicals quantification by UV spectrophotometry. *Electrochimica Acta*, 129, 137–141.
- Pornsunthornatwee, O., Katepetch, C., Vanichvattanadecha, C., Saito, N., & Rujiravanit, R. (2014). Depolymerization of chitosan-metal complexes via a solution plasma technique. *Carbohydrate Polymers*, 102, 504–512.
- Potocký, Š., Saito, N., & Takai, O. (2009). Needle electrode erosion in water plasma discharge. *Thin Solid Films*, 518, 918–923.
- Prasertsung, I., Damrongsakkul, S., Terashima, C., Saito, N., & Takai, O. (2012). Preparation of low molecular weight chitosan using solution plasma system. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2745–2749.
- Prasertsung, I., Damrongsakkul, S., & Saito, N. (2013). Degradation of β -chitosan by solution plasma process. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2089–2093.
- Sarkar, N., Ghosh, S. K., Bannerjee, S., & Aikat, K. (2012). Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy*, 37, 19–27.
- Shuai, L., & Pan, X. (2012). Hydrolysis of cellulose by cellulase-mimetic solid catalyst. *Energy & Environmental Science*, 5, 1028–1032.
- Taherzadeh, & Karimi. (2007). Bioethanol review. *BioResources*, 2, 472–499.
- Takai, O. (2011). Solution plasma processing (SPP). *Pure Apply Chemistry*, 80, 2003–2011.
- Tantiaplapol, T., Singsawata, Y., Narongsila, N., Damrongsakkul, S., Saito, N., & Prasertsung, I. (2015). Influences of solution plasma conditions on degradation rate and properties of chitosan. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 32, 116–120.
- Tong, D. S., Xia, X., Luo, X. P., Wu, L. M., Lin, C. X., Yu, W. H., et al. (2013). Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts. *Applied Clay Science*, 74, 147–153.
- Uihlein, & Schbek. (2009). Environmental impacts of a lignocellulosic feedstock biorefinery system: An assessment. *Biomass and Bioenergy*, 33, 793–802.
- Wang, Z. X., Li, G., Yang, F., Chen, Y. L., & Gao, P. (2011). Electro-Fenton degradation of cellulose using graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1807–1813.
- Wyman, C. E., Dale, B. E., Elander, R. T., Holtzapfel, M., Ladisch, M. R., & Lee, Y. Y. (2005). Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover. *Bioresource Technology*, 96, 2026–2032.
- Xiong, Y., Zhang, Z., Wang, X., Liu, B., & Lin, J. (2014). Hydrolysis of cellulose in ionic liquids catalyzed by a magnetically-recoverable solid acid catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 235, 349–355.
- Yang, M., Zhang, A., Liu, B., Li, W., & Xing, J. (2011). Improvement of cellulose conversion caused by the protection of Tween-80 on the adsorbed cellulase. *Biochemical Engineering Journal*, 56, 125–129.
- Zhang, Z., Liu, B., & Zhao, Z. (2012). Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in organic electrolyte solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 573–577.



Conversion of Cellulose to Reducing Sugar by Solution Plasma Process (SPP)

P. Chutinate¹, I. Prasertsung^{2,3}, N. Saito⁴, S. Damrongsakkul^{1,2*}

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

² Plasma Technology and Nuclear Fusion Research Unit, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

³ Chemical Engineering Program, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand.

⁴ Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.

*Corresponding author: E-mail: siriporn.d@chula.ac.th

ABSTRACT

In the present study, the solution plasma process is used to treat cellulose colloids in order to prepare reducing sugar. The treatment time was varied from 0 to 300 minutes. Various types of electrodes including tungsten (W), copper (Cu) and iron (Fe) were used. The reducing sugar was characterized by dinitrosalicylic acid (DNS) method and the %yield of total reducing sugar (TRS) was then calculated. The crystal structure of plasma-treated cellulose was measured by X-ray diffractometer (XRD). The results showed that %yield of TRS was greatly enhanced by solution plasma treatment using Fe electrode and sulfuric acid as solvent. XRD result showed that the crystal structure of cellulose was destroyed during plasma treatment. Solution plasma treatment of cellulose using Fe electrode and sulfuric acid as solvent provided the highest %TRS.

