T-BIM-O-162-04

การปรับปรุงเซลลูโลสจากใบสับปะรดเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับโลหะไอออน

Modification of cellulose from pineapple leaves to use as metals adsorbent

อำพล ดาวเฉลิมวงศ์[1,2] และ อนุสรณ์ สืบสาย[1,2,*]

[1]*ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน กรุงเทพมหานคร 10900 ประเทศไทย*

[2] Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

*ติดต่อ E-mail: fengasn@ku.ac.th, เบอร์โทรศัพท์: 02-797-0999 #1252

บทคัดย่อ

ใบสับปะรดเป็นของเหลือทางการเกษตรที่มีส่วนประกอบของเซลลูโลสในปริมาณที่สูง จึงมีความน่าสนใจอย่างยิ่งในการนำมาพัฒนาหรือปรับปรุงสมบัติเพื่อเพิ่มมูลค่า ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงเซลลูโลสจากใบสับปะรดเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับโลหะไอออน โดยเริ่มจากการสกัดเซลลูโลสจากใบสับปะรดแห้งด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการฟอกขาวหรือการกำจัดลิกนิน ด้วยสารละลายไฮโปคลอไรท์และโซเดียมไฮโปคลอไรท์ ซึ่งพบว่าได้เซลลูโลสในปริมาณร้อยละ 14 ของน้ำหนักใบสับปะรดแห้ง หลังจากนั้นนำเซลลูโลสที่ได้มาทำการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน จากหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสไปเป็นหมู่ฟังก์ชันเอทิลีนไดเอมีนเตตระแอซิติกแอซิด (EDTA) เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับโลหะไอออน เมื่อนำเซลลูโลสที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันมาทดลองดูดซับตะกั่วไอออนในน้ำที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัม/ลิตร พบว่าเซลลูโลสสามารถดูดซับตะกั่วไอออนได้เพิ่มขึ้นถึง 5.4 เท่าเมื่อเทียบกับเซลลูโลสที่ไม่ได้มีการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งสามารถดูดซับตะกั่วไอออนได้ถึง 40.96 มิลลิกรัม/กรัม ภายในเวลา 90 นาที ซึ่งถือได้ว่ามีประสิทธิภาพสูงและนำไปใช้งานได้

คำสำคัญ: เซลลูโลส, ใบสับปะรด, ดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน, เอทิลีนไดเอมีนเตตระแอซิติกแอซิด, ตัวดูดซับโลหะไอออน

Abstract

Pineapple leave is an agricultural waste that contains a high composition of cellulose; it is, therefore, attractive to many researchers to modify this material to be value-added products. In this work, pineapple leave fibers (PALF) extracted from pineapple leave were modified with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and used as a metal adsorbent. First, the

PALF were extracted from dried pineapple leaves by using 10 % (w/v) of NaOH for 1 h and bleached with hypochlorite and sodium hypochlorite to eliminate residual lignin. The result showed that 14 % by weight of PALF was obtained from the dried pineapple leaves. Then, the hydroxyl group of PALF was modified with EDTA-dianhydride. The modified-PALF was then used for an adsorption of 100 ppm of lead (Pb) ion solution. The result showed that the modified-PALF can improve the adsorption efficiency, about 5.4 times compared to the PALF. The maximum efficiency was obtained at 40.96 milligrams of lead/gram of modified-PALF in 90 minutes, which can be considered for commercial use in wastewater treatment process.

Keywords: Cellulose, Pineapple leave fibers, Modified functional group, EDTA, Metal removal

บทนำ

จากข้อมูลน้ำเสียในประเทศไทยพบว่า น้ำเสียที่ปล่อยมาจากหลายๆ โรงงาน หรือแม้กระทั่งจากชุมชนและครัวเรือน มีสารพิษจำพวกโลหะหนักปะปนออกมาจำนวนมาก ซึ่งโลหะหนักเหล่านี้ ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต การกำจัดโลหะหนักโดยใช้ตัวดูดซับเป็นหนึ่งในวิธีที่ได้รับความนิยม และตัวดูดซับเหล่านี้ยังสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่โดยผ่านกระบวนการทำกลับมาใช้ซ้ำ (regeneration) ซึ่งจะสามารถลดต้นทุนในการบำบัดน้ำเสียลงได้อีกทางหนึ่ง เซลลูโลสจากใบสับปะรดเป็นของเหลือทิ้งทางการเกษตรที่สามารถนำมาพัฒนาเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับโลหะไอออนต่างๆ ได้ การนำเซลลูโลสดัดแปรจากใบสับปะรดมาใช้ จึงเป็นทางเลือกที่ดีหนึ่งทาง ส่งผลดีทั้งด้านสิ่งแวดล้อม ต้นทุนของโรงงาน และยังเป็นรายได้เสริมของเกษตรกรที่เพาะปลูกสับปะรดอีกด้วย งานวิจัยนี้ คณะผู้วิจัยได้พัฒนาเซลลูโลสจากใบสับปะรด เพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับสำหรับโลหะไอออนที่เจือปนอยู่ในน้ำที่ใช้เพื่อการอุปโภคและบริโภค หรือในน้ำเสีย เนื่องจากเซลลูโลสซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันหลักเป็นแอลกอฮอล์ (-OH) ที่มีความสามารถในการดูดซับโลหะไอออนได้ต่ำ การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่เอทิลีนไดเอมีนเตตระแอซิติกแอซิด (EDTA) สามารถเพิ่มความสามารถในการจับโลหะไอออนได้ดีกว่าเซลลูโลสที่ไม่ได้มีการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันโดยการใช้พันธะโควาเลนท์โคออดิเนทของ EDTA กับโลหะไอออน ดังนั้น ถ้ามีการวิจัยและพัฒนาอย่างจริงจังเพื่อให้เป็นกระบวนการต้นแบบ และผลิตให้เป็นวัสดุดูดซับโลหะไอออนในทางการค้า เป็นประโยชน์ต่อเกษตรกรชาวไร่สับปะรด กลุ่มโรงงานอุตสาหกรรมที่ต้องการเทคโนโลยีเพื่อการกำจัดโลหะไอออนออกจากน้ำ และ/หรือผู้นำไปใช้ประโยชน์ทั่วไป และส่งผลให้เศรษฐกิจของประเทศเข้มแข็งขึ้น และพึ่งพาเทคโนโลยีภายในประเทศมากขึ้นด้วย

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

1. การเตรียมเซลลูโลสจากใบสับปะรด

นำใบสับปะรดมาชั่งน้ำหนัก 50 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2,000 มิลลิลิตร เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 90-100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งระหว่างที่ต้มจะต้องมีการกวนตลอดโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า นำมากรองและล้างด้วยน้ำร้อนและน้ำกลั่นจนเป็นกลาง ใช้ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์วัดค่า pH จากนั้นนำมาฟอกขาวโดยแช่ใน 50% สารละลายไฮโปคลอไรท์โดยตั้งทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมากรองแล้วล้างด้วยน้ำร้อนและน้ำกลั่นจนเส้นใยสับปะรดมีความเป็นกลาง ใช้ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์วัดค่า pH นำเส้นใยสับปะรดไปฟอกต่อในสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรท์ 6 กรัม, กรดแอซิติก 2 มิลลิลิตร และน้ำ 640 มิลลิลิตร นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70-80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที กวนตลอดโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า เมื่อครบเวลาที่กำหนดแล้วนำมากรองและล้างด้วยน้ำร้อน และน้ำกลั่นจนเส้นใยสับปะรดมีความเป็นกลาง ใช้ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์วัดค่า pH จากนั้นนำมากรอง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2. วิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารแทรกในเซลลูโลส

ทำการหาสารแทรกที่ละลายในในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน เอทานอล น้ำร้อน ปริมาณลิกนิน ปริมาณเถ้า และปริมาณแอลฟาเซลลูโลส ตามมาตรฐาน TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) [1–5] และหาปริมาณโฮโลเซลลูโลส ตามวิธี Browning [6]

3. การเตรียมดัดแปรเซลลูโลสให้เป็นตัวดูดซับโลหะหนักโดยใช้หมู่ฟังก์ชัน EDTA

นำเซลลูโลสในขั้นตอนที่ 1. น้ำหนัก 0.65 กรัม มาทำการพรีทรีทเมนท์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 % โดยน้ำหนัก ปริมาณ 250 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง กวนตลอดเวลาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างด้วยเอทานอล 6 ครั้ง และเก็บในเอทานอล นำเซลลูโลสที่ผ่านการพรีทรีทเมนท์มาล้างด้วยไดเมทิลซัลฟอกไซด์ 20 มิลลิลิตร จำนวน 2 ครั้ง ก่อนจะนำเซลลูโลสมาใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร และเติมไดเมทิลซัลฟอกไซด์ 100 มิลลิลิตร ไพรีดีน 5 มิลลิลิตร และ เอทิลีนไดเอมีนเตตระแอซิติกแอซิดไดแอนไฮไดร์ด (EDTA-dianhydride) 3 กรัม ที่อณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจน จากนั้นนำเซลลูโลสที่ได้มาล้างด้วย น้ำกลั่น เอทานอล และแอซีโทน ก่อนนำไปอบที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [7]

4. การทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะไอออนของเซลลูโลส-EDTA

นำเซลลูโลสที่สังเคราะห์ได้มาหาปริมาณตะกั่วที่สามารถดูดซับได้ (มิลลิกรัม/กรัม) โดยทำการเตรียมสารละลายตะกั่วความเข้มข้น 100 (มิลลิกรัม/ลิตร) ใส่ในบีกเกอร์ 200 มิลลิตร 6 บีกเกอร์ แล้วชั่งเซลลูโลส และเซลลูโลสที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน หนัก 0.05, 0.075 และ 0.1 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ กวนตลอดเวลาเป็นเวลา 90 นาที จากนั้นกรองสารละลายที่เหลืออยู่ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic adsorption spectrometer (AAS)

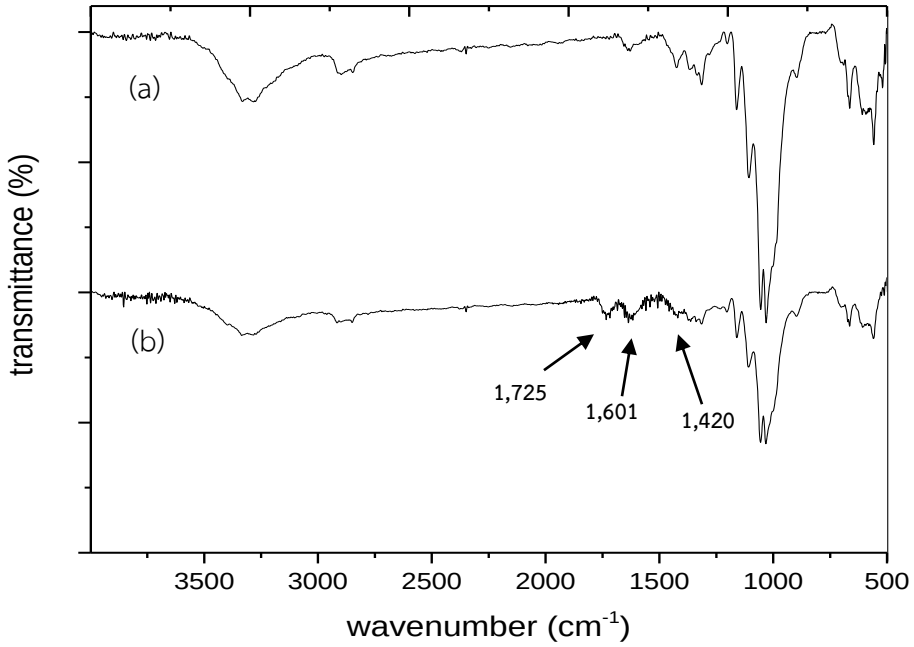
ผลการทดลอง

การวิเคราะห์องค์ประกอบของใบสับปะรดแห้ง

จากผลการทดลองการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของใบสับปะรดโดยวิธีมาตรฐาน TAPPI และ Browning พบว่าใบสับปะรดมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบทางเคมีหลักถึง 16.61 % โดยน้ำหนัก และมีเฮมิเซลลูโลสประมาณ 24.95 % โดยองค์ประกอบทางเคมีอื่นๆ ของใบสับปะรดนั้นประกอบไปด้วย สารแทรกที่ละลายในเอทานอลและเบนซีน 13.10 % สารแทรกที่ละลายในเอทานอล 7.23 % สารแทรกที่ละลายในน้ำร้อน 8.51 % ปริมาณลิกนิน 13.85 % เถ้า 8.98 % และอื่นๆ อีก 6.77 %