Introduction

Cellulose is one of the most abundant and renewable biopolymers in nature. It is a polysaccharide consisting of a linear chain of several hundred to many thousands of $\beta(1\rightarrow4)$ linked D-glucose units. Cellulose can be degraded into reducing sugar, predominantly glucose. The reducing sugar can be further fermented into ethanol. Therefore, degradation of cellulose to reducing sugar has received a lot of research interest and considered a promising starting material for the production of ethanol¹.

Hydrolysis of cellulose to reducing sugar is a challenge. Several methods, including chemical treatment and enzymatic treatment have been suggested to prepare reducing sugar². Chemical treatment using acid is an easy process. Acid hydrolysis can be done by dilute acid and concentrated acid. Dilute acid hydrolysis of cellulose requires high temperature and long reaction time. The use of concentrated acid permits lower temperature and shorter reaction time but then more glucose degradation takes

place. The main drawback of acid hydrolysis is chemical waste and contamination. For enzymatic treatment, high percentage of reducing sugar is obtained. It is an effective way to achieve the specific cleavage to reducing sugar. However, this process is very complicated and inconvenient for large-scale production, since it requires multi-steps, particularly pretreatment, enzyme preparation and product purification. Moreover, high cost of enzyme is the main problem.

Solution plasma is a liquid-phase plasma which has been widely utilized in nanomaterial synthesis, surface modification, water treatment, sterilization, and decomposition of organic compound. This system is able to produce highly active species especially hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$), which could induce the degradation process of organic compound³. It is therefore of our interest to apply solution plasma to treat cellulose in order to investigate the effects of solution plasma on the preparation of reducing sugar. The investigated parameters are treatment time, type of solvents, and type of electrodes. The plasma-treated cellulose was characterized including total reducing sugar by DNS method, and crystal structure by XRD.

Experimental

Solution plasma experiment

One gram of cellulose powder (particle size 150 microns) was suspended in 100 ml of different types of solvent including distilled water, 0.04 M sulfuric acid, and 0.04 M phosphoric acid to obtain cellulose colloid and placed in a glass reactor. The setup of solution plasma system, modified from our previous work³, was shown in Fig. 1. The pulsed electric discharge was generated at the needle electrodes in the glass reactor. The needle electrodes of 1 mm. in diameter were fixed by silicone and covered by insulator (mullite) tube. The distance between electrodes was set at 0.2 mm. The high frequency bipolar pulsed DC



power supply was connected to the needle electrodes. The solution plasma is produced at the fixed voltage, frequency and pulse width of 1.6 kV, 15 kHz, and 2 μs, respectively. Various types of electrodes including tungsten (W), copper (Cu), and iron (Fe) were used. The treatment time was varied from 0 to 300 minutes. The uniformity of cellulose colloid to contact with the plasma was controlled using magnetic stirring. After hydrolysis, the liquid fraction (hydrolysate) is separated from the solid by filtration and analyzed by DNS method. The solid products are washed with water, filtered, dried and kept for further analysis by XRD.

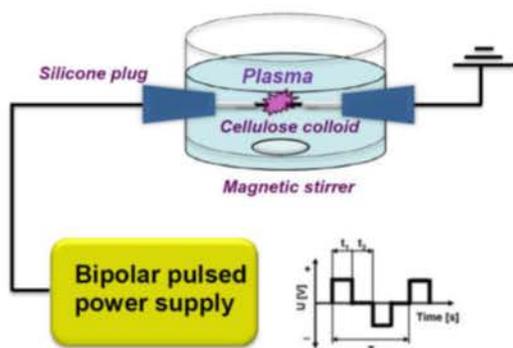


Fig. 1 Schematic diagram of solution plasma process

Characterization of plasma-treated cellulose

The total reducing sugar (TRS) of the liquid fraction was analyzed by dinitrosalicylic acid method (DNS)⁴. In brief, a mixture of 0.5 ml of DNS reagent and 0.5 ml of sample was heated in a boiling water bath and then cooled to room temperature. The absorbance of the final solution was measured at 540 nm using a UV-vis spectrophotometer. The standard curve was performed using glucose as standard reagent. The %total reducing sugar was calculated as follow:

$$\%TRS = \left(\frac{\text{amount of reducing sugar}}{\text{amount of cellulose}} \right) \times 100 \quad (1)$$

The crystal structure of cellulose both before and after hydrolysis, was characterized by X-ray diffractometer (Shimadzu Lab XRD-6000, Japan). XRD patterns of the plasma-treated and untreated cellulose powder were measured with a CuKα target at 40 kV and 50 mA. The relative intensity was recorded in the scattering range (2θ) of 10-40°.