การสกัดเซลลูโลสจากใบสับปะรด

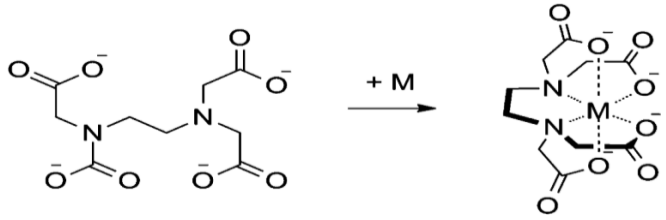
จากผลการทดลองการศึกษาการสกัดเซลลูโลสจากใบสับปะรด โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10% โดยน้าหนัก สารละลายไฮโปรคลอไรท์ความเข้มข้น 50% โดยปริมาตร และสารละลายโซเดียมไฮโปรคลอไรท์ พบว่าเซลลูโลสที่สกัดได้มีค่าผลได้ถึง 14% จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลสของใบสับปะรดด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) แสดงดังรูปที่ 1(a) พบว่าสเปกตรัมของเซลลูโลสจากใบสับปะรดจะแสดงพีกของหมู่ฟังก์ชันทั้งหมด 5 พีก โดยพีกที่ 1 มีค่าความถี่ในช่วง 3,400–3,200 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H Stretching) พีกที่ 2 มีค่าความถี่ในช่วง 2,900–2,850 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นของหมู่ไฮโดรคาร์บอน (C-H Stretching) พีกที่ 3 และ 4 มีค่าความถี่ในช่วง 1,300–1,000 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นของหมู่อีเทอร์ (C-O Stretching) [7]



รูปที่ 1 : FT-IR เสปคตรัมของ (a) เซลลูโลสเปรียบเทียบกับ (b) Cell-EDTA

การดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน EDTA

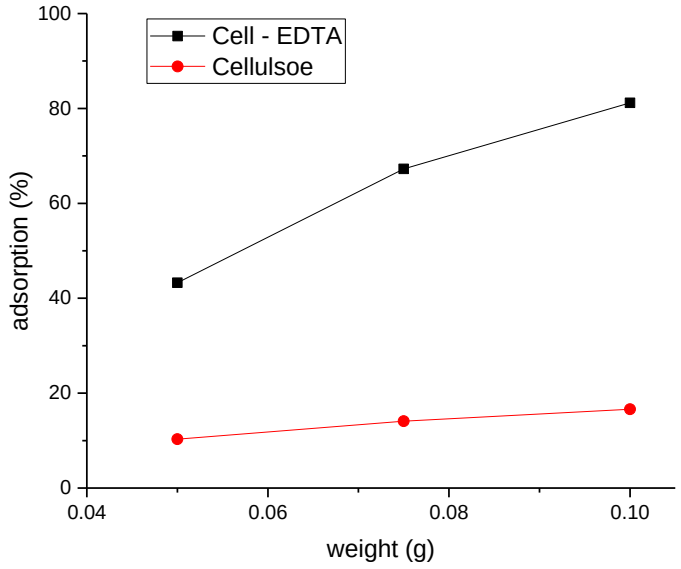
เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของเซลลูโลสนั้น มีความสามารถในการดูดซับโลหะไอออนต่ำ งานวิจัยนี้จึงทำการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันโดยใช้ EDTA ซึ่งสามารถดูดซับโลหะไอออนได้มากกว่าหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลโดยจะเกิดพันธะโควาเลนท์โคออดิเนทกับโลหะไอออน [7] ดังแสดงในรูปที่ 2 ในส่วนสเปคตรัม FTIR ของเซลลูโลสที่ทำการดัดแปรหมู่ EDTA (Cell-EDTA) แสดงในรูปที่ 1 (b) พบว่าเกิดพีกที่ปรากฏเพิ่มขึ้นมาที่ค่าความถี่ในช่วง 1,420, 1601, และ 1,725 cm^{-1} ซึ่งจะแสดงถึงการยืดของหมู่ O-C=O แบบไม่สมมาตร O=C-O แบบสมมาตร และหมู่คาร์บอนิล (C=O) ตามลำดับ ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันหลักของ EDTA สามารถยืนยันได้ว่าการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลสโดยใช้หมู่ EDTA นั้นสามารถทำได้สำเร็จ