Results and Discussion

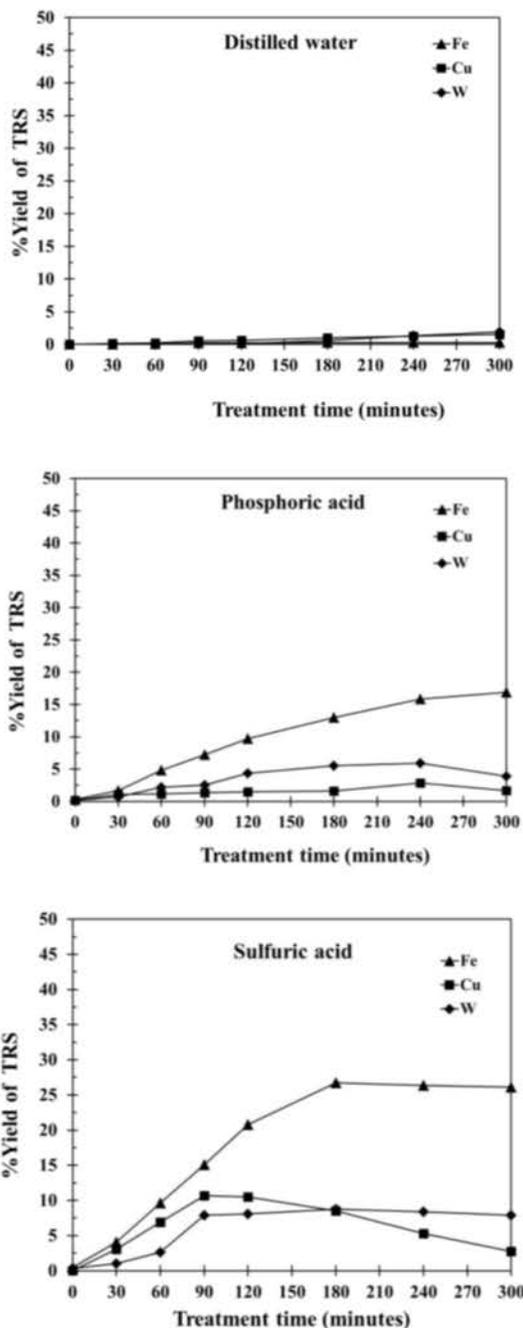


Fig. 2 %Yield of total reducing sugar of plasma-treated cellulose as a function of treatment time, types of solvent, and types of electrodes.

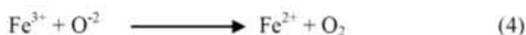
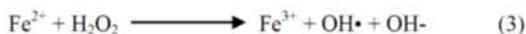


The effects of plasma treatment time, types of solvent, and types of electrodes on the %yield of TRS were shown in Fig.2. The results showed that the %yield of TRS was increased with increasing plasma treatment time when the phosphoric and sulfuric acids were used as solvent. The results suggested that cellulose was degraded to reducing sugar during plasma treatment. This can be caused by free radical such as hydroxyl generated by plasma treatment. However, the %TRS of plasma-treated cellulose using sulfuric acid as solvent was higher than that of phosphoric acid. This was possibly because sulfuric acid disrupts the crystalline structure of cellulose by interfering with hydrogen bonds, breaking it down to oligosaccharides⁵. This could enhance the degradation of cellulose.

Considering the effects of types of electrodes, it was found that the %TRS of plasma-treated cellulose using sulfuric acid as solvent and Fe electrode was higher than those of Cu and W electrodes. During the first 180 minutes of treatment, the % TRS was sharply increased by 25%. After that it remains constant until the treatment time reached 300 minutes. This could attribute to the iron particle or ion, which was generated by the erosion of Fe electrode via electrolysis during plasma treatment. The particles or ions could be transformed into ferrous ion by oxidation at the electrode during solution plasma treatment as follows⁶:



As previously reported that the ferrous ion could enhance the Fenton reaction which decomposes H₂O₂ generated in the system during solution plasma treatment and provided high amounts of hydroxyl radicals as follows⁷:



Therefore, the decomposition of H₂O₂ by Fenton reaction may also be responsible for an improvement of cellulose hydrolysis⁸, resulting in high amount of reducing sugar products.