รูปที่ 2 : แสดงการสร้างพันธะระหว่าง EDTA กับโลหะไอออน

การทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะไอออนของ Cell-EDTA

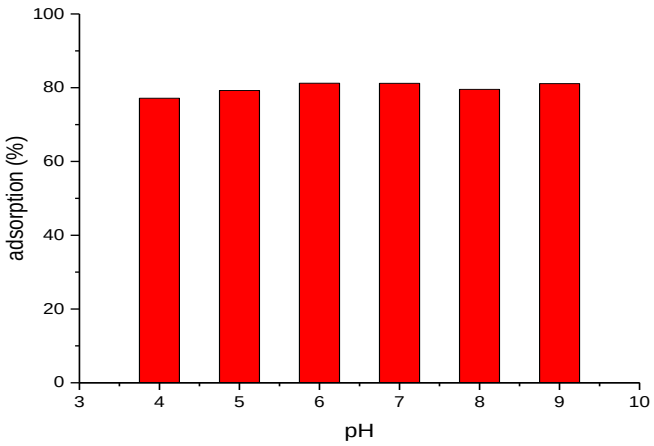
รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของเซลลูโลสและ Cell-EDTA 0.05, 0.075 และ 0.1 กรัม เทียบกับปริมาณตะกั่วที่ Cell-EDTA สามารถดูดซับได้ พบว่าเมื่อน้ำหนักของเซลลูโลสเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับตะกั่วจะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ซึ่งเซลลูโลสน้ำหนัก 0.05, 0.075 และ 0.1 กรัม สามารถดูดซับตะกั่วความเข้มข้น 100 ppm ปริมาณ 50 มิลลิลิตร ได้ 10.3, 14.1 และ 16.6 % ตามลำดับ ในขณะที่ Cell-EDTA สามารถดูดซับได้ 41.35, 69.52 และ 81.19 ตามลำดับ จากการคำนวณพบว่า Cell-EDTA นั้นสามารถดูดซับตะกั่วได้ประมาณ 40.96 มิลลิกรัม/กรัม ซึ่งเพิ่มขึ้นจากเซลลูโลสที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน ที่สามารถดูดซับตะกั่วได้เพียง 7.6 มิลลิกรัม/กรัม



รูปที่ 3 : กราฟแสดงความสัมพันธ์ระว่างน้ำหนักของ Cell-EDTA และ Cellulose เทียบกับปริมาณตะกั่วที่สามารถดูดซับได้

ผลกระทบของค่า pH ที่มีต่อประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะไอออนของ Cell-EDTA แสดงดังรูปที่ โดยทำการทดลองดูดซับโลหะตะกั่ว ณ pH 4-9 โดยทั่วไปที่ค่า pH ต่ำๆ (1-3) เซลลูโลสจะมีความสามารถในการดูดซับโลหะไอออนได้น้อย เนื่องจากมีปริมาณของโปรตอนที่ไปแข่งขันกับโลหะในการจับกับหมู่ EDTA จำนวนมาก ทำให้ Cell-EDTA สามารถจับกับโลหะไอออนได้น้อย และในช่วง pH 10 – 14 โลหะไอออนจะจับกับไฮดรอกไซด์แอนไอออน และตกตะกอนลงมาเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ประสิทธิภาพได้ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า Cell-EDTA มีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะตะกั่วความเข้มข้น 100 ppm ปริมาณ 50 มิลลิลิตร

ในช่วง pH 4-9 ได้ใกล้เคียงกันประมาณ 77-80 % ซึ่งหมายความว่า เซลลูโลสที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน EDTA สามารถใช้งานได้ในช่วง pH ที่กว้าง



รูปที่ 4 : ผลของ pH ต่อประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะไอออนของเซลลูโลส-EDTA

สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองการสกัดเซลลูโลสจากใบสับปะรด เราสามารถสกัดเซลลูโลสจากใบสับปะรดได้สูงถึงร้อยละ 14 โดยน้ำหนักของใบสับปะรดแห้ง และการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของเซลลูโลสให้เป็นหมู่ EDTA นั้นสามารถทำได้สำเร็จโดยยืนยันองค์ประกอบด้วยเครื่องมือ FT-IR ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะตะกั่วของ Cell-EDTA เพิ่มขึ้นมาจากเซลลูโลสที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันถึง 40.96 มิลลิกรัม/กรัม จากเซลลูโลสเดิมที่สามารถดูดซับโลหะตะกั่วได้เพียง 7.6 มิลลิกรัม/กรัม โดยสามารถใช้งานได้ในช่วง pH ที่กว้างตั้งแต่ 4-9

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) และสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (สวพ.มก.) สำหรับเงินทุนสนับสนุนการศึกษาและทุนสนับสนุนการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

[1] TAPPI T204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp

[2] TAPPI T264 cm-97. Preparation of wood for chemical analysis. 1997.

[3] TAPPI T207 cm-93. Water solubility of wood and pulp

[4] TAPPI T222 om-98. Acid insoluble lignin in wood and pulp. 1998.

[5] TAPPI T211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C

[6] Browning B.L. (1967). Methods of wood chemistry. *Interscience Publishers*, A division of John Wiley & Sons, New York

[7] Martin, d'H., Jordi, R. B., Guillaume, B., Christine, L., Erwan, L. G., Francois, X. F. Chemically Modified Cellulose Filter Paper for Heavy Metal Remediation in Water. *ACS Sustainable Chem. Eng*. 2017, 5, 1965−1973

[8] Jingying, Z., Eric, B. Complexometric titrations: new reagents and concepts to overcome old limitations. *Analyst*, 2016,141, 4252-4261