X-ray diffraction pattern of plasma-treated and untreated cellulose was showed in Fig. 3. The original cellulose displayed crystal structure with two characteristic peaks at 2θ equal to 15.1° and 22.5° which are referred to crystalline region of cellulose⁹. After plasma treatment using W and Cu electrodes for 300 minutes, the diffraction peak located at 15.1° and 21.4° showed less intensity compared to that of untreated sample. This suggested that the crystalline region of the cellulose sample was destroyed during plasma treatment. Interestingly, it was observed that after the cellulose was treated with plasma using Fe electrode, the intensity of both diffraction peaks was the lowest, compared to those of those of W and Cu electrodes. These results revealed that the solution plasma treatment of cellulose using Fe electrodes could disrupt the

crystalline structure of the cellulose sample more than those using W and Cu electrodes. This corresponded to the %TRS result of plasma-treated cellulose, as shown in Fig. 2. An increase in disruption of the crystal structure of cellulose could improve an accessibility of hydroxyl radicals generated by plasma treatment, which enhanced the degradation process, and finally resulted in an increased %TRS of plasma-treated cellulose product.

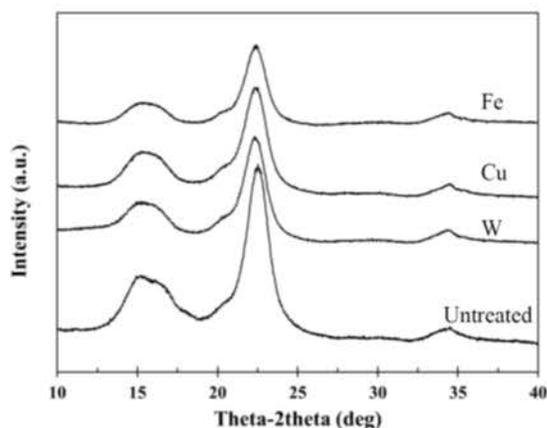


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of plasma-treated and untreated cellulose using Fe, Cu and W electrodes in sulfuric acid.

Conclusion

In this study, a solution plasma system was introduced to treat cellulose colloids in order to prepare reducing sugar. The %TRS was greatly affected by the types of electrodes and type of solvent used. The %TRS of plasma-treated cellulose was increased with increasing plasma treatment time, when both phosphoric acid and sulfuric acid were used as solvent. The plasma treatment of cellulose using Fe electrode and sulfuric acid as solvent strongly provided the highest production of reducing sugar. It was also suggested that solution plasma treatment of cellulose using Fe electrodes could increase the disruption of the crystal structure of cellulose.

Acknowledgments

The solution plasma apparatus supported from Department of Materials Engineering, Nagoya University is gratefully acknowledged. P.C. would like to thank the financial support from Plasma Technology and Nuclear Fusion Research Unit, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand and Thailand Research Fund (Contract TRG5880028).

References

- [1] J. Zhang et al., *Biotechnology Advances* 28 613–619 (2010)

The 5th TChE International Conference 2015
"Creating Green Society through Green Process Engineering"
Pattaya, Thailand, November 8-10, 2015



- [2] J. Ni et al., *Bioresource Technology* 137 106-110 (2013).
- [3] I. Prasertsung et al., *Carbohydrate Polymer* 87 2745-2749 (2011).
- [4] G. Miller, *Analytical Chemistry* (1959).
- [5] S. Yoon et al., *Energy* 77 19-24 (2014).
- [6] S Potocký et al., *Thin Solid Films* 518 (9) 18-23 (2009).
- [7] K.L.B. Chang et al., *Journal of Agricultural Food Chemistry* 49 4845-4851 (2001).
- [8] T. Tantiapapol et al., *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, in press (2015).
- [9] H. Zhao et al., *Carbohydrate Polymers* 68 235-241 (2007